



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**VALORIZACIÓN DEL RESIDUO SÓLIDO RESULTANTE
DE PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE
BIOCARBURANTES DE SEGUNDA GENERACIÓN**

Autor:

Mulero Hernández, Paula

Tutor 1:

Coca Sanz, Mónica

Tutor 2:

López Linares, Juan Carlos

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

Valladolid, 8 de Julio de 2019

Resumen y Palabras clave

Este TFG plantea la valorización del residuo sólido agotado obtenido en el proceso de producción de biobutanol a partir de bagazo de cerveza. Incluye una parte experimental de obtención y caracterización del residuo y un estudio bibliográfico sobre alternativas de valorización de éste. Finalmente, se decide utilizarlo como materia prima para la obtención de energía, de forma que pueda satisfacer las necesidades del proceso de producción de biobutanol, en el marco de una biorrefinería.

En este sentido, se ha dimensionado una planta con una capacidad de tratamiento de 22867,4 t/año de residuo. Consta de un filtro prensa, un secadero rotatorio, una peletizadora y una caldera. La planta produce 1,83 MW y requiere de 79 m³/h de agua para transportar la energía en forma de calor. La evaluación económica indica que el coste de inversión de la planta es de 1,86 M€ con un tiempo de retorno aproximado de 5 años.

Palabras clave: residuos lignocelulósicos; biobutanol; valorización; lignina; combustión.

Abstract and keywords

This Final Degree Project outline the recovery of the spent solid waste obtained in the biobutanol production process from brewer's spent grain. It includes an experimental part where the solid waste is obtained and characterized, in addition, a bibliography study about the alternatives for the valorisation of the solid is carried out. Finally, it is decided to use it as a raw material for obtaining energy in order to satisfy the needs of the biobutanol production process within the framework of a biorefinery.

In this way, a plant has been dimensioned with a treatment capacity of 22867,4 t/year of the waste solid. It involves a filter press, a rotary dryer, a pelletizer and a boiler. The plant could produce 1,83 MW using 79 m³/h of water to transport the energy in the form of heat. The economic evaluation conclude that the investment cost of the plant is 1.86 M€ with a rough return time of 5 years.

Keywords: lignocellulosic waste; biobutanol; valorisation; lignin; combustion.

ÍNDICE

1. Introducción.....	9
1.1. Marco energético mundial.....	9
1.2. Residuos lignocelulósicos	10
1.2.1. Definición y propiedades	10
1.2.2. Composición	12
1.2.3. Valorización	18
1.3. Producción de butanol a partir de residuos lignocelulósicos	22
1.3.1. Biocombustibles y Butanol	22
1.3.2. Proceso de producción químico	25
1.3.3. Proceso de producción biológico.	25
1.4. Bagazo de cerveza.....	38
2. Objetivos	41
3. Caracterización del residuo sólido agotado.....	43
3.1. . Materiales y Métodos.	47
3.1.1. Procedimiento experimental: pretratamiento con microondas hidrotérmico	47
3.1.2. Procedimiento experimental: Pretratamiento con microondas catalizado por ácido diluido.	50
3.1.3. Métodos analíticos.....	51
3.2. Resultados experimentales.....	58
3.2.1. Caracterización del BSG sin pretratar.	59
3.2.2. Pretratamiento hidrotérmico asistido por microondas: caracterización del sólido agotado.....	60
3.2.3. Pretratamiento ácido asistido por microondas: caracterización del sólido agotado.....	61
3.2.4. Comparativa con otros tipos de biomasas:.....	62
4. Descripción de alternativas de valorización del residuo sólido agotado. 65	
4.1. Alternativa 1. Obtención de bioenergía:.....	66
4.1.1. Combustión.....	66

4.1.2.	Gasificación	69
4.1.3.	Pirólisis.....	70
4.2.	Alternativa 2. Obtención de Bioproductos.....	72
4.2.1.	Procesos biológicos para la degradación de la lignina con un sistema multienzimático.	73
4.2.2.	Procesos químicos para la despolimerización de la lignina	74
5.	Planta de aprovechamiento energético del residuo sólido agotado	79
5.1.	Descripción de los equipos	81
5.1.1.	Filtración del residuo sólido: FILTRO PRENSA.....	81
5.1.2.	Secado: SECADERO ROTATORIO	86
5.1.3.	Peletización: PELETIZADORA DE MATRIZ ANULAR.....	88
5.2.	Balances de materia.....	90
5.2.1.	Capacidad de producción de la planta	90
5.2.2.	Dimensionado de los equipos.....	92
5.2.3.	Caldera.....	101
5.2.4.	Diagrama de flujo y tablas del balance de materia del proceso de producción de energía.....	105
6.	BALANCE ECONÓMICO	107
7.	Conclusiones	115
8.	Bibliografía.....	117
9.	Anexos	127
9.1.	Anexo I: Datos Experimentales.....	127
9.2.	Anexo II: Cálculos y resultados para la caracterización del sólido agotado tras HE y pretratamiento hidrotérmico	129
9.2.1.	Contenido en humedad y cenizas.....	129
9.2.2.	Degradación de los patrones de azúcar y factores de corrección: 129	
9.2.3.	Corrección del contenido en azúcares simples	130
9.2.4.	Contenido en Lignina y Cenizas Ácido Insoluble (LAI) (CAI):.....	131
9.2.5.	Contenido en Lignina Ácido Soluble (LAS):.....	131
9.2.6.	Contenido en celulosa y lignina	131

9.3. Anexo III: Resultados Método Kjeldahl y contenido de Nitrógeno y proteínas de las muestras	132
9.4. Anexo IV: Recuperaciones gravimétricas	133
9.4.1. Sólido agotado tras la HE y pretratamiento hidrotérmico	134
9.4.2. Sólido agotado tras HE y pretratamiento ácido	135
9.5. Anexo V: Diagrama de flujo y tablas de corrientes.....	135

1. Introducción

1.1. Marco energético mundial

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA) en el último año se ha registrado un aumento del 2,3% en el consumo global de energía. Este crecimiento es impulsado por una economía global robusta expandida a un ritmo más alto que el promedio de años anteriores, así como una mayor demanda energética debida a las condiciones climatológicas del planeta. [1]

Como consecuencia del mayor consumo de energía en 2018, la demanda de combustibles aumentó considerablemente, correspondiendo un 70% a los combustibles fósiles, de los cuales el más significativo es el gas natural (45%). Dichos combustibles se transforman en energía provocando emisiones de gases efecto invernadero y son uno de los principales motivos del aumento de la temperatura global. Las emisiones de CO₂ alcanzaron un máximo histórico de 33,1 Gt, es decir, experimentaron un aumento del 1,7%. El 30% de las mismas se debe al carbón, que aumentó su consumo un 0,7% siendo la mayor fuente de aumento de temperatura global. [1, 2]

El calentamiento global es posiblemente el efecto colateral más dramático conocido por la utilización de combustibles fósiles y, como consecuencia, la temperatura media global aumentará más de 3°C este siglo si las emisiones siguen aumentando al ritmo actual. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) de la ONU ha advertido del peligro creciente que representa esta amenaza y ha destacado la urgencia de encontrar soluciones debido a que el mundo ya está sufriendo los efectos del cambio climático con el aumento del nivel del mar, el deshielo de los glaciares y otros fenómenos. [3]

Con la creciente demanda de energía y los problemas ambientales emergentes, se busca reducir las emisiones para minimizar la contaminación atmosférica y los daños causados por el calentamiento global. Por ello, se promueve el uso y el acceso de la población a energías limpias, renovables y sostenibles. El consumo de energías renovables aumentó un 4% en 2018, cubriendo casi el 45% de la gran expansión de generación eléctrica. Dichas fuentes de energía representan actualmente más del 25% de la producción mundial de energía. [1, 3]

En este marco de incremento dramático de inestabilidad energética mundial, se ve favorecida la búsqueda de nuevas fuentes de energías renovables para mejorar la eficiencia energética. La biomasa lignocelulósica es una opción viable, una de las alternativas más prometedoras y con mayor potencial para

lograr un futuro con una sociedad sostenible, independencia energética y menor generación de emisiones de gases con efecto invernadero. [1]

Actualmente existen muchas empresas centradas en la investigación para lograr la eficiencia energética, desarrollando y promoviendo procesos para el desarrollo de un futuro sostenible (como la producción de biocombustibles), por ejemplo Genecor (www.genecor.com), que es una empresa de ingeniería especializada en eficiencia energética, o también Abengoa Bioenergía (<http://www.abengoa.es/>) que es compañía internacional que aplica soluciones tecnológicas innovadoras para el desarrollo sostenible en los sectores de infraestructuras, energía y agua.

1.2. Residuos lignocelulósicos

1.2.1. Definición y propiedades

Los residuos lignocelulósicos son un tipo de biomasa residual, entendiendo biomasa como toda aquella materia orgánica de procedencia vegetal o animal, que ha tenido su origen inmediato a través de un proceso biológico, es decir, todo material biológico derivado de los organismos vivos, así como de sus residuos. [2] En el contexto energético, la biomasa es un tipo de recurso de alta calidad, versátil, sostenible y renovable que puede sustituir a los combustibles tradicionales en transporte, electricidad y producción de calor. Esta sustitución implica una reducción sustancial de las emisiones de gases de efecto invernadero. De hecho, algunos cultivos de biomasa se dedican exclusivamente a la producción de energía. [4, 5] Se puede clasificar atendiendo a su origen en:

- Biomasa natural: aquella producida en ecosistemas naturales. [4, 5, 6]
- Biomasa residual: aquella que se ha producido en los sectores agrícola, ganadero, forestal, industrial o derivado de otras actividades humanas. Se consideran un tipo de residuos porque carecen de valor económico en el contexto en el que se generan y la mayoría no puede utilizarse para la alimentación. [4, 5, 6]

Dentro de esta clasificación, los residuos lignocelulósicos pertenecen a biomasa residual y están formados por 3 componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina [7, 8] además de otros componentes como extractivos, cenizas y pectinas. [9, 10] Son abundantes y baratos y engloban residuos agrícolas, forestales, industriales, de la actividad agroalimentaria, celulósicos, gran parte de la fracción orgánica de los residuos municipales y una gran parte del material vegetal presente en la naturaleza ya que las paredes celulares vegetales son lignocelulósicas. [5]

Las paredes celulares vegetales, como se observa en la Figura 1, están constituidas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Su composición en peso seco es 20 -50% de celulosa en forma de fibrillas, 15-35% de hemicelulosa, 10-30% de lignina, 3-10% de proteínas, 1,5% de lípidos, 10,5% de cenizas. [2, 5] La pared celular es de vital importancia en las plantas ya que las protege ante la presencia de posibles patógenos y aporta la rigidez y resistencia necesaria para sostener su propia estructura. [5, 11] La resistencia será mayor cuanto mayor sea la densidad de empaquetamiento de la celulosa [9, 12]

En cuanto a su estructura, la Figura 1 muestra que la pared celular está perfectamente organizada en varias capas que se van depositando a medida que madura la célula. Dichas capas se denominan pared primaria, pared secundaria y lámina media. [5, 11]

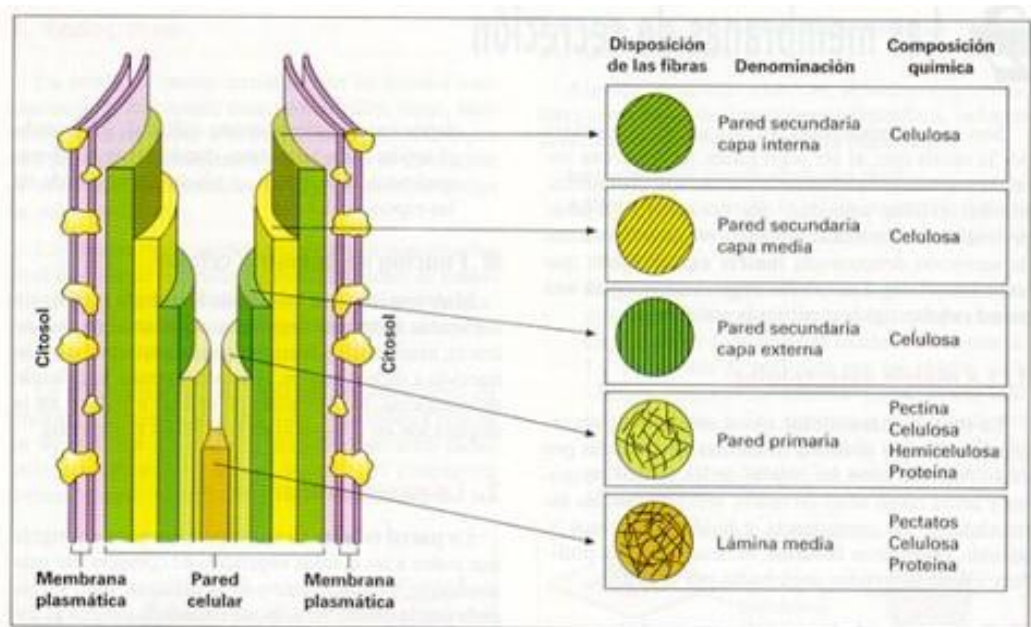


Figura 1- Estructura y composición de la pared vegetal. [11]

La biomasa lignocelulósica tiene un carácter renovable, gran abundancia, está disponible a un precio bajo e implica un ciclo cerrado para las emisiones de CO₂. Gracias a sus propiedades, es un recurso de energía que puede reemplazar a los combustibles fósiles ya que, sometiéndola a determinados procesos, se pueden utilizar como materia prima para producir biocombustibles. [5]

A pesar de su enorme potencial como recurso energético renovable, aún no se utiliza tan ampliamente como podría debido a que posee algunas propiedades que actúan como limitaciones inherentes y barreras en su uso, tal y como se explica a continuación: [4, 5, 6, 13]

- Tiene mayor contenido en oxígeno que el carbón, así como menor poder calorífico y menor densidad energética que los combustibles fósiles. [4]
- Algunos residuos lignocelulósicos tienen elevado contenido en humedad (45-60%) que actúa como obstáculo en el transporte y la conversión termoquímica, aunque es beneficioso para los métodos de conversión biológica. [4, 5]
- Es biodegradable, es decir, tiene mayor tendencia a sufrir descomposición natural y más teniendo en cuenta su elevada humedad. [4, 13]
- Baja densidad aparente que dificulta su almacenamiento, transporte y manejo. [6, 13]
- Naturaleza heterogénea que hace que existan numerosas combinaciones y procesos de conversión para la obtención de energía. También son de naturaleza fibrosa, lo que aumenta las dificultades para pulverizarla en un polvo fino. [4, 6]
- Propiedades físicas no uniformes y presencia de impurezas. [4]
- Naturaleza higroscópica o carácter hidrofílico, es decir, que absorbe la humedad de la atmósfera circundante. [5, 13]

1.2.2. Composición

Los residuos lignocelulósicos tienen 3 componentes fundamentales: dos polisacáridos que contienen carbohidratos de elevado peso molecular formados por polímeros de azúcares de 5 o 6 átomos de carbono que son la **celulosa** y la **hemicelulosa** y un polímero tridimensional o macromolécula fenólica denominada **lignina**. [8] No obstante, la composición química exacta y sus proporciones dependen del tipo de residuo. [7] Otros componentes presentes en menor proporción son la pectina, los extractivos y las cenizas. [9, 10]

1.2.2.1.1. Celulosa

Fue en 1838 cuando Anselme Payen descubrió la celulosa sometiendo varios tejidos de plantas a tratamientos con ácidos y amoníaco. Posteriormente, logró extraer la celulosa con agua, alcohol y éter, y determinó su forma molecular $C_6H_{10}O_5$ mediante análisis elemental. La estructura de la celulosa como se conoce actualmente fue introducida por Staudinger en 1922. [14] Hoy en día se sabe que la celulosa es el biopolímero orgánico más abundante en la naturaleza y tiene un elevado potencial porque se considera una fuente casi inagotable de materia prima para la demanda de productos sostenibles. [15]

La Figura 2 muestra que la celulosa es un homopolímero lineal formado por monómeros de D-glucosa unidos con enlaces glicosídicos β -1,4'. Su unidad estructural es la celobiosa (disacárido de D-glucosa). Es el componente principal de la madera y de las paredes celulares vegetales, aunque también está presente en las paredes celulares de las algas, cianobacterias, hongos y bacterias [2, 9]. Tiene una masa molar muy elevada y alto grado de polimerización de entre 200 y hasta 15000, dependiendo su origen. [9, 16, 17]

Es un polisacárido que se caracteriza por su biocompatibilidad y quiralidad para inmovilizar proteínas y anticuerpos, para separar moléculas enantioméricas así como para formar materiales compuestos de celulosa con polímeros y biopolímeros sintéticos. [15] Es altamente polar puesto que puede formar puentes de hidrógeno con sus grupos hidroxilo (-OH) por lo que tiene una estructura empaquetada muy estable y resistente tanto a la tracción mecánica como al ataque químico. [5] La cristalinidad de la celulosa depende de la cantidad de puentes de hidrógeno presentes en la estructura y cuanto más cristalina sea, mayor será su densidad. [9, 12]

El enlace β -1-4' glicosídico, también representado en la Figura 2, se forma por la unión con puentes de hidrógeno entre el grupo -OH del carbono anomérico (número 1) de una unidad de β -D-glucopiranososa, y el grupo -OH del carbono número 4 de otra β -D-glucopiranososa, es decir, entre los grupos hidroxilo de las moléculas adyacentes de los anillos de glucosa en posición ecuatorial. [2, 9] Es un enlace fuerte, bastante rígido y muy estable. [18, 19] Este enlace hace que las unidades de glucosa de la cadena celulósica no sean químicamente iguales porque uno de los extremos de la cadena tendrá el carbono anomérico con un grupo aldehído y carácter reductor mientras que el carbono anomérico del otro extremo de la cadena está implicado en el enlace y no es reductor. [2, 17]

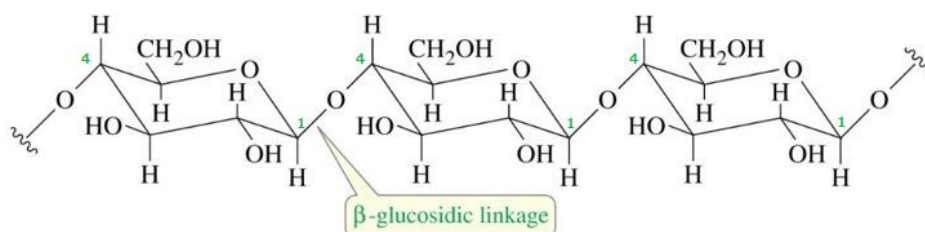


Figura 2-Representación celulosa y enlace β -1-4' glicosídico. [19]

La forma más estable de la celulosa es la que se representa en la Figura 2, la configuración de silla con los enlaces β -1,4-glicosídicos en posición ecuatorial y los hidrógenos en posición axial. Así, los grupos -OH salen lateralmente permitiendo a la celulosa formar fuertes uniones entre sí por puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares y formar agregaciones fibrilares que reciben el nombre de fibrillas elementales o micelas. [17]

Las fibrillas elementales están formadas por entre 40 y 100 cadenas de celulosa. En ellas se presentan regiones de estructura ordenada denominadas cristalinas donde hay gran resistencia, y otras regiones en las que la estructura es menos ordenada y habrá más elasticidad que reciben el nombre de amorfas. La presencia de estas últimas hace que la celulosa tenga mayor reactividad. [2, 8, 10]

Las fibrillas elementales, a su vez, se pueden unir entre sí por puentes de hidrógeno dando lugar a las microfibrillas que se encuentran en las paredes celulares vegetales y que se orientan de distinta forma según las capas. Dicha estructura presenta los átomos de hidrógeno en la superficie dotándole la propiedad de hidrofobia, además de tener como resultado una estructura empaquetada altamente resistente. [2, 17] Los extremos reductores de las moléculas de celulosa están orientados hacia el mismo extremo dentro de la microfibrilla lo cual significa que presentan la misma polaridad [20]. La estructura de las microfibrillas se muestra en la Figura 3, donde se ve que está formada por fibrillas elementales que a su vez son cadenas de celulosa. [17]

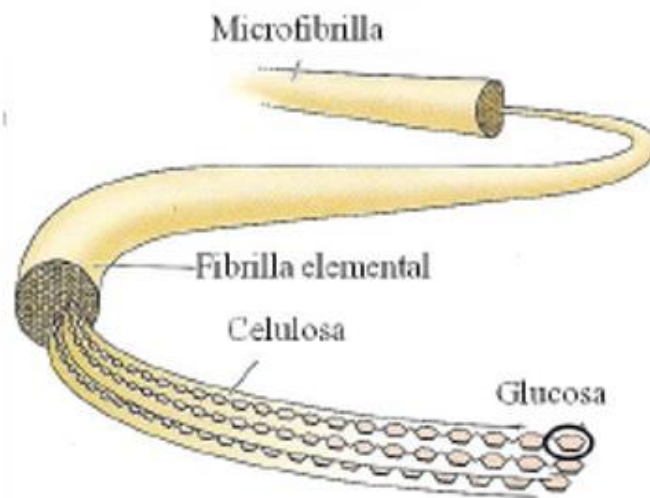


Figura 3-Estructura de una microfibrilla. [17]

1.2.2.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es un heteropolisacárido ramificado formado por unidades de monosacáridos y es el segundo biopolímero más abundante de la naturaleza. Tiene una estructura compleja y amorfa que se compone de cadenas principales que pueden ser o bien de un único azúcar (homopolímero) o bien de dos o más azúcares (heteropolímero). Estas cadenas son ramificadas con oligosacáridos, cadenas más cortas que suelen ser de un único azúcar y fácilmente hidrolizables. [2, 9, 10, 16]

Los monosacáridos que forman dichas cadenas son hexosas como la glucosa, manosa y galactosa, pentosas como la xilosa y arabinosa, y algunos ácidos urónicos (por ejemplo, el ácido glucurónico). Todos ellos se muestran en la Figura 4 y pueden estar presentes tanto en la cadena principal como en las ramificaciones. Los azúcares son ramificados y unidos entre sí con enlaces glicosídicos β -1,4' en posición ecuatorial como se puede observar en la Figura 5 (aunque algunos enlaces pueden ser β -1,3'). Tanto las unidades constituyentes como la estructura y el contenido total de la hemicelulosa varían entre los tipos de especies, dentro de la misma especie e incluso según el tejido anatómico y fisiológico del organismo vegetal. [2, 10]

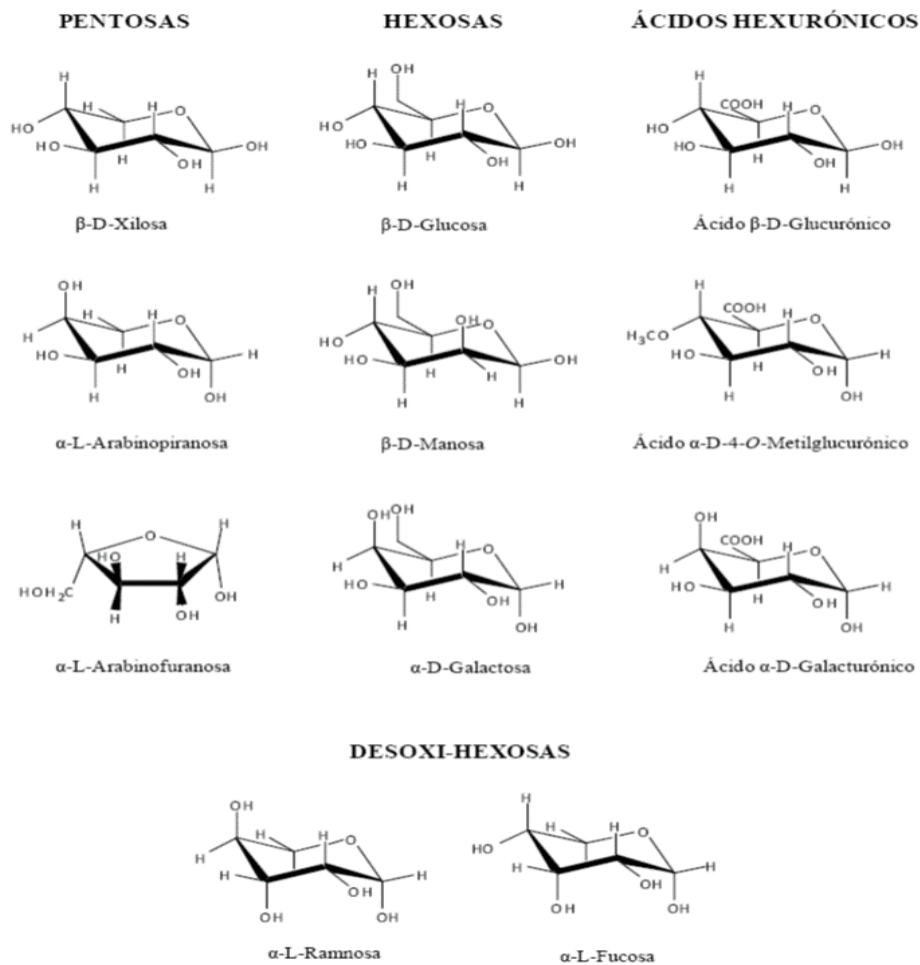


Figura 4-Posibles monómeros presentes en la hemicelulosa. [2, 10]

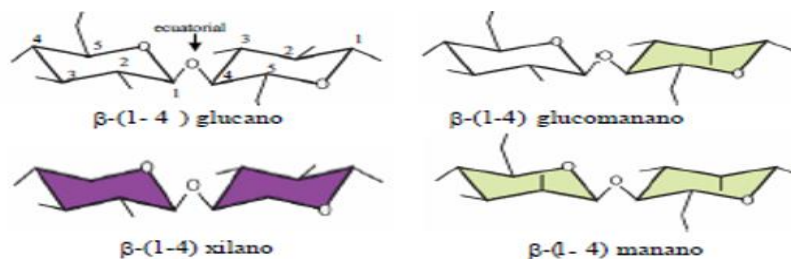


Figura 5-Uniones con glicosídicos β -1,4' entre monómeros en la hemicelulosa. [10]

Una clasificación posible en función del monómero predominante en la cadena principal sería en xilanos, mananos glucanos, galactanos, glucomananos y xiloglucanos. Por ejemplo, el componente hemicelulósico principal de algunos materiales vegetales como maderas duras son los xilanos y en maderas suaves el glucomanano. [9, 10, 16, 17]

La hemicelulosa tiene carácter polar ya que puede establecer puentes de hidrógeno, además tiene alta capacidad de enlace y un comportamiento viscoelástico. [10] Son susceptibles de hincharse y dispersarse fácilmente en agua. [21] En comparación con la celulosa, tiene menor peso molecular, es más soluble y más susceptible de hidrólisis química por su estructura ramificada sin regiones cristalinas y tiene menor grado de polimerización (entre 70 y 200) también debido a su estructura amorfa y aleatoria. [20, 22] Sus puentes de hidrógeno son menos eficaces que los de la celulosa, haciendo que sean polisacáridos más accesibles al ataque de reactivos químicos. [17]

En los compuestos lignocelulósicos, la hemicelulosa y la celulosa se encuentran unidas mediante fuertes interacciones por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Esta asociación permitirá que las cadenas ramificadas de hemicelulosa cubran y unan las microfibrillas de celulosa para formar una red tridimensional junto con la lignina. Además, la hemicelulosa interacciona con la celulosa y la lignina, haciendo de enlace entre ambas y proporcionando rigidez a la red. [2, 8, 9, 10, 20]

1.2.2.3. *Lignina*

Es un heteropolímero amorfo que constituye alrededor del 18-33% de la biomasa y el 20-30% de los tejidos vegetales, donde se encuentra formando una matriz junto con la hemicelulosa y otros compuestos unidos por enlaces covalentes alrededor de las microfibras de celulosa. Es el tercer biopolímero más abundante y tiene una estructura macromolecular, tridimensional, ramificada y amorfa. [9, 10]

Se trata de un componente hidrófobo, favoreciendo así la impermeabilidad, que resulta de vital importancia en el organismo vegetal debido a que participa en el transporte de agua, nutrientes y metabolitos además de ser parte del sistema de defensa de la planta frente a patógenos, ataques e infecciones microbianos y factores ambientales. Protege los polisacáridos de la pared celular frente a la despolimerización y dan al organismo vegetal soporte estructural, impermeabilidad y resistencia a la oxidación. [2, 8, 9, 10, 16, 23]

Cada molécula de lignina tiene una estructura alquilfenólica de base biológica altamente ramificada. Su composición química es bastante compleja y depende del material al que pertenezca y de otros muchos factores, pero consiste principalmente en 3 unidades monoméricas de fenilpropano (monolignoles) que se repiten, de una manera indefinida, a lo largo de la estructura de la lignina. Estas unidades son p-hidroxifenilo (H), guayacil (G) y siringilo (S) y se muestran en la Figura 6, donde se puede ver que la principal diferencia entre unas y otras son las diferentes metoxilaciones del anillo aromático: la unidad H no tiene metoxilación, la unidad G tiene un grupo metoxilo en la posición 3 y la unidad S tiene dos grupos metoxilo en las posiciones 3 y 5 del grupo fenólico. Se unen entre sí con enlaces éter (C-O-C) y enlaces carbono-carbono (C-C) de forma desordenada, formando una estructura como la que presenta la lignina en la madera, mostrada en la Figura 7. [2, 9, 10, 16]



Figura 6-Unidades estructurales de la lignina. [9]

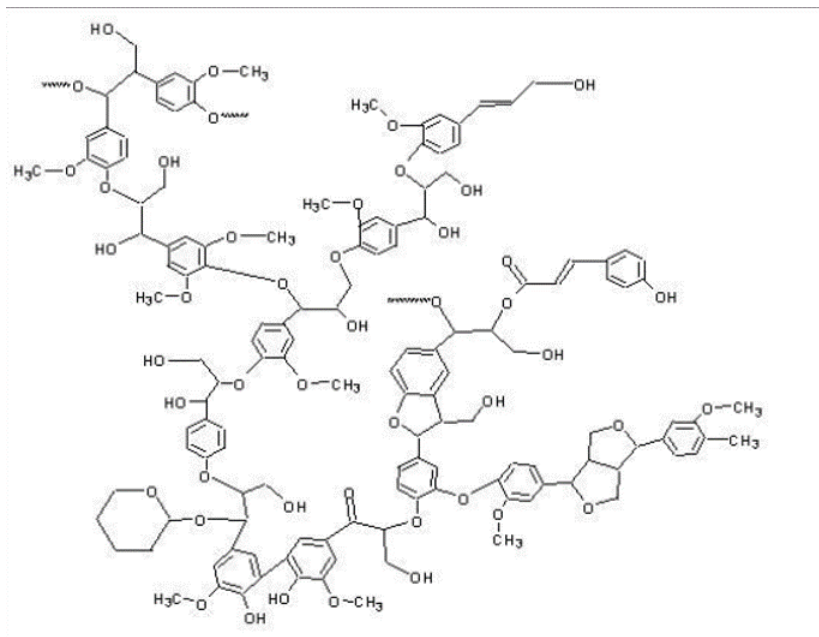


Figura 7-Estructura general de la lignina en la madera. [23]

La lignina tiene elevado peso molecular, es ópticamente inactiva y difícil de degradar. A pesar de ser insoluble en agua y en ácido, sí que es soluble en medio básico concentrado y en solventes orgánicos. [10, 16] Posee propiedades aglutinantes que dan la consistencia fibrosa a las maderas, realizando la función mecánica de sostén. [20]

Se distingue entre lignina de gimnosperma (predominio de unidades G), angiosperma (predominio de unidades G y S) y herbáceas (G, S y H). Las proporciones de las unidades repetitivas son muy variables dentro de cada tipo de lignina. [10]

Tiene la capacidad de descomponerse térmicamente en un amplio rango de temperaturas, debido a la presencia de grupos funcionales con oxígeno en su estructura y varios de ellos tienen diferentes estabilidades térmicas. No obstante, la lignina es térmicamente estable en un amplio rango de temperatura, desde 100 ° C hasta 900 ° C. [5]

1.2.3. Valorización

La gran variabilidad de los residuos lignocelulósicos permite que tengan múltiples aplicaciones como materias primas en los procesos de producción de bioproductos (compuestos orgánicos y sustancias químicas) de alto valor añadido, en la obtención de energía por combustión del residuo rico en lignina y en la producción de biocombustibles. [6, 8, 9]

Biocombustible es un término que se usa habitualmente para referirse a aquellos combustibles obtenidos a partir de materia orgánica (biomasa). Su principal función es ser una alternativa de los combustibles fósiles sin alterar en exceso los recursos naturales del medio y reduciendo la contaminación atmosférica, ya que, al utilizar como materia prima biomasa, el ciclo de CO₂ será cerrado. [12, 24] Los biocombustibles se pueden clasificar en 3 tipos atendiendo a las materias primas utilizadas para su obtención: [24]

- Biocombustibles de primera generación: si la materia prima utilizada es biomasa natural, es decir, biomasa que se pueda utilizar para la alimentación. [24]
- Biocombustibles de segunda generación: utilización de biomasa residual como materia prima. También se conocen con el nombre de biocombustibles avanzados. Presentan muchas ventajas puesto que lo que interesa desde el punto de vista económico y sostenible, es que su obtención sea más respetuosa con el medio ambiente y más eficientes que los de primera generación. [24]
- Biocombustibles de tercera generación: si se utiliza como materia prima biomasa específicamente creada para tal desempeño (sin los inconvenientes de los de primera y segunda generación, por ejemplo, microalgas o algas). Este tipo de biocombustible también es conocido como oleoalgal, oilgae o algaoleum. Tienen mayores rendimientos partiendo de menor cantidad de materia prima que cualquier otro combustible. [24]

Dentro de esta clasificación, los que se obtiene a partir de residuos lignocelulósicos (biomasa residual) entran en los de segunda generación.

En resumen, se pueden obtener múltiples productos de interés gracias a la transformación de la biomasa lignocelulósica y de sus fracciones.

Atendiendo a propiedades de la biomasa como son humedad, tamaño, forma de partícula, composición química y poder calorífico, se determina la vía adecuada para su transformación en energía. Algunos de los principales procesos de transformación se muestran en la Figura 8. [6]

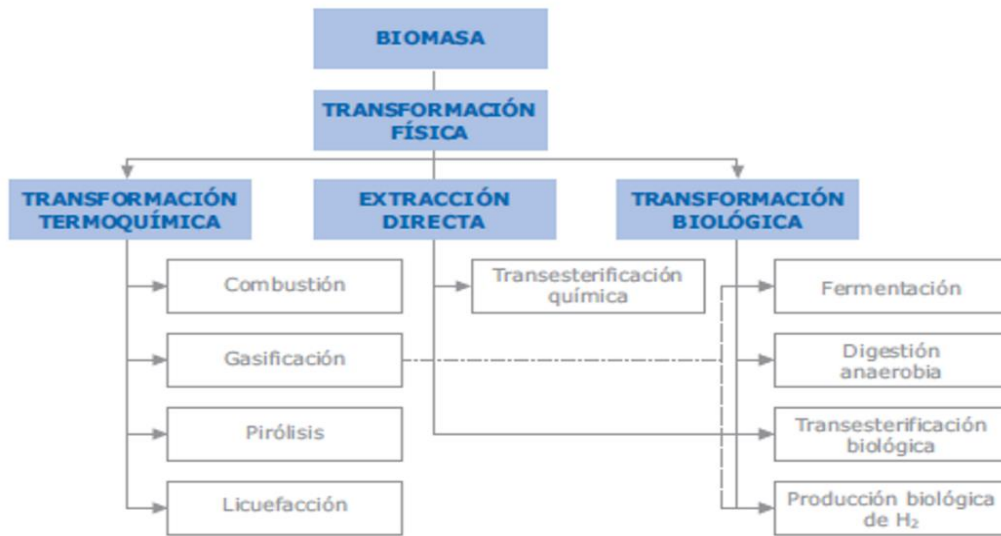


Figura 8-Vías de transformación de la biomasa. [6]

Ejemplos de procesos de transformación de biomasa, así como de productos obtenidos mediante los mismos, se muestran en la Figura 9, donde se aprecia que tanto los residuos lignocelulósicos como otros tipos de biomasa se utilizan para la obtención de biocombustibles y bioenergía. [2]

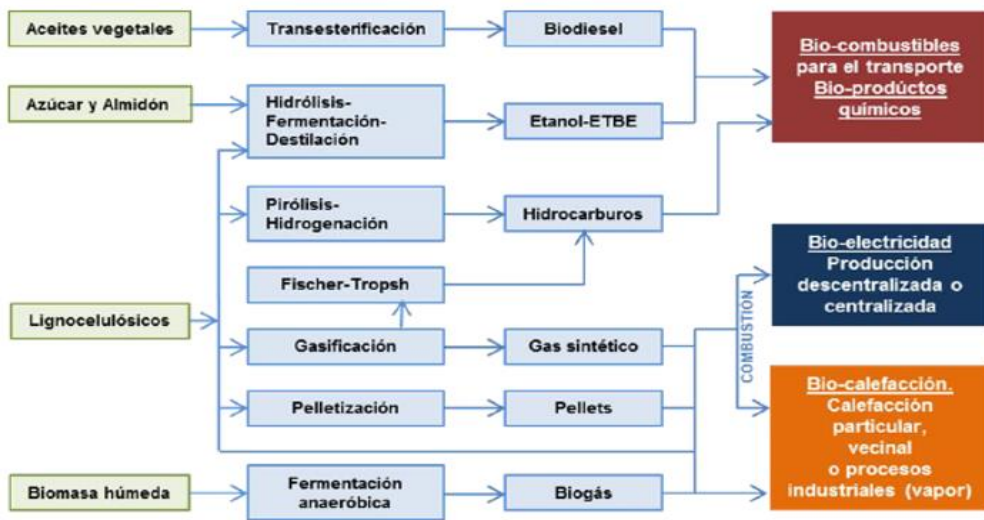


Figura 9-Obtención de biocombustibles y bioenergía a partir de biomasa. [2]

En la Figura 10 se explica, mediante un esquema, algunas de las aplicaciones que pueden tener las diferentes fracciones contenidas en la biomasa lignocelulósica. [6]

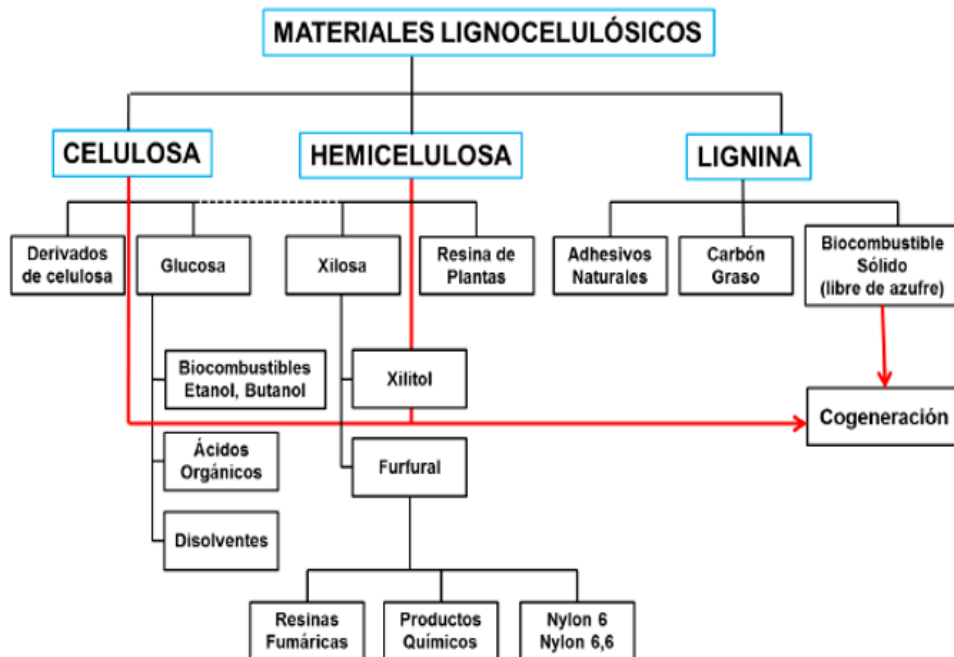


Figura 10-Bioprodutos obtenidos de las fracciones de biomasa lignocelulósica. [2, 6]

Existen más aplicaciones de las mostradas en la Figura 10. Por ejemplo, a partir de la celulosa se pueden obtener surfactantes y poliésteres con mezclas de polioles y también ácido levulínico, que se utiliza como materia prima en la industria química. [5, 25] La enzima 3-glucosidasa hidroliza la celulosa, pero también existen determinados grupos de bacterias que pueden hacerlo transformando parte de esta en carbohidratos digeribles para algunos mamíferos. [18]

Por otra parte, la lignina cuenta con hidrocarburos aromáticos en su estructura que pueden reemplazar los procedentes del petróleo como el tereftalato de polietileno y PET, entre otros. No obstante, a diferencia de la celulosa y la hemicelulosa, no existen enzimas naturales que catalicen la hidrólisis de la lignina en sus unidades básicas, por eso ha ido creciendo la investigación. Algunas de las aplicaciones de las fracciones de lignina son su utilización como combustible y/o su combustión para generar electricidad. [5, 6].

Una de las alternativas de aprovechamiento de los carbohidratos contenidos en los residuos lignocelulósicos dentro de la obtención de biocombustibles es la obtención de bioetanol de segunda generación. En el esquema de la Figura 11 se muestra el proceso de obtención de bioetanol de segunda generación utilizando biomasa lignocelulósica como materia prima. Este proceso se lleva a cabo industrialmente y consiste en una etapa de pretratamiento seguida de una hidrólisis enzimática para liberar azúcares fermentables y por último una etapa de fermentación. [7, 21]

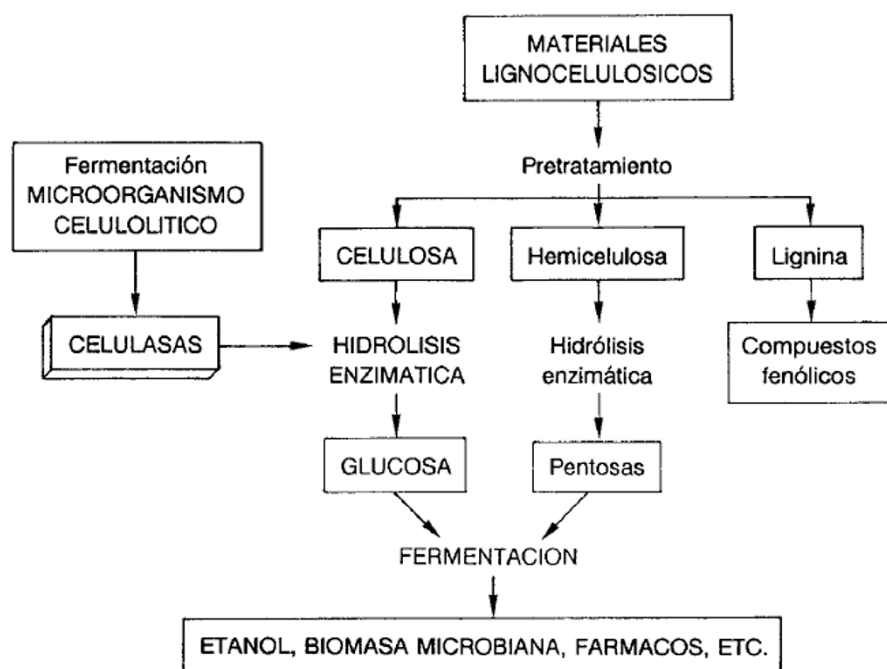


Figura 11-Proceso de obtención de biobutanol que consta de pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación utilizando como materia prima materiales lignocelulósicos. [21]

1.3. Producción de butanol a partir de residuos lignocelulósicos

1.3.1. Biocombustibles y Butanol

Dentro de los biocombustibles, este TFG se centrará en los biocombustibles líquidos, más concretamente en biobutanol ya que, debido a sus propiedades, es una de las alternativas más prometedoras para la sustitución de combustibles fósiles en un futuro cercano.

El butanol (alcohol n-butílico) es un alcohol primario incoloro, inflamable y con olor característico. Está constituido por cuatro átomos de carbono y su fórmula química es C_4H_9OH . Su estructura se muestra en la Figura 12. [19, 26]



Figura 12-Estructura butanol. [26]

Tiene cuatro isómeros estructurales (alcoholes de 4 carbonos de cadena ramificada): 1-butanol, 2-metilpropanol, 2-butanol y 2-metil-2-propanol, todos ellos con mayor índice de octanaje que el n-butanol y, por lo tanto, son buenos candidatos como aditivos para combustibles. [19, 26]

Las propiedades generales del butanol se muestran en la Tabla 1:

Punto de fusión (°C)	-89,3
Punto de ebullición (°C)	117,7
Temperatura de autoignición (°C)	35
Punto de inflamabilidad (°C)	365
Densidad a 20°C (g/mL)	0,8098
Presión crítica (hPa)	48,4
Temperatura crítica (°C)	287

Tabla 1-Propiedades del butanol. Adaptado de [26]

Su producción está en torno a 2,5 Mt/año [19] y su demanda en torno a 5Mt al año [26], ya que tiene muchas propiedades deseables para ser utilizado como combustible y producto químico. Es líquido a temperatura ambiente y sus vapores son tóxicos por inhalación prolongada, pudiendo irritar las vías respiratorias. [19, 24]

Presenta muchas ventajas frente a otros biocombustibles, de hecho, tiene poder calorífico similar al de la gasolina y mejor perfil de emisiones. En comparativa con otros biocombustibles cabe destacar que tiene mayor contenido energético, menor volatilidad, es menos corrosivo, mayor punto de inflamabilidad por lo que es más seguro de manejar, menor presión de vapor, es más miscible en solventes orgánicos comunes y más hidrófobo, es decir, tiene menor higroscopicidad evitando así la absorción de agua y problemas de separación de fases que tienen otros biocombustibles. [12, 26, 27, 28]

En la Tabla 2 se puede ver una pequeña comparativa entre las propiedades del butanol y las de combustibles como la gasolina, el etanol y el metanol.

	butanol	gasolina	etanol	metanol
Densidad energética (MJ/L)	29,2	32	19,6	16
Relación aire-combustible	11,2	14,6	9	6,5
Entalpía de vaporización (MJ/kg)	0,43	0,36	0,92	1,2
Índice RON (Research Octane Number)	96	91-99	129	136
Índice MON (Motor Octane Number)	78	81-89	102	104

Tabla 2-Comparativa entre las propiedades de distintos combustibles. Adaptado de [26]

En cuanto a la valorización del butanol, se estima que la mitad del que se produce se utiliza para la obtención de sus ésteres que tienen diferentes aplicaciones. El acrilato de butilo y el metacrilato se usan para fabricar látex, esmaltes y lacas; el acetato de butilo y el butanoato de butilo tienen aplicaciones como disolventes de grasas, aceites vegetales, ceras, resinas, plásticos, revestimientos, pinturas, gomas y tintes. Otros compuestos importantes derivados del butanol son el butilglicol y ftalato de di-n butilo que utilizan para la fabricación de plastificantes de PVC. También es un excelente diluyente para los líquidos de frenos y un buen solvente para la fabricación de antibióticos, vitaminas y hormonas. No obstante, la aplicación probablemente más importante debido a la dramática situación energética actual y la creciente preocupación por el calentamiento global, es su uso como sustituyente directo de la gasolina o bien como un aditivo de combustible. De hecho, tiene características lo suficientemente similares a las de la gasolina para poder usarse directamente en cualquier motor de gasolina sin modificación alguna. Es por estos motivos que en los últimos años se ha incrementado el interés en la producción de butanol. [19, 26, 29]

Algunas empresas centradas en la producción y comercialización de biobutanol a partir de distintos tipos de biomasa son las siguientes:

- Gevo (www.gevo.com) es una compañía con sede en Estados Unidos que, utilizando una combinación de biotecnología y química clásica, buscan reemplazar los combustibles y productos químicos fósiles con alternativas más bajas en carbono y más limpias. Los productos principales son isobutanol (biobutanol) e hidrocarburos renovables. Las materias primas más utilizadas son el maíz, la caña de azúcar y la remolacha.
- Butamax Advanced Biofuels LLC (www.butamax.com) es una empresa conjunta de bioombusibles entre Dupont y BP, situada en Estados Unidos, cuyo objetivo es la producción de bioisobutanol (biobutanol) mediante el uso de una tecnología diseñada para convertir los azúcares de varios tipos de biomasa como por ejemplo el maíz y la caña de azúcar.
- Cathay Industrial Biotech (www.cathaybiotech.com) es una compañía situada en China que produce a escala comercial poliamida de base biológica, 1,5-pentanodiamina, LCDA y biobutanol a partir de plantas de almidón renovables, maíz y caña de azúcar.

1.3.2. Proceso de producción químico

1.3.2.1 Síntesis oxo: hidroformilación y posterior hidrogenación: consiste en la hidroformilación del propeno y la hidrogenación posterior de los aldehídos obtenidos como se muestra en la Figura 13. Se necesitan catalizadores de Cobalto, aunque también se pueden utilizar catalizadores de Rh o Ru. Se obtienen butanol e isobutanol en proporción 80:20. [19, 26]

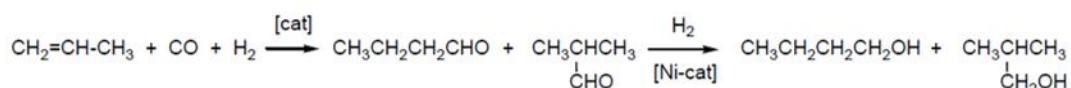


Figura 13-Hidroformilación de propeno. Adaptado de [19]

1.3.2.2. Condensación aldólica de acetaldehído (o hidrogenación de crotonaldehído): Como se observa en la Figura 14, el etanal en medio básico da lugar a 3-hidroxibutanal que se deshidrata fácilmente a 2-butenal (aldehído crotonico) en presencia de pequeñas cantidades de ácido acético. Mediante hidrogenación catalítica el producto resultante se transforma en butanol. [19, 26]

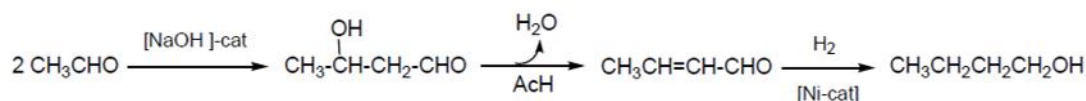


Figura 14-Condensación aldólica de acetaldehído. Adaptado de [19]

1.3.2.3. Síntesis de Reppe: se muestra en la Figura 15, donde el propileno reacciona con el monóxido de carbono y el agua en presencia de un catalizador produciendo butanol en condiciones de temperatura y presión bajas. Requiere de una costosa tecnología de proceso. [26]

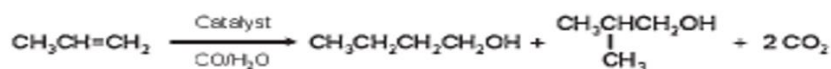


Figura 15-Síntesis de Reppe. [26]

1.3.3. Proceso de producción biológico.

FERMENTACIÓN ACETOBUTÍLICA (ABE): La fermentación ABE es un proceso biológico llevado a cabo a partir de recursos renovables que consiste en la fermentación bacteriana anaerobia de polisacáridos para la producción de Acetona, Butanol y Etanol (ABE). Por ejemplo, en el caso de utilizar almidón como materia prima, como se muestra la Figura 16, por cada tm media de almidón fermentado se obtienen 240kg de butanol, 120 kg de acetona, 50 kg de etanol, 450 kg de dióxido de carbono y agua. [19]

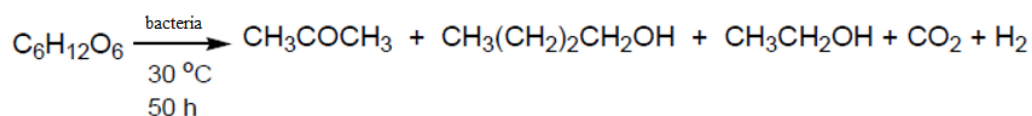


Figura 16-Fermentación de almidón para obtener butanol. Adaptado de [19]

Este proceso se lleva a cabo con bacterias ya que son microorganismos fermentadores capaces de convertir diversas fuentes de carbono (glucosa, xilosa y arabinosa) en productos tales como el butanol, el etanol y la acetona. Esta etapa se explicará con más detenimiento en el apartado 1.3.3.3. de este trabajo. [30]

Para que se produzca dicha fermentación se necesitan etapas previas, es por esto que el proceso de producción desde la materia prima (biomasa lignocelulósica) hasta la obtención del biobutanol consta de 3 etapas principales que son pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación ABE, tal y como se muestra en la Figura 17. En los siguientes apartados se explicarán con más detalle las 3 etapas correspondientes al proceso.

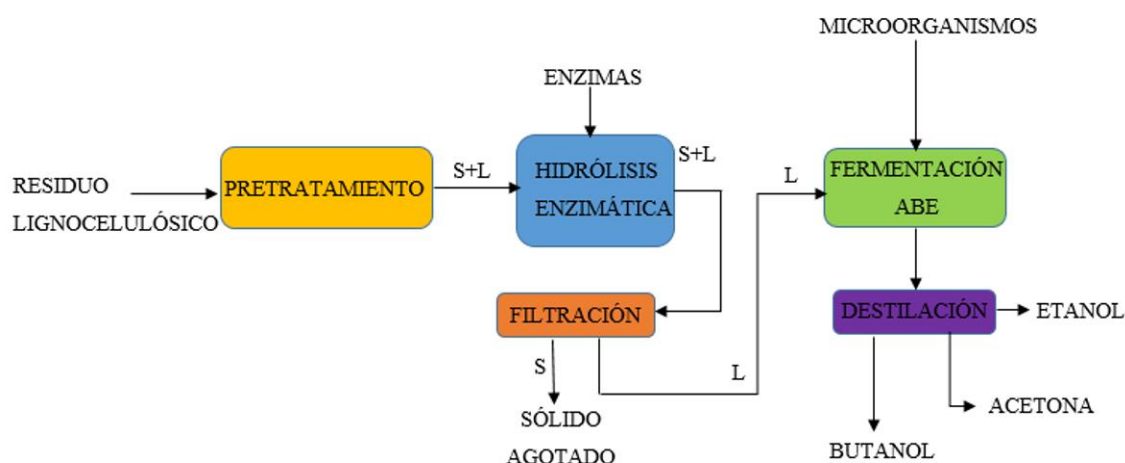


Figura 17-Proceso de producción de biobutanol a partir de residuos lignocelulósicos.

1.3.3.1. Pretratamiento

Como se ha explicado en los apartados anteriores, los materiales lignocelulósicos contienen macromoléculas que forman una compleja matriz que impide el eficiente ataque hidrolítico a las moléculas de glucosa que conforman la celulosa. [22] Por este motivo, se deben realizar determinados pretratamientos a la materia prima lignocelulósica alterando la estructura de la biomasa como se puede observar en la Figura 18 con los siguientes objetivos:

- Mejorar la eficiencia del ataque enzimático a las moléculas de glucosa, es decir, mejorar la digestibilidad del sólido pretratado, especialmente de la celulosa y hemicelulosa. Para ello, se desplaza o remueve el revestimiento de lignina sobre la celulosa, se deja al descubierto o se remueve la hemicelulosa y finalmente se disminuye o elimina el grado de cristalinidad de la fracción de celulosa. De esta forma, se aumentará el área de exposición disponible para el ataque hidrolítico de los polisacáridos. Para cumplir con este objetivo se fragmenta el material, la fracción de hemicelulosa se hidroliza y se fragmenta la lignina cambiando su estructura. Así, aumenta la porosidad de la biomasa y se reduce el grado de revestimiento de la celulosa del mismo modo que se reduce su cristalinidad. Todo ello implica una mejora del rendimiento de azúcares fermentables. [5, 9, 13, 22, 23, 27]
- Evitar la degradación o pérdida de carbohidratos durante el pretratamiento, es decir, minimizar la degradación de azúcares procedentes tanto de la celulosa como de la hemicelulosa. [9, 23]
- Evitar la formación de subproductos, sobre todo de los inhibidores de los procesos posteriores que incluyen la hidrólisis enzimática y la fermentación ABE. [23]
- Ser un pretratamiento económico y tener requerimientos energéticos mínimos. [9, 23]
- Utilizar reactivos fácilmente recuperables. [17]
- Ser aplicable a distintos sustratos. [17]

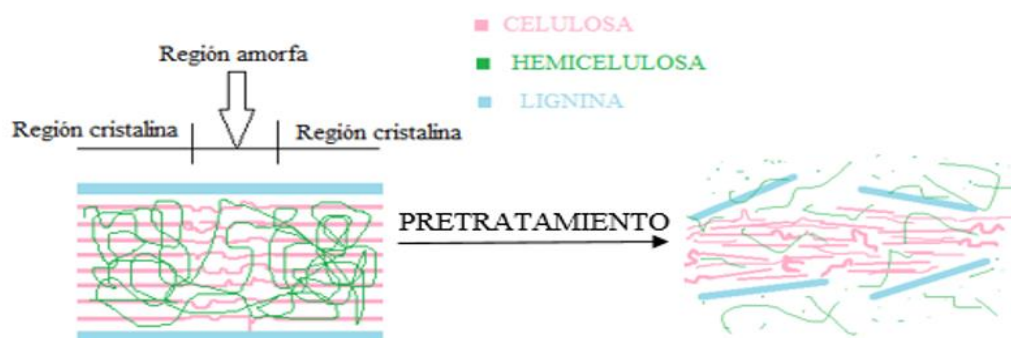


Figura 18-Efectos del pretratamiento en la estructura de materiales lignocelulósicos. Adaptado de [9, 22, 23]

El pretratamiento debe ser eficiente debido a que de esta etapa depende el rendimiento de formación de azúcares fermentables que estarán disponibles para la posterior fermentación ABE. Si el método elegido es el adecuado, el rendimiento será mayor, a la vez que se evitará la degradación o pérdida de los hidratos de carbono. [22] Además, representa un elevado porcentaje (40%) del coste total del proceso. [31]

Los pretratamientos pueden ser biológicos, físicos, químicos o fisicoquímicos, tal y como se describe a continuación. Cada pretratamiento, así como sus condiciones óptimas de operación dependen del tipo de biomasa. [9] La mayoría requieren grandes cantidades de energía y generan compuestos inhibidores de la fermentación (ácidos alifáticos, urónicos, furaldehídos, compuestos fenólicos...). Por ello, actualmente se busca que el pretratamiento a utilizar en cualquier proceso sea sostenible, ecológico, que tenga mayor eficiencia energética, mayores rendimientos, mayor productividad, menores tiempos de tratamiento, menor pérdida de carbohidratos, más económico, menos contaminante y que use la menor cantidad de compuestos químicos agresivos posible. A este tipo de pretratamientos se les denomina pretratamientos verdes y dentro de éstos están los tratamientos asistidos por microondas, que se consideran en la actualidad, una tecnología emergente y muy prometedora. [32] En esta memoria se abordará en más detalle el pretratamiento mediante microondas.

1.3.3.1.1. BIOLÓGICOS:

Se basan en el uso de microorganismos, principalmente bacterias aerobias (*cellulomonas* y *Streptomyces*), hongos basidiomicetos (*Pycnoporus sanguineus*, *Trichoderma reesei*) o enzimas celulolíticas. para degradar la lignina y la hemicelulosa y así producir azúcares fermentables. Como consecuencia de estos pretratamientos la celulosa será más accesible al ataque enzimático. Por ejemplo, existen pretratamientos que utilizan como microorganismos hongos de pudrición blanca y parda, que producen celulasa, hemicelulasa y enzimas degradadoras de lignina por fermentación del sustrato sólido. Tienen bajo coste energético, mínimo requerimiento de reactivos químicos, condiciones óptimas suaves (presión y temperatura ambiente) pero altos tiempos de residencia (de 10-14 días), lo que limita su aplicación industrial junto con el bajo rendimiento de hidrólisis enzimática. [9, 13, 23]

1.3.3.1.2. FÍSICOS:

Implican la transformación del material utilizando fuerzas de impacto y cizalla. [9] Se aborda con detenimiento la pulverización mecánica y el pretratamiento asistido con microondas.

- Pulverización mecánica: trituración, molienda o extrusión para reducir el tamaño de partícula de la biomasa. Se busca aumentar el área superficial accesible, desestructurar las fibras de celulosa y disminuir la cristalinidad y el grado de polimerización de la biomasa. Como consecuencia de este pretratamiento se mejorará el rendimiento de hidrólisis enzimática. También hay otros métodos de pretratamiento mecánicos como la extrusión, la prensa de tornillo, la granulación o la peletización. La desventaja de este tipo de pretratamientos es que requiere de un alto consumo energético dificultando así la viabilidad económica del proceso. [5, 9]
- **PRETRATAMIENTO POR MICROONDAS:** Las microondas se encuentran entre 300 y 300000 MHz en el espectro electromagnético y son una radiación no ionizante que transfiere energía de manera selectiva a distintas sustancias. Se trata de un pretratamiento que opera por la interacción directa entre el material y un campo electromagnético. La radiación por microondas descompone el complejo lignina-hemicelulosa, elimina parcialmente la lignina y expone un área superficial de celulosa más accesible. Sus condiciones de operación son: temperaturas altas pero inferiores a 200°C y se puede trabajar tanto a presión atmosférica como a presión elevada con tiempos de pretratamiento entre 3 y 30 minutos. El rendimiento de las microondas depende de las propiedades dieléctricas del residuo lignocelulósico. El factor determinante es el medio donde se encuentra la biomasa sumergida que puede ser agua, glicol-agua, NaOH o ácido sulfúrico. [8, 13, 32]

La diferencia principal entre este pretratamiento y los convencionales en cuanto al calentamiento es que en la mayoría de ellos la energía es transferida por conducción desde la superficie exterior hacia la interior del material y por lo tanto puede existir un sobrecalentamiento en la parte exterior manteniendo la interior más fría. Sin embargo, el calentamiento por microondas es un sistema de flujo continuo en el que la energía se disipa uniformemente en todo el material, esto se debe a que el calor es inducido a nivel molecular por conversión directa de la energía electromagnética en calor. Se obtiene mayor cantidad de azúcares enzimáticos a través de la hinchazón y fragmentación de las fibras de celulosa. Además, transfiere el calor rápidamente, tiene cortos tiempos de reacción, selectividad elevada y rendimiento de calentamiento volumétrico es uniforme, es de fácil operación, presenta alta eficiencia energética y baja degradación o formación de productos secundarios. [32]

1.3.3.1.3. QUÍMICOS:

El pretratamiento químico cambia la estructura morfológica, así como la disposición de diferentes grupos funcionales. El objetivo principal de este tipo de pretratamientos es mejorar la biodegradabilidad de la celulosa en la biomasa mediante la eliminación de la lignina y la hemicelulosa. [5] Las técnicas de pretratamiento químico más habituales son las siguientes:

- Hidrólisis ácida:
 - Con ácido diluido puede llevarse a cabo con ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico, a concentraciones de 1% a 5% (p/p). La hidrólisis enzimática de la celulosa se ve favorecida realizando este pretratamiento a altas temperaturas (120-200°C) y presiones de 1MPa ya que la hemicelulosa se solubiliza, aumentando considerablemente el rendimiento de la hidrólisis enzimática. Este proceso genera productos secundarios que actuarían como inhibidores de la fermentación. [22, 23, 33]
 - Con ácido concentrado: se usa ácido sulfúrico o clorhídrico al 10-30% y una temperatura de 170-190°C. Requiere de reactores resistentes a la corrosión ya que este pretratamiento provoca que el proceso sea tóxico, corrosivo y peligroso. Obtienen alto rendimiento (casi del 90%) pero el ácido debe ser recuperado al final para reducir el coste del proceso. [17, 23, 33]
- Hidrólisis alcalina: aumenta la digestibilidad de la celulosa mediante la solubilización de lignina y apenas afecta a la hemicelulosa. El tratamiento con NaOH diluido aumenta el área superficial y disminuye el grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa debido a la eliminación de los enlaces lignina-carbohidratos. Las condiciones óptimas suelen ser: una solución al 2-5% p/V de NaOH a 120°C por 90 minutos. También se puede trabajar a temperatura ambiente, pero aumentaría el tiempo de reacción respecto a otros pretratamientos. Se sabe que los tratamientos básicos causan menor degradación de azúcares que los ácidos. Además del NaOH, se puede llevar a cabo con hidróxidos de calcio, potasio y amonio. [9, 23]
- Ozonólisis: se basa en el potente efecto oxidante del ozono para tratar la biomasa lignocelulósica. El ozono degrada la lignina, y en menor cantidad la hemicelulosa. Este pretratamiento tiene lugar a presión y temperatura ambiente y no produce residuos tóxicos, pero necesita una gran cantidad de ozono para llevarse a cabo eficazmente lo que hace aumentar los costes del proceso. [9, 23, 33]

- Líquidos iónicos: sales (catión orgánico grande y anión inorgánico pequeño) que existen en estado líquido en un amplio rango de temperaturas, incluida la temperatura ambiente. Como solventes son capaces de solubilizar la lignina y los carbohidratos a la vez sin producir inhibidores. Las propiedades físicas y químicas dependen del tipo de sal. [9, 22, 23]
- Proceso organosolv: un solvente orgánico como el metanol, acetona, trietilenglicol, alcohol tetrahidrofurfurilo (C₅H₁₀O₂) o el etilenglicol se mezcla con ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico o el sulfúrico (al 1%) para romper la pared de lignina y los enlaces de hemicelulosa. Es decir, se utilizan solventes orgánicos con el fin de solubilizar la hemicelulosa y la lignina, separándolas de las fibras de celulosa y favoreciendo así la eficacia de la hidrólisis. Hay que recuperar los solventes puesto que son de elevado coste y pueden actuar como inhibidores de la hidrólisis y la fermentación. [9, 23, 33]
- Deslignificación oxidativa: se lleva a cabo a una temperatura de 20°C con tiempos alrededor de 8 horas. Biodegrada el 50% de la lignina y la mayor parte de la hemicelulosa se solubiliza en presencia de peroxidasa y H₂O₂ al 2%. Aumenta el rendimiento de la hidrólisis convirtiendo el 85% de la celulosa en glucosa. [23, 33]

1.3.3.1.4 FÍSICO - QUÍMICOS:

- Explosión de vapor (EV): es el más utilizado para materiales lignocelulósicos. Trata la biomasa a temperaturas de 160-260°C y altas presiones de 0.69-4.83 MPa durante unos minutos, y acto seguido se reduce rápidamente la presión hasta alcanzar la atmosférica, provocando que el material se someta a una descompresión explosiva. Degrada y solubiliza la hemicelulosa y transforma y degrada la lignina, lo que implica que aumente el potencial de hidrolizar la celulosa. Se caracteriza por un bajo requerimiento de energía, es de bajo coste, aunque sí se obtienen compuestos inhibidores. Requiere de un lavado de la biomasa previo para remover dichos compuestos, lo que hará que disminuyan los rendimientos. [23, 33]
- Explosión de fibra con amoníaco (AFEX): se expone a la biomasa lignocelulósica a temperaturas entre 60-100°C y altas presiones con 1-2kg de amoníaco líquido por cada kg de biomasa seca durante un periodo de alrededor de 30 minutos. Posteriormente, se reduce la presión provocando la expansión del gas amoníaco y el cambio físico del material lignocelulósico. Se rompen los enlaces lignina-carbohidratos y se reduce la cristalinidad de la celulosa. No obstante, el proceso no es eficiente para biomásas con alto

contenido en lignina ya que apenas se solubiliza. La celulosa es parcialmente despolimerizada. Se obtienen conversiones altas (90%) en la hidrólisis, produce pocos compuestos inhibidores y aunque el amoníaco es de elevado coste se puede recuperar al final del proceso. [9, 23, 33]

- Explosión con dióxido de carbono: similar a los dos anteriores, pero puede formar ácido carbónico e incrementar las tasas de la hidrólisis. Se mezclan en materiales con bajo contenido de lignina con 4 kg de CO₂ por cada kg de biomasa a presiones de 5.62 MPa. A pesar de que los rendimientos son menores a los otros métodos de explosión, no produce compuestos inhibidores. Se obtiene conversión alta en la hidrólisis. [23, 33]
- Agua líquida caliente (LHW): se somete a la biomasa a la acción de agua caliente en un reactor presurizado durante un periodo de tiempo. El agua a presión se mantiene en estado líquido entre 160-240°C durante 1-46 minutos, pudiendo alterar la estructura de la biomasa si entra en contacto con la misma. No requiere catalizador y se recupera gran cantidad de los azúcares hemicelulósicos. Ocurre cierta despolimerización de la celulosa, solubiliza parcialmente la lignina, no se forman inhibidores y la conversión durante la hidrólisis es del 90%. [9, 33]
- Oxidación húmeda: se utiliza oxígeno o aire como catalizadores sometiendo a la biomasa a la acción del agua a elevadas temperaturas y añadiendo sobrepresión en el reactor. Si se combina con la adición de compuestos alcalinos se solubilizará la lignina. Solubiliza la hemicelulosa y parte de la lignina en una sola etapa. No produce muchos inhibidores, pero el coste de los catalizadores es elevado. [9]

1.3.3.2. *Hidrólisis enzimática:*

Una vez realizado el pretratamiento y modificada la estructura interna del residuo lignocelulósico tiene lugar la siguiente etapa denominada hidrólisis enzimática, que, como su nombre indica, se realiza por vía enzimática catalítica. Es uno de los caminos más prometedores para la producción de biobutanol a pesar de ser una de las etapas limitantes y uno de los factores más importantes en la viabilidad económica global. [7, 8, 9]

En comparación con la hidrólisis ácida convencional, tiene numerosas ventajas puesto que la aplicación de enzimas es un proceso muy específico y controlable. Cada enzima es específica del sustrato, por ello se obtienen mayores rendimientos de azúcares y de hidrólisis y no se producen inhibidores. Además, es preferible a otras hidrólisis puesto que se trabaja a presión atmosférica y temperaturas moderadas, por lo que los costes de equipamiento son menores. [7, 34]

Se trata de una reacción heterogénea cuyo principal objetivo es despolimerizar las cadenas de celulosa y la hemicelulosa, transformándolas en monosacáridos y generando azúcares fermentables que pueda metabolizar el microorganismo en la fermentación. Esta reacción requiere la acción de enzimas de tipo celulasas y hemicelulasas que han de estar en contacto físico con el material lignocelulósico pretratado.

No llevan asociadas reacciones secundarias, sin embargo, se pueden ver afectadas por las características físicas, químicas y estructurales del sustrato como su cristalinidad, grado de polimerización, porosidad, área superficial, concentración en el medio y composición; y por las enzimas ya que dependerán de su naturaleza, producción, interacción enzima-sustrato y actividad específica. Otros factores que influyen en esta etapa son las condiciones de reacción como la temperatura, el tiempo de reacción, pH... y el efecto de las posibles inhibiciones durante el proceso. Las condiciones óptimas de operación de la hidrólisis serán a la temperatura óptima de la enzima, normalmente alrededor de 50°C. [7, 8, 9, 16]

La actividad de la enzima puede ser modificada por inhibidores o activadores de esta que aparecen debido a los productos, al sustrato o a otras sustancias del medio. Por ejemplo, las celulasas son inhibidas significativamente por el producto final de la hidrólisis (glucosa) y también por la celobiosa, disminuyendo el rendimiento del proceso. Por lo tanto, la actividad de las enzimas disminuye a medida que avanza la etapa y, además, la temperatura de hidrólisis durante largos periodos de tiempo puede afectar a la estabilidad y actividad de estas. Las enzimas suelen ser costosas y, si su actividad específica es baja, se necesitará un elevado consumo de la misma. La adición de surfactantes durante la etapa de hidrólisis puede modificar algunas propiedades de la celulosa y minimizar el enlace irreversible enzima-sustrato pudiendo reducir el coste del proceso. Para la elección de enzimas hay que tener en cuenta su composición, posibilidad de reciclaje, versatilidad, actividad específica, compatibilidad con la etapa de fermentación, etc. [7, 16, 35]

Son determinados microorganismos (fundamentalmente hongos filamentosos y bacterias) los capaces de sintetizar de manera extracelular la mayoría de las enzimas. Los productores de celulasas a su vez suelen serlo, en menor medida, de hemicelulasas. El más utilizado industrialmente en la producción de enzimas son cultivos en estado sólido o sumergidos de *Trichoderma reesei*. También existen otros microorganismos capaces de producir enzimas como por ejemplo: *Humicola*, *Humicola griseovar*, *Phanerochaete*, *Fusarium*, *Aspergillus*, *Talaromyces*, *Sclerotium*, *Monilia*, *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Thermobifida*, *Ruminococcus*, *Acetovibrio* ... [6, 7, 8, 9, 16, 35, 36, 34]

La compleja estructura de los residuos lignocelulósicos dificulta esta etapa, por ello se necesitan cócteles enzimáticos con composiciones específicas y equilibradas. Con el fin de disminuir los costes, reducir las dosis enzimáticas y optimizar los rendimientos se han desarrollado complejos enzimáticos comerciales con estas mejoras. Algunas empresas productoras de éstos son: [6, 9, 16]

- VERENIUM/BASF: Industrial Enzyme Solutions (www.verenium.com)
- DYAIC: investigación sobre enzima C1 (www.dyadic.com)
- LUGICEN: enzimas personalizadas entre otros productos (www.lucigen.com)
- NOVOZYMES: líder mundial en soluciones biológicas (www.novozymes.com)
- BIOPOLIS: desarrollo y comercialización de cepas y metabolitos microbianos (www.biopolis.es)

En la hidrólisis, las celulasas actúan como complejos enzimáticos sobre la celulosa degradándola a azúcares reductores y liberando las moléculas de D-glucosa que la constituyen. Las moléculas liberadas pueden ser utilizadas posteriormente como sustratos para la obtención de azúcares fermentables que podrán ser transformados en biocombustibles tales como el bioetanol y el biobutanol. Este cóctel de enzimas está formado principalmente por β -1,4-endoglucanasas (EGs), β -1,4-exoglucanasas (EXs) también conocidas como celobiohidrolasas (CBH), y β -1,4-glucosidasas, que actúan de manera sinérgica secuencial sobre las fibras de celulosa.

La celulosa está fuertemente unida a la hemicelulosa y a la lignina dentro del material lignocelulósico por lo que la superficie accesible para la acción enzimática es muy limitada y la efectividad de esta etapa es menor cuanto mayor sea la composición en hemicelulosa y lignina del material. [6, 7, 8, 9, 16, 35, 36, 34]

La hemicelulosa también es hidrolizada y, dentro de las enzimas capaces de atacarla, están las acetilsterasas, xilanasas, galactomananasas y glucomanasas. No obstante, la compleja estructura de las hemicelulosas hace preciso que se necesiten más enzimas para lograr su completa degradación. También se han observado en la degradación de la hemicelulosa efectos sinérgicos entre las diferentes actividades implicadas. [7, 9]

La hidrólisis enzimática de la celulosa consiste en los siguientes pasos:

1. Adsorción de las enzimas celulasas en la superficie de la celulosa. Las enzimas tienen que desplazarse desde el seno del medio en el que esté sumergido el sustrato hasta la superficie de este, superando barreras físicas como la hemicelulosa y la lignina. Una vez en la superficie, son adsorbidas y tiene lugar la reacción que catalizan. [7, 8]
2. Degradación de la celulosa a azúcares fermentables: ocurre tras la reacción heterogénea de hidrólisis que ocurre debido a la acción de β -1,4-endoglucanasas (EGs), β -1,4-exoglucanasas (EXs) o celobiohidrolasas (CBH) y β -1,4-glucosidasas. Aunque estas enzimas tienen diferentes funciones en la descomposición de la celulosa (explicadas a continuación y mostradas en la Figura 19), todas tienen estructuras moleculares bastante parecidas: [7]
 - a. Las EGs hidrolizan al azar enlaces glicosídicos de las zonas amorfas de la celulosa y crean cadenas más cortas, de distintas longitudes y pesos moleculares entre ellas, con nuevos extremos libres no reductores. [6, 8, 9, 35, 36, 34]
 - b. Las EXs o CBH degradan los extremos libres liberando celobiosa y celodextrinas (oligosacáridos de bajo peso molecular). Dentro de estas se puede diferenciar entre el CBH I que actúa desde el extremo reductor de la cadena y las CBH II que liberan celobiosa desde el extremo no reductor como se puede observar en la Figura 19. [6, 8, 9, 35, 36, 34]
 - c. Las β -glucosidasas hidrolizan la celobiosa y los oligosacáridos pequeños, transformándolos en moléculas de glucosa y evitando la inhibición del proceso por acumulación de celobiosa. [6, 7, 8, 9, 35, 36, 34]

En la Figura 19 se presenta un esquema de la acción de las enzimas EGs, EXs y glucosidasas que degradan la celulosa. Es un proceso secuencial en el que se liberan moléculas de D-glucosa. [9]

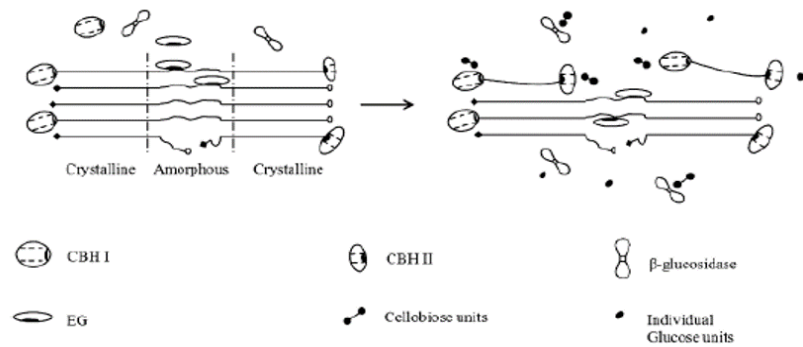


Figura 19-Degradación de la celulosa mediante la acción sinérgica secuencial de enzimas celulasas. [35]

1.3.3.3. Fermentación ABE

Es el bioproceso que utiliza microorganismos para procesar los hidratos de carbono (hexosas y pentosas) generando como productos finales solventes (Acetona, Butanol y Etanol). Los microorganismos fermentadores que actúan en este proceso no pueden actuar directamente sobre los carbonos de la celulosa y hemicelulosa. Por eso, la biomasa lignocelulósica ha de ser previamente hidrolizada a los azúcares simples correspondientes. [37]

Los productos que se obtienen tras esta etapa de fermentación son acetona, butanol y etanol, con una proporción habitual de 3:6:1 respectivamente. [38] Después de que Pasteur descubrió la producción de butanol en un cultivo anaerobio (1861), la producción ABE fermentativa aumentó a principios del siglo XX y se convirtió, después del etanol, en el proceso de fermentación más utilizado a nivel industrial del mundo. En 1945, se producían dos tercios del butanol industrial por fermentación en Estados Unidos. Sin embargo, el proceso perdió competitividad en la década de 1960 debido al aumento de los costes de materias primas y al avance de la industria petroquímica, excepto en Rusia y Sudáfrica donde los costes eran bajos por lo que dichos procesos siguieron operando hasta principios de los 90. De hecho, recientemente se ha informado de que la industria de la fermentación rusa se está involucrando en la conversión de biomasa agrícola en butanol a nivel industrial. Fue en 1973 con la crisis del petróleo cuando se incentivó de nuevo el interés en los procesos de fermentación para la obtención de butanol. [26, 30, 35, 39]

Para que el uso de la fermentación con el fin de producir biocombustibles sea competitivo frente al uso de combustibles fósiles, es necesario que se utilice biomasa residual o materias primas de bajo coste, empleo de enzimas o complejos enzimáticos con capacidad de actuar sobre múltiples sustratos, pretratamientos adecuados de la materia prima... Debido a los numerosos avances biotecnológicos y a un aumento de la investigación de esta compleja

fermentación, han dado lugar a su uso actual a nivel industrial más eficiente y competitivo. [6, 8, 26, 36]

En cuanto a los microorganismos fermentadores, las cepas de *Clostridia* suelen ser los más utilizados para la producción de butanol. Esto se debe a que pueden transformar diversas fuentes de azúcares (como sacarosa, fructosa, glucosa, manosa, lactosa, dextrina, almidón, glicerol, pentosas e inulina) en solventes ABE. El problema de utilizar estas cepas es que el butanol es altamente tóxico para las mismas. No obstante, también puede llevarse a cabo con otras bacterias como *Butyribacterium*, *methylophilum*, *hyperthermus butylicus*. El género de bacterias “Clostridium”, como la bacteria *Clostridium acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharobutylicum* y *C. saccharoperbutylacetonicum* entre otros, son bacterias gram positivas formadoras de esporas y anaerobias, lo que quiere decir que solo pueden crecer en ausencia de oxígeno. Requieren de un alto potencial redox para producir butanol y el suministro de éste hace que haya un aumento de la formación de butanol y etanol reduciendo la formación de acetona. [26, 27, 30, 35, 36, 37]

El proceso consta de dos etapas: la acidogénesis, en la que las células crecen de manera exponencial produciéndose ácido acético y butírico + ATP y disminuyendo el pH; y la solventogénesis que es donde las células crecen hasta alcanzar una fase estacionaria en la que los ácidos orgánicos son asimilados otra vez y se obtienen los productos finales de la fermentación ABE. El factor más importante que provoca el cambio de la acidogénesis a la solventogénesis es el pH. [35, 37]

La composición del caldo de fermentación varía mucho dependiendo del tipo de pretratamiento, hidrólisis enzimática, sustrato, microorganismo y tiempo de fermentación, medio de cultivo, condiciones de temperatura, presión y pH...pero lo que es seguro es que los productos que se obtienen principalmente son Acetona, Butanol y Etanol. [27] Se puede hacer una evaluación aproximada de la composición del caldo de fermentación atendiendo al tiempo de esta etapa, como se muestra en la Figura 20. [39]

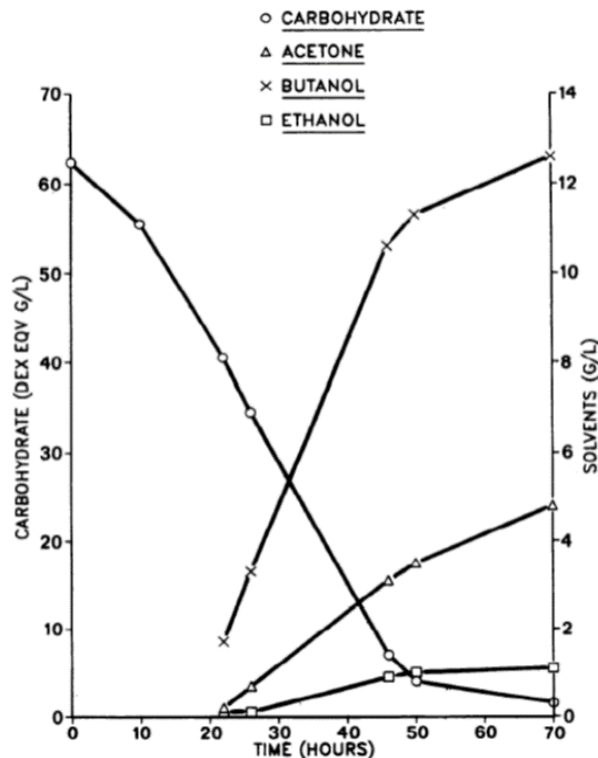


Figura 20-Variación de los productos de fermentación en función del tiempo. [39]

1.4. Bagazo de cerveza

El bagazo de cerveza (BSG: Brewer's Spent Grain) es un material lignocelulósico que se obtiene como el residuo más abundante de la industria cervecera ya que representa el 85% del total de residuos sólidos generados en la misma (se estima que se producen 20 kg de BSG húmedo por cada 100L de cerveza). Su principal ventaja es que se encuentra disponible en grandes cantidades a lo largo del año y a bajo costo. [8, 40, 41, 42]

Resulta del proceso de prensado y filtración del mosto obtenido tras la sacarificación del grano de cereal malteado (cebada). Es un producto de elevada humedad y por eso se degrada con facilidad, tiene un contenido en materia seca de un 20-25% (p/p). [43]

Su composición aproximada en materia seca, de forma general, es la siguiente: 50% (p/p) de hemicelulosa y celulosa, y entre un 12-18% (p/p) de lignina. [40, 44] Es rico en proteína, teniendo un 24-26% (p/p) sobre materia seca. No obstante, en este TFG se caracterizará el BSG sin tratar utilizado como materia prima del proceso, los resultados se encuentran en el apartado 3.2.1. [43]

En España, la producción de cerveza ha continuado creciendo hasta llegar a los 37.6 millones de hectolitros elaborados en 2017 (incremento del 3,2%) por

lo que atendiendo a las cifras de bagazo producidas por litro de cerveza (20kg BSG/100 L de cerveza), la producción anual de BSG en 2017 en España se estima que fue de 752000 t_{bagazo}. [45]

Hoy en día, el BSG se desecha directamente a vertederos o bien, debido a su elevado contenido en hidratos de carbono y proteína se utiliza como alimento para ganado rumiante. Sin embargo, como es un material lignocelulósico rico en carbohidratos, no puede ser alimento de los seres humanos ni de otros animales ya que no son capaces de digerirlo, es por esto por lo que hay un creciente interés para desarrollar procesos para valorizarlo. [8, 46]

Se puede utilizar para la producción de energía mediante su combustión, pero como tiene un elevado contenido en humedad, debería ser secado previamente. Además, presenta más ventajas como materia prima para la obtención de bioproductos o biocombustibles que al ser utilizado exclusivamente para la producción de energía. [8, 42]

Otra de las aplicaciones es convertirlo en carbón vegetal o biochar con el fin de adsorber contaminantes, por ejemplo, atrapar el nitrógeno de aguas residuales o ser transformado en fertilizante del suelo con el fin de mejorar sus propiedades. No obstante, actualmente hay muchos métodos más avanzados y con los que se obtienen mejores propiedades de carbón vegetal que utilizando el bagazo de cerveza. [8, 46]

Debido a su composición lignocelulósica rica en carbohidratos, gran abundancia, constituir una fuente de carbono renovable, no poder ser usados para la alimentación humana ni tener aplicaciones económicamente viables más allá de su uso como alimento de ganado, el BSG se puede utilizar como materia prima en la obtención de productos de gran interés industrial, como es el caso de los biocombustibles (biogás, biohidrógeno, bioetanol y biobutanol).

Su amplia disponibilidad como residuo cervecero y sus características y propiedades hace que sea la materia prima elegida en el proceso de producción de biobutanol que se llevará a cabo en este estudio. Dicho proceso consta de tres etapas: pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación ABE (explicadas con detenimiento en el apartado 1.3.3.). Así, aunque el BSG presenta los problemas típicos de los materiales lignocelulósicos, algunas de las limitaciones se pueden eliminar o minimizar aplicando el pretratamiento correspondiente, además de permitir a las enzimas acceder más fácilmente a la celulosa y hemicelulosa. [26, 44, 42]

2. Objetivos

Este Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo principal proponer alternativas de valorización del residuo sólido resultante de procesos de producción de biocarburantes de segunda generación. Para ello, se hará un estudio de las posibles alternativas de valorización y se elegirá la más adecuada según la composición del residuo y la tecnología disponible.

Para alcanzar este objetivo global, el TFG plantea los siguientes **objetivos específicos**:

1. Llevar a cabo el proceso de producción de biobutanol a escala de laboratorio utilizando como materia prima bagazo de cerveza. Se determinará la composición del bagazo inicial y del residuo sólido resultante del proceso, cuya valorización es objeto de estudio de este TFG.
2. Realizar un estudio bibliográfico sobre las alternativas de aprovechamiento del residuo sólido teniendo en cuenta su composición y características. A partir de la información recopilada, se seleccionará aquella alternativa que presente un mayor interés.
3. Dimensionar una planta con una capacidad de tratamiento de 22867,4 t/año para aprovechar el contenido energético del residuo de la forma más eficaz posible en el marco de una biorrefinería. Para ello, se seleccionarán y dimensionarán los equipos necesarios que forman parte del proceso. Este punto implica la resolución de los balances de materia con los datos disponibles.
4. Realizar un estudio de viabilidad económico de la planta y un análisis de sensibilidad, analizando la influencia de los precios de las materias primas y de las ventas de la energía, concluyendo cuál es el “weak point” de la alternativa de valorización elegida.

3. Caracterización del residuo sólido agotado

Este TFG pretende presentar alternativas de valorización del residuo sólido agotado obtenido tras la hidrólisis enzimática del proceso de producción de biobutanol a partir de bagazo de cerveza (BSG). Para ello se ha llevado a cabo experimentalmente el proceso de obtención de este utilizando como materia prima BSG proporcionado gracias a la colaboración de Mahou y una cervecera local, Cerveza Milana, que se almacenó hasta su uso a -4°C . El proceso global de producción de biobutanol consiste en 3 etapas principales: pretratamiento, hidrólisis enzimática con un complejo enzimático denominado *CelliTec2* y fermentación ABE con *Clostridium beijerinckii* en condiciones anaerobias. El sólido agotado que se pretende valorizar se obtiene tras la hidrólisis enzimática, por lo que este apartado se centrará en las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática, así como en la caracterización del residuo.

En el marco de este TFG se ha llevado a cabo de forma experimental el pretratamiento de BSG mediante microondas usando agua como solvente, seguido de una hidrólisis enzimática y la caracterización del BSG inicial (sin pretratar), del residuo sólido agotado final resultante del proceso de hidrólisis enzimática tras la separación de líquido rico en azúcares. Asimismo, se ha caracterizado el residuo sólido agotado obtenido en el proceso basado en el uso de microondas catalizado por ácido diluido.

En este apartado se describe el procedimiento experimental que se ha seguido a escala de laboratorio y los principales resultados obtenidos. En el apartado de Anexos (Anexo I) se pueden encontrar todos los datos experimentales que fueron tomados en el laboratorio y los datos intermedios necesarios para caracterizar el residuo.

A continuación, se muestran dos esquemas que representan el proceso experimental para producir biobutanol a partir de bagazo de cerveza basándose en la tecnología de microondas como pretratamiento. En la Figura 21 se muestra el proceso que se ha seguido en el laboratorio en el que se utilizó un pretratamiento asistido con microondas hidrotérmico, es decir, aquel en el que la biomasa está suspendida en un medio que contiene agua como disolvente, mientras que en la Figura 22 se representa un proceso basado en pretratamiento asistido con microondas ácido en el que la biomasa está suspendida en un medio ácido diluido. Los dos procesos difieren básicamente en las condiciones óptimas de operación y en el tipo de solvente utilizado en dicha etapa. El pretratamiento MW-hidrotérmico es capaz de eliminar más

grupos acetilo de la hemicelulosa y permite obtener un prehidrolizado rico en oligosacáridos de interés comercial (arabinoxilanos). Además, es el método más económico puesto que no necesita catalizador ácido o básico y es más respetuoso con el medio ambiente porque no se utilizan productos químicos corrosivos. [32] El MW-sulfúrico aprovecha todos los azúcares del BSG para transformarlos en biobutanol, tiene menos etapas de proceso puesto que no necesita separar sólido pretratado y líquido después del pretratamiento para introducirlo en la hidrólisis enzimática, como se puede comprobar en la Figura 22.

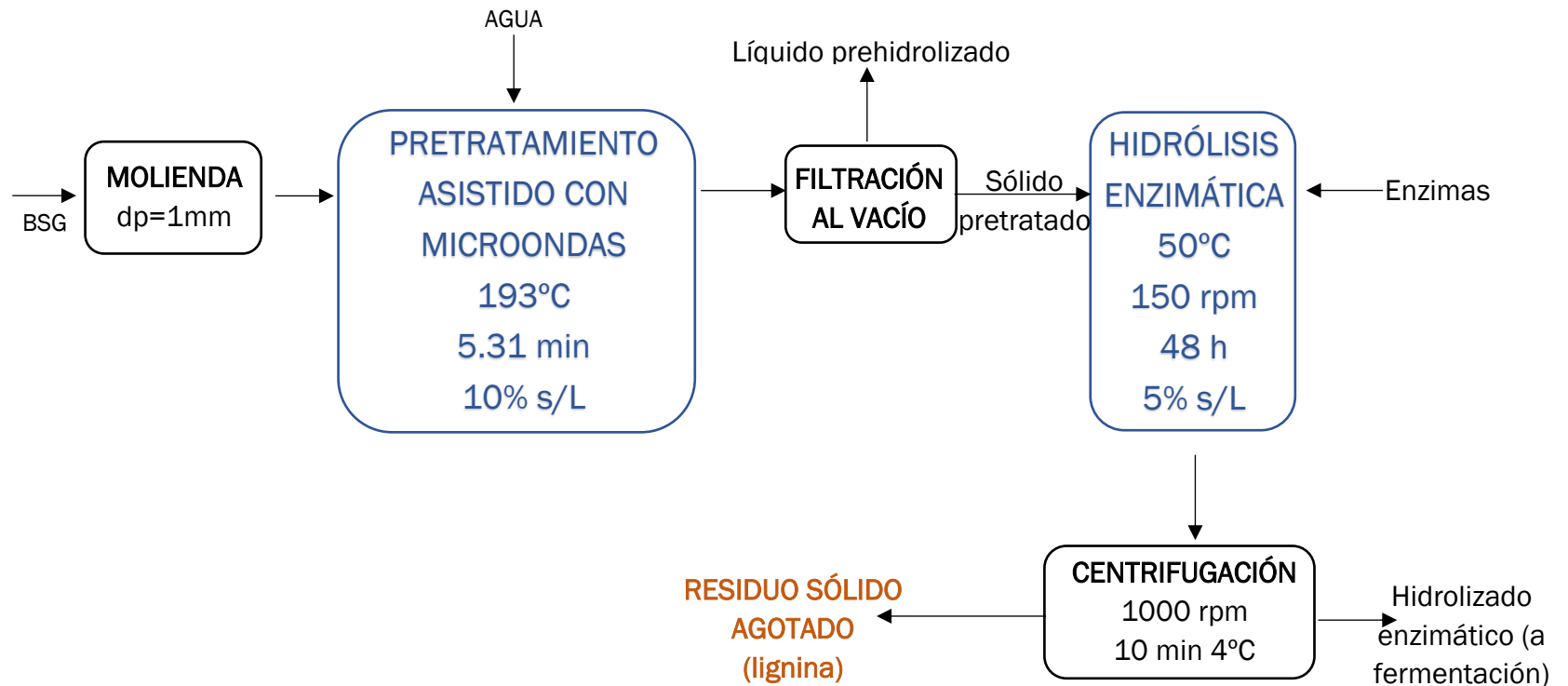


Figura 21-Esquema del procedimiento experimental para la obtención del residuo sólido agotado tras la HE y un pretratamiento asistido con microondas hidrotérmico en condiciones óptimas.

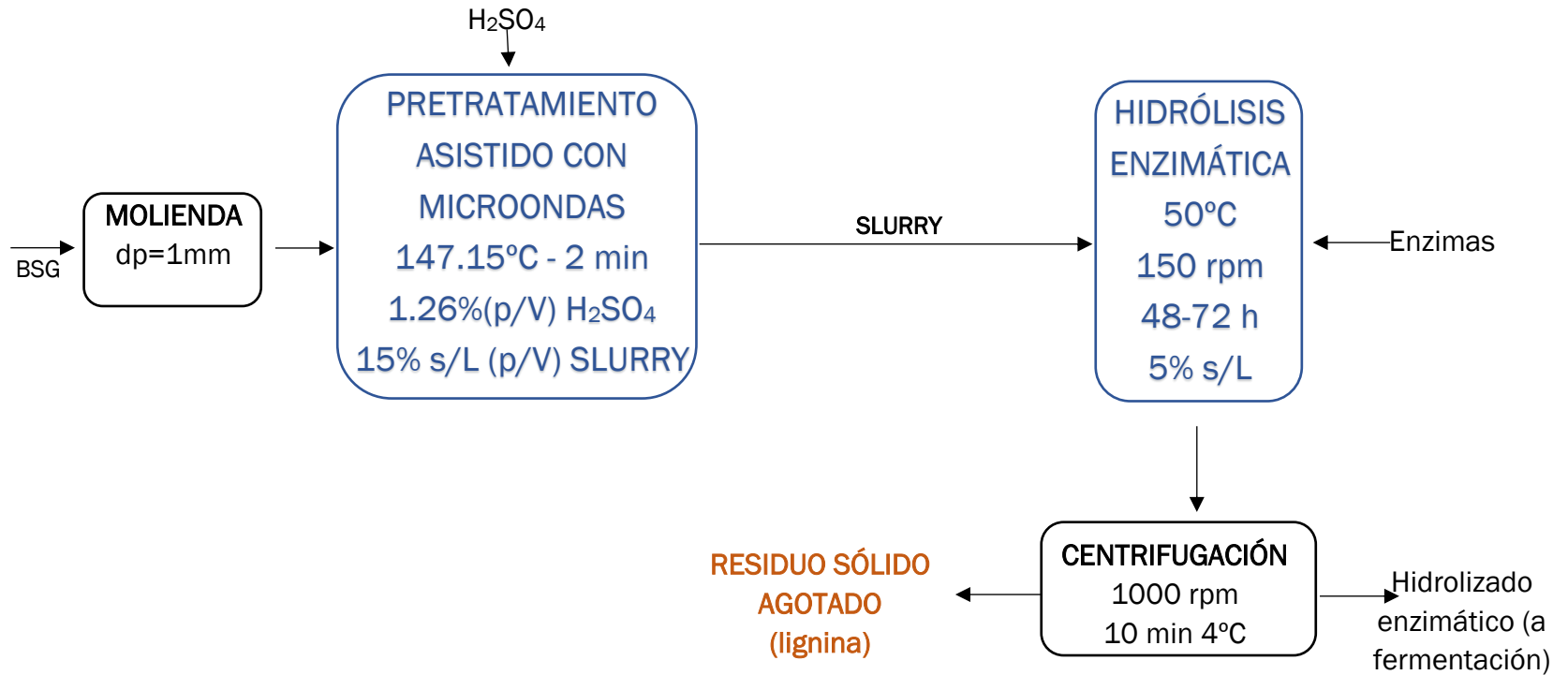


Figura 22-Esquema del procedimiento experimental para la obtención del residuo sólido agotado tras la HE y un pretratamiento asistido con microondas con catalizador ácido diluido en condiciones óptimas.

3.1. . Materiales y Métodos.

3.1.1. Procedimiento experimental: pretratamiento con microondas hidrotérmico

3.1.1.1. *Lavado de la materia prima:*

En primer lugar, se lava el BSG con agua hasta obtener un pH=4.3-4.5. Este proceso de lavado requiere la utilización de un embudo Büchner, con el correspondiente filtro, conectado a un Kitasato y a una bomba de vacío. Una vez se haya lavado el BSG y filtrado el agua de lavado, se procede a realizar el siguiente paso que es el secado de la materia prima.

3.1.1.2. *Secado y molienda del BSG lavado:*

Este paso se lleva a cabo en estufa a una temperatura de 60°C durante 72h. Así se obtuvo un BSG con humedad del 2,6%.

Se molió el BSG seco con ayuda de un molinillo de café (Moulinex, A505, Francia) obteniendo un BSG con tamaño de partícula inferior a 1mm. Una vez triturado, se homogeneiza y se realiza la siguiente etapa, el pretratamiento.

3.1.1.3. *Pretratamiento asistido con microondas:*

Se utilizó un reactor de microondas cuyo modelo es Multiwave PRO SOLV. 50 Hz con rotor tipo 16HF100 (Anton Para GmbH, Austria, Europa). Este reactor es cerrado y está compuesto por dos magnetrones estándar de 1000 W y su potencia máxima es de 1800 W. Al ser un reactor cerrado se podrán alcanzar temperaturas más altas (150-250°C) obteniendo menor tiempo de reacción y mayor rendimiento. [47] Dentro del rotor se encuentran hasta 16 recipientes a presión, hechos de cerámica y PTFE-TFM, equipados con agitadores magnéticos y cuya capacidad es de 100 ml. Los recipientes son cerrados con tapones que contienen, uno de ellos, el sensor de presión/temperatura interna para controlar la energía de microondas aplicada sobre los mismos y el resto contienen sensores de temperatura de infrarrojo (IR) para registrar la temperatura de todos los recipientes en continuo.

Las condiciones de operación del pretratamiento fueron previamente optimizadas llevando a cabo un diseño de experimentos con el fin de alcanzar 3 objetivos clave al mismo tiempo [47]:

- Maximizar la cantidad de azúcares hemicelulósicos en la fracción de líquido prehidrolizado (RAHL).

- Maximizar el rendimiento de la hidrólisis enzimática (Y_{HE}), es decir, recuperar la máxima cantidad de glucosa tras la hidrólisis enzimática.
- Minimizar la presencia de inhibidores totales en la fracción de líquido prehidrolizado.

Con el diseño de experimentos se determinó la temperatura óptima de pretratamiento de $192,69^{\circ}\text{C} \approx 193^{\circ}\text{C}$. El tiempo óptimo de reacción para esta temperatura es de 5 minutos 21 segundos (5,35min). [47]

La materia prima seca y triturada se introduce en los recipientes y se mezcla con agua en una relación sólido-líquido del 10% (p/V), es decir, se introducen 5,13g de BSG en 50ml de agua ya que se tiene en cuenta la humedad del BSG. A continuación, se homogeneiza la mezcla agua-bagazo con un agitador magnético. Después, los tubos se cierran herméticamente con tapones que permitirán que los recipientes puedan soportar altas presiones. Se introducen los recipientes en el microondas y el reactor se calienta hasta alcanzar la temperatura óptima de mantenimiento. Una vez alcanzada, tiene lugar el pretratamiento durante el tiempo de reacción óptimo. Tras este tiempo, comienza el enfriamiento hasta alcanzar una temperatura de 55°C . Las condiciones de operación que tuvieron lugar en esta etapa se recogen en la Tabla 3. Se observa que tanto las condiciones de operación como la diferencia de temperaturas entre tubos (15°C) fueron las estimadas.

PRETRATAMIENTO	
Número de tubos	8
Máximo incremento de P (bar/s)	0,5
Máxima Presión (bar)	40
Potencia (W)	1200
Máxima Tª interna (°C)	240
Máxima Tª infrarrojo (°C)	210
Tª óptima (°C)	193
Tiempo de reacción (min)	5,35
Relación BSG - agua (% p/V)	10
P (bar)	14,2
Potencia real (W)	1124
Máxima Tª interior alcanzada (°C)	196
Tª infrarrojo alcanzada (°C)	168-182

Tabla 3- Pretratamiento MW hidrotérmico experimental.

Una vez completado el enfriamiento se procede a filtrar al vacío la suspensión de los recipientes a presión separando la fase sólida (sólido pretratado) de la fracción líquida.

3.1.1.4. Filtración al vacío para separar sólido-líquido pretratados:

Para la filtración al vacío se necesita un Büchner-Kitasato conectado a una bomba de vacío para poder separar las dos fracciones. La fase líquida obtenida será el llamado líquido prehidrolizado y contendrá la mayor parte de la hemicelulosa que se utilizará para su transformación en productos químicos de alto valor añadido como es el caso de los xilooligómeros (arabinoxilanos en su mayoría).

Una vez separada la fracción líquida de la mezcla, se procede a lavar la fase sólida con agua. Esta fase sólida contendrá la mayor parte de celulosa y lignina de la materia prima. Después del lavado de la fracción sólida, se da paso al secado de esta en una estufa a 50-60°C durante 24-48h. Parte de esta fase sólida se utilizará como sustrato en la posterior etapa de hidrólisis enzimática. [47]

Tras el tiempo de secado se pesó el sólido obtenido previamente homogeneizado para la determinación de la recuperación del sólido en g/100g BSG. Éste sólido pretratado se denomina WIS por ser un sólido insoluble en agua (Water Insoluble Solid).

3.1.1.5. Hidrólisis enzimática:

Se utilizó en esta etapa un agitador orbital, en concreto el equipo Comecta Optic Iymen. Para que tenga lugar la hidrólisis enzimática, se utilizó una disolución tampón 0,05M de ácido cítrico-citrato a pH=4,8. En la preparación de esta se mezclan 230 ml de ácido cítrico (anhidro, 0,1M) con 270 ml de citrato sódico (0,1M) y agua destilada hasta completar 1L. A continuación, se ajusta el pH a 4,8. En este experimento se utilizó un complejo enzimático denominado Cellic CTec2 proporcionado por Novozymes A/S, Dinamarca. Las condiciones óptimas de esta etapa fueron establecidas previamente de forma experimental y se muestra en la Tabla 4.

HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA	
Tª (°C)	50
rpm	150
Tiempo de reacción (h)	72
Relación sólido-líquido (% p/v)	5
Carga enzimática (FPU/g sustrato)	15
Actividad enzima Cellic CTec2 (FPU/mL)	90

Tabla 4-Condiciónes óptimas hidrólisis enzimática.

Una vez finalizada la hidrólisis enzimática se procede a separar mediante centrifugación la fracción líquida que contendrá la glucosa liberada por la transformación de la celulosa, de la fracción sólida que estará formada fundamentalmente por lignina y que es el objeto de interés de este TFG. A la

fracción sólida obtenida se le denomina residuo sólido agotado y parte de la lignina que contiene estará solubilizada (LAS) y parte no (LAI). Estos valores de lignina serán hallados en la caracterización del sólido, así como su contenido en humedad, cenizas, nitrógeno, y azúcares libres.

3.1.1.6. Centrifugación:

Se distribuye el contenido de la suspensión obtenida tras la hidrólisis enzimática en cuatro tubos de centrifuga, de tal forma que la misma esté equilibrada en peso, es decir, que los frascos que se vayan a situar en posiciones contrarias pesen lo mismo. El equipo de centrifugación que se utilizó fue Sorvall Legend RT+ Centrifuge, Thermo Scientific. Las condiciones de centrifugación fueron de 10000 rpm durante 10 minutos a 4°C. Una vez centrifugado, se separa el líquido del sólido y se realizan 3 centrifugados más para lavar el sólido con agua, separando la fase sólida de la líquida entre cada repetición. Finalmente, se obtiene el residuo sólido agotado que se secará en una estufa a 60°C durante 24h. Completado el tiempo de secado, el sólido obtenido será caracterizado. Parte de este se utilizará para determinar su contenido en cenizas y humedad, y otra parte será utilizado para determinar su contenido en azúcares simples y estructurales mediante una doble hidrólisis. Con métodos analíticos se podrá conocer su contenido en lignina (LAS: Lignina Ácido Soluble y LAI: Lignina Ácido Insoluble), nitrógeno y proteínas.

3.1.2. Procedimiento experimental: Pretratamiento con microondas catalizado por ácido diluido.

Como ya se ha explicado en la introducción de este apartado, el procedimiento experimental para la obtención del residuo sólido agotado tras la hidrólisis enzimática y pretratamiento asistido con microondas catalizado por ácido diluido es análogo al que tiene lugar con el pretratamiento asistido con microondas hidrotérmico a excepción de las condiciones de operación óptimas del pretratamiento y en el solvente utilizado en el mismo.

Las condiciones óptimas de operación del pretratamiento ácido de la biomasa fueron optimizadas previamente y se muestran a continuación: 147.15°C≈147°C, 2 min, 1.26% H₂SO₄ (p/V) y 15% (p/V) S/L.

Además, el pretratamiento catalizado por ácido diluido no requiere la separación de las fracciones sólida pretratada y líquida prehidrolizada, sino que la mezcla (slurry) se lleva directamente a la hidrólisis enzimática. Es decir, la etapa de filtración a vacío y secado posteriores al pretratamiento hidrotérmico no son necesarios en el pretratamiento ácido.

3.1.3. Métodos analíticos

Del residuo sólido agotado se analizará su composición en humedad, lignina (LAI y LAS), cenizas y el contenido en carbohidratos estructurales mediante la metodología analítica del laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL). También se determinará el contenido en nitrógeno mediante el método Kjeldahl.

A continuación, en la Tabla 5 se muestran las corrientes que se analizaron en el marco experimental de este TFG mediante los métodos analíticos correspondientes con el objetivo de obtener los valores de los parámetros de caracterización.

Fase	Corriente	Parámetro
Sólida	BSG inicial (sin pretratar)	Nitrógeno
		Proteína
	Residuo sólido agotado tras la he	Azúcares simples
		Azúcares estructurales
		Lignina (LAI y LAS)
		Cenizas y humedad
		Nitrógeno
Proteínas		
Líquida	Fracción líquida tras he	Azúcares simples

Tabla 5-Corrientes y parámetros analizados analíticamente.

Tanto los datos de laboratorio tomados durante el experimento, como los cálculos y resultados finales de la caracterización, se encuentran en el apartado de Anexos (Anexo I y Anexo II).

A continuación, la Figura 23 representa un esquema del pretratamiento experimental llevado a cabo para la caracterización del residuo sólido agotado y para la obtención de los parámetros de la Tabla 5. Algunos métodos también fueron realizados para caracterizar el BSG inicial en cuanto a su contenido en nitrógeno orgánico (método Kjeldahl) y para determinar el contenido en azúcares simples de la fracción líquida obtenida tras la hidrólisis enzimática.

Con objeto de caracterizar el BSG inicial y el sólido agotado tras la hidrólisis enzimática con su PCS, PCI, contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, cloro, azufre y oxígeno las muestras se enviaron a un laboratorio externo.

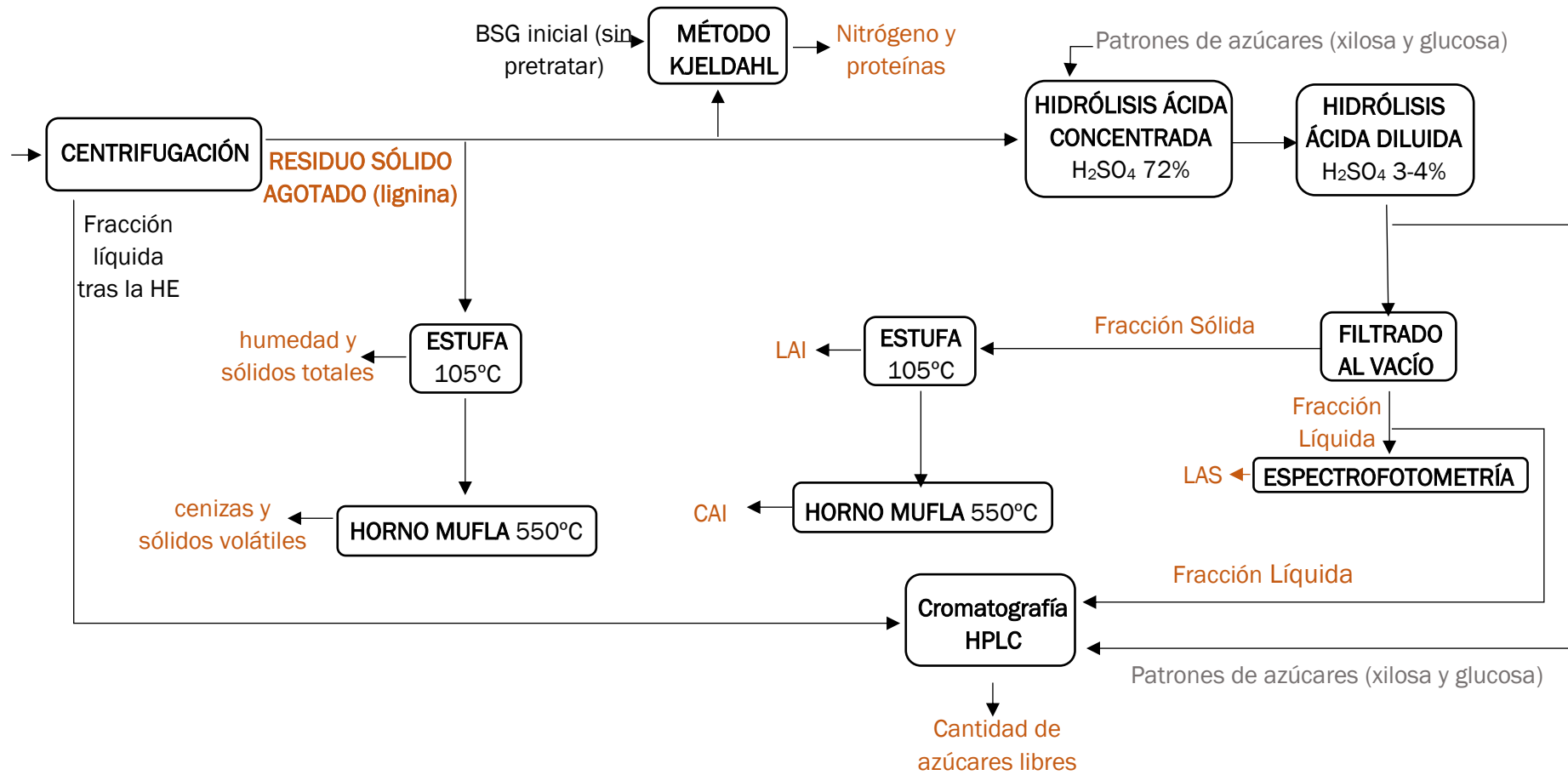


Figura 23- Esquema métodos analíticos utilizados para la caracterización del residuo sólido agotado resultante tras la HE.

3.1.3.1. Contenido en humedad y cenizas

Este análisis se realizó a tres muestras del residuo sólido agotado secado en una estufa a 60°C. Las muestras fueron de aproximadamente 1g cada una y se introdujeron en una estufa a 105°C durante 24h, tras la cual se obtuvieron las muestras secas y por diferencia de pesada, se pudo determinar la humedad y el contenido en sólidos totales del residuo sólido agotado (Anexo I y Anexo II). A continuación, las muestras son introducidas en un horno mufla donde estarán a 550°C durante 24h. Tras este tiempo, las muestras se habrán transformado completamente en cenizas, pudiendo caracterizar el residuo en cuanto a su contenido en cenizas y sólidos volátiles. Los porcentajes de cenizas, sólidos y humedad se calculan para cada muestra atendiendo a las siguientes expresiones. Finalmente se calculó la media de los valores obtenidos con las tres muestras y la desviación estándar. También se calculan los gramos de muestra seca con los datos de laboratorio (Anexo I y Anexo II).

$$\% \text{cenizas} = \frac{\text{g cenizas tras mufla}}{\text{g muestra tras estufa (105}^\circ\text{C)}}$$

$$\% \text{sólidos totales (ST)} = \frac{\text{g muestra tras estufa (105}^\circ\text{C)}}{\text{g muestra tras HE, centrifugado y estufa (60}^\circ\text{C)}}$$

$$\% \text{humedad} = 1 - \% \text{sólidos (ST)}$$

$$\% \text{sólidos volátiles} = 100 - \% \text{cenizas}$$

3.1.3.2. Determinación de azúcares libres y estructurales:

La determinación de azúcares estructurales en el residuo sólido agotado consta de dos etapas de hidrólisis ácida, tal y como se describe a continuación:

Hidrólisis ácida concentrada:

Para llevar a cabo esta hidrólisis se necesitan 3 muestras de 0,3g de sólido agotado seco mezclados con 3 ml de H₂SO₄ concentrado al 72%. Además, para comprobar si ha tenido lugar la degradación de azúcares (y si es así, corregirla en las muestras) se preparan muestras con patrones de azúcares de glucosa y xilosa. En este TFG se prepararon 3 muestras de cada patrón, es decir, 3 muestras de 0,3g de glucosa en 3 ml de H₂SO₄ al 72% cada una y 0,3g de xilosa con 3ml de H₂SO₄ al 72% cada una. A continuación, se introducen los tubos con las 9 muestras en un baño de agua, previamente calentado a una temperatura de 30°C, durante 1 hora y con agitación cada 15 minutos. Una vez completado el tiempo de hidrólisis ácida concentrada tiene lugar la hidrólisis ácida diluida.

Hidrólisis ácida diluida:

En primer lugar, se diluyen las muestras obtenidas tras la hidrólisis ácida concentrada añadiéndolas 84 ml de agua a cada una para obtener H₂SO₄ al 4%, utilizando para esta dilución frascos de vidrio ISO de 250 ml. Una vez pesadas y diluidas las 9 muestras se procede a introducirlas en un autoclave. El autoclave se calentó hasta alcanzar una temperatura de 120°C, después se mantuvo en esa temperatura durante 1 hora y finalmente se enfrió hasta alcanzar 94°C. Una vez completado el tiempo de hidrólisis se enfriaron las muestras en un baño de hielo durante 15-20 minutos. A continuación, se pesaron los frascos de nuevo y se comparó con el peso previo al autoclave.

El siguiente paso fue filtrar a vacío la suspensión obtenida tras la doble hidrólisis para poder analizar el contenido en LAS por relación con la absorbancia medida por espectrofotometría y su contenido en azúcares simples medido por cromatografía de líquidos (HPLC) (Anexo I y Anexo II).

Determinación de azúcares simples

Las concentraciones de azúcares simples (glucosa y xilosa) del residuo sólido agotado se midieron por cromatografía de líquidos (HPLC) en una columna Aminex HPX-87H. Para medir la concentración de azúcares se utilizó un detector del índice de refracción (Waters 2414). El equipo de cromatografía consta de una fase móvil que en este experimento fue 0,01N H₂SO₄ preparada previamente con 278 µL de H₂SO₄ al 96% y agua pura hasta completar 1L. El flujo fue de 0,6 ml/min y la temperatura de 30°C (solventes) o 60°C (azúcares, ácidos orgánicos, furfural y 5-(hidroximetil)-furfural)). [47]

Con este método se determinó la cantidad de azúcares libres presentes en las muestras de caracterización del sólido agotado y del líquido tras la HE. Los viales que se introdujeron en el HPLC se prepararon previamente tomando 1 ml de cada muestra y de cada patrón, pasándolas por filtros de Nylon de 0,2 µm. Las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado, analizando en total 10 muestras y teniendo en cuenta los resultados medios y las desviaciones estándar para los cálculos posteriores (inferiores al 2%).

Una vez determinadas las concentraciones de los patrones de azúcares por cromatografía se podrá calcular un factor de corrección relacionándolas con las concentraciones iniciales de los mismos que se obtienen, tal y como se explica a continuación, tanto para la glucosa como para la xilosa:

$$\frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ inicial teórica patrón} = \frac{\text{g pesados inicialmente}}{\frac{3\text{ml H}_2\text{SO}_4 + 84\text{ml H}_2\text{O}}{1000\text{ml}} \text{ L}} = \frac{\text{g iniciales}}{0.087\text{L}}$$

Así, el factor de corrección de cada una de las muestras patrones de los azúcares se calcula dividiendo la concentración inicial teórica calculada y la concentración medida por el HPLC (mismo procedimiento para la glucosa que para la xilosa):

$$\text{factor de corrección} = \frac{\text{inicial teórica patrón} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)}{\text{medida patrón del HPLC} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)}$$

Se obtienen por lo tanto tres factores de corrección para cada patrón (glucosa y xilosa) por lo que se hizo una media de los tres y con este factor de corrección medio se corrigieron las concentraciones medidas por HPLC de glucosa y xilosa en el residuo mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ muestra corregido} = \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ medida muestra del HPLC} \cdot \text{factor de corrección medio}$$

Para el cálculo de la cantidad de azúcar (g) por cada 100 g de sólido agotado, es necesario conocer el peso en seco de cada muestra. Previamente a este paso se ha calculado el contenido en humedad y sólidos totales de cada muestra (Anexo II), obteniendo un valor medio del contenido en sólidos totales. Asimismo, el peso de la muestra seca será:

$$\text{Muestra seca (g)} = \text{Muestra inicial (g)} \cdot \% \text{ sólidos totales}$$

$$\frac{\text{g azúcar (glucosa o xilosa)}}{100\text{g sólido agotado seco tras la HE}} = \frac{\frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ corregidos} * 0.087\text{L}}{\text{g muestra seca}} \cdot 100$$

Determinación de azúcares estructurales

Finalmente, con los resultados obtenidos sobre la cantidad corregida de azúcares libres presentes en las muestras (glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa y manosa) se pudo calcular el contenido en carbohidratos estructurales (celulosa y hemicelulosa) tal y como se muestra en las siguientes expresiones. Los valores de concentraciones de azúcares en las muestras obtenidos experimentalmente (HPLC), los resultados de los cálculos correspondientes a la corrección de la degradación de azúcares, así como el contenido en azúcares simples y estructurales del sólido agotado se encuentran en el apartado de Anexos (Anexo I y Anexo II).

$$\% \text{Celulosa} = \frac{\frac{\text{g glucosa}}{100\text{g sólido agotado}}}{1.1}$$

$$\% \text{Hemicelulosa} = \frac{\left(\frac{\text{g xilosa}}{100\text{g sólido agotado}} + \frac{\text{g arabinosa}}{100\text{g sólido agotado}}\right)}{1.13} + \frac{\frac{\text{g galactosa}}{100\text{g sólido agotado}} + \frac{\text{g manosa}}{100\text{g sólido agotado}}}{1.1}$$

3.1.3.3. *Determinación de lignina: lignina ácido insoluble (LAI) y lignina ácido soluble (LAS):*

Se utilizó un equipo para filtrar a vacío varias muestras a la vez con el fin de agilizar el proceso. Se filtraron los 3 frascos correspondientes al sólido agotado sometido a la doble hidrólisis ácida y se retiraron 3 muestra del líquido filtrado. Este líquido se utilizó para la caracterización del residuo sólido agotado mediante la determinación de la cantidad de lignina ácido soluble (LAS) del residuo por espectrofotometría y los azúcares libres que contiene mediante cromatografía de líquidos (HPLC).

LAI (lignina ácido insoluble) y CAI (cenizas ácido insoluble):

Una vez filtradas todas las muestras, la fase sólida se introduce en crisoles (junto con el filtro de la filtración al vacío) y se llevan a secar en una estufa a 105°C durante 24h de la que se obtendrá la cantidad de LAI del residuo. A continuación, se llevan las muestras secas a un horno mufla durante 24h a 550-650°C. Transcurrido este tiempo toda la muestra se habrá transformado en cenizas (CAI). Por lo tanto, con este método se determinó la cantidad de Lignina Ácido Insoluble (% LAI) y de cenizas ácido insoluble (% CAI) tal y como se explica a continuación:

$$\%CAI = \frac{\text{g cenizas tras mufla}}{\text{g muestra seca}} \cdot 100$$

$$\%LAI = \left(\frac{\text{g muestra tras la estufa } 105^{\circ}\text{C}}{\text{g muestra seca}} \cdot 100 \right) - \%CAI$$

LAS (lignina ácido soluble):

La espectrofotometría es el método que se realiza con el fin de conocer la cantidad de Lignina Ácido Soluble (LAS) que contiene el sólido agotado utilizando una ecuación que relaciona la absorbancia del líquido obtenido tras la hidrólisis con el contenido en LAS. Para poder realizar este método hay que hacer una dilución 1:40, es decir, 1ml de muestra de líquido obtenido tras la última filtración al vacío en 39ml de H₂SO₄ al 3-4%. Se prepararon 3 diluciones correspondientes a las 3 muestras de líquido. Estas se llevaron al espectrofotómetro y se midió su absorbancia a una longitud de onda de 205 nm. Con los valores de las absorbancias (comprendidas entre 0,2-0,7) se pudo calcular la cantidad de lignina ácido soluble, es decir, la lignina disuelta en el líquido. La expresión que relaciona las absorbancias con el contenido en LAS es la siguiente:

$$\%LAS = \left(\frac{(\text{Absorbancia a } \lambda = 205\text{nm}) \cdot 0.07909090908 \cdot 40}{\text{g muestra seca}} \cdot 100 \right)$$

3.1.3.4. *Determinación de nitrógeno orgánico:*

Se denomina Nitrógeno Kjeldahl al nitrógeno orgánico y amoniacal que se determinan juntos en este método. El proceso consiste en el hecho de que en presencia de ácido sulfúrico y un catalizador a una temperatura controlada (370°C), el nitrógeno se transforma en sulfato de amonio. A continuación, el amoniaco se destilará en medio alcalino (NaOH) y se absorberá en ácido bórico (H₃BO₃). Por último, el amoniaco se determina por titulación con ácido sulfúrico de concentración normalizada frente a patrón.

Para analizar las muestras sólidas se prepararon disoluciones con 0,05g de cada muestra en 250 ml de agua en cada tubo de digestión. Las determinaciones se realizan por duplicado. A cada tubo de digestión se le añadieron pastillas que actuaron como catalizadores y 6ml de ácido sulfúrico. Las pastillas se llaman comúnmente catalizadores Kjeldahl y están formadas por sulfato de cobre pentahidratado ((Cu) 0,3% in CuSO₄ · 5 H₂O).

Para la digestión se colocó el soporte con las muestras en los tubos en el bloque de digestión dentro del colector de humos y se conectó a una trompa de vacío. Finalmente, se abrió el agua de refrigeración y se programó el equipo para que alcance 370°C y se mantenga durante 60min. Al finalizar el proceso de digestión se dejaron enfriar los tubos unos 15 minutos y se procedió a destilar el digerido.

Previamente a la destilación se han de realizar en el siguiente orden un precalentamiento, una limpieza y una predestilación en la que se dosifican 100 ml de bórico, 25 ml de agua destilada, 15 ml de NaOH. A continuación, se destiló el digerido con una corriente de vapor durante 10 minutos, dosificando 5ml de agua destilada, 15ml de NaOH. Tanto el agua destilada como el hidróxido sódico se dosifican al tubo de digestión y los 100 ml de bórico indicador se introducen en un erlenmeyer en el que se recogió el condensado. Es importante comprobar que el agua destilada de refrigeración está siempre circulando y que los recipientes de los compuestos dosificadores no están nunca vacíos. El ácido bórico actúa como indicador puesto que antes de recoger el condensado el erlenmeyer contiene 100 ml de bórico de color morado y tras la destilación y recogida del condensado el color es verde.

Una vez han pasado los 10min de destilación, se retiró el erlenmeyer con el destilado y se realizó la valoración. Para valorar el destilado se necesita ir añadiendo ácido sulfúrico de concentración conocida y normalidad 0,02N mediante agitación. El color del destilado cambió de verde a morado intenso; es en el punto de viraje donde se anotó el valor de volumen de sulfúrico consumido.

La ecuación que relaciona el volumen de sulfúrico consumido en la valoración con el contenido en nitrógeno de la muestra es la siguiente:

$$\% N = \frac{(\text{Normalidad sulfúrico} \cdot \text{Volumen consumido (ml)}) \cdot 14}{10 \text{ g}}$$

A partir del contenido en nitrógeno de las muestras se calculó el contenido en proteína tal y como se explica a continuación:

$$\text{Proteína (\%)} = \text{Nitrógeno (\%)} \cdot 6.25$$

Tanto los resultados experimentales como la composición en nitrógeno de las muestras que se analizaron con el método Kjeldahl se encuentran en el apartado de Anexos (Anexo III).

3.2. Resultados experimentales

Cabe destacar que, en la caracterización del residuo sólido agotado, los resultados obtenidos experimentalmente están referidos a 100g de sólido agotado. Para obtener estos resultados referido a 100g de materia prima sin pretratar se necesitaron las recuperaciones gravimétricas tanto para el de pretratamiento hidrotérmico como para el de pretratamiento ácido. Estas fueron calculadas experimentalmente y tanto los resultados como las ecuaciones utilizadas se encuentran en el apartado de anexos (Anexo IV).

No obstante, como ya se ha explicado anteriormente, la caracterización completa que lleva a cabo este TFG es la del residuo sólido agotado obtenido con el pretratamiento hidrotermal. El bagazo de cerveza ya se caracterizó previamente y el residuo sólido agotado obtenido con el pretratamiento ácido, aunque no fue obtenido experimentalmente como el del hidrotérmico, se hicieron los cálculos correspondientes para su caracterización con los datos disponibles de experimentos anteriores.

A continuación, se muestran los resultados de caracterización: los resultados ya disponibles (calculados en otros experimentos) se recogen en la Tabla 6, los calculados con datos obtenidos experimentalmente se recogen en la Tabla 9 (Anexo II) y los calculados con datos de experimentos previos se muestran en la Tabla 12 (Anexo II). También se muestran en la Tabla 7, la Tabla 10 y la Tabla 13 los resultados de caracterización proporcionados por un laboratorio externo que incluyen su composición elemental y el poder calorífico del sólido.

Además, se lleva a cabo una comparativa entre los sólidos del marco de este TFG y otros tipos de biomasa, comparando sus composiciones y su poder calorífico.

3.2.1. Caracterización del BSG sin pretratar.

La materia prima es el bagazo de cerveza obtenido como subproducto en una cervecera industrial. La caracterización de este fue realizada en experimentos previos excepto el contenido en contenido en nitrógeno y proteínas que fueron obtenidos en este TFG mediante el método Kjeldahl. La Tabla 6 muestra la composición del bagazo de cerveza. Los valores relativos a su composición elemental y poder calorífico se encuentran recogidos en la Tabla 7.

	Materia Prima BSG (%)
Celulosa	17,89 ± 0,31
Hemicelulosa	28,67 ± 0,80
LAI	19,43 ± 1,21
LAS	6,35 ± 0,10
Lignina total	25,78 ± 1,21
Cenizas totales	2,72 ± 0,13
grupos acetilos	1,04 ± 0,05
Extractivos	2,33 ± 0,14
Glucosa en extractivos	1,34 ± 0,10
Almidón	2,11 ± 0,02
Proteína	28,35

Tabla 6- Caracterización del bagazo de cerveza sin tratar.

	s/seco
Carbono (%)	51,09
Hidrógeno (%)	6,80
Nitrógeno (%)	4,65
Cloro (%)	0,010
Azufre (%)	0,32
Oxígeno (%) (calculado)	34,72
Poder calorífico superior (PCS)v (kcal/kg)	5214
Poder calorífico inferior (PCI)v (kcal/kg)	4867
Poder calorífico inferior (PCI)p (kcal/kg)	4850

Tabla 7- Resultados sobre el contenido de la materia prima BSG sin tratar. Laboratorio externo.

3.2.2. Pretratamiento hidrotérmico asistido por microondas: caracterización del sólido agotado

La Tabla 8 recoge los valores de las recuperaciones gravimétricas (RTG) calculadas en el apartado de anexos (Anexo IV) mientras que la Tabla 9 y la Tabla 10 muestran la composición del residuo sólido.

Recuperaciones gravimétricas (%)	
RTG _{seco} pretratamiento	48,5
RTG _{seco} hidrólisis	56,13

Tabla 8-Recuperaciones gravimétricas residuo sólido agotado tras HE y pretratamiento hidrotérmico. Calculado en el Anexo IV.

	g/100 sol agotado tras HE	g/100 g materia prima
Glucosa	2,49	0,68
Xilosa	1,34	0,36
Celulosa	2,27	0,62
Hemicelulosa	1,19	0,32
LAI	70,98	19,32
LAS	4,40	1,20
Lignina total	75,38	20,52
Humedad	2,68	0,73
CAI	2,59	0,70
Cenizas	2,94	0,80
Sólidos volátiles	97,06	26,42

Tabla 9-Resultados contenido del sólido agotado tras la HE y pretratamiento hidrotérmico en condiciones óptimas g/(100g materia prima (BSG)) y en g/(100g de sólido agotado tras la HE).

	s/seco
Carbono (%)	62,21
Hidrógeno (%)	7,79
Nitrógeno (%)	6,17
Cloro (%)	0,009
Azufre (%)	0,53
Oxígeno (%) (calculado)	20,40
Poder calorífico superior (PCS)v (kcal/kg)	6809
Poder calorífico inferior (PCS)v (kcal/kg)	6415
Poder calorífico inferior (PCS)p (kcal/kg)	6399

Tabla 10-Resultados contenido sólido agotado tras HE y pretratamiento MW-agua. Laboratorio externo.

3.2.3. Pretratamiento ácido asistido por microondas: caracterización del sólido agotado

La Tabla 11 recoge los valores de las recuperaciones gravimétricas (RTG) calculadas en el apartado de anexos (Anexo IV) mientras que la Tabla 12 y la Tabla 13 muestran la composición del residuo sólido.

Recuperaciones gravimétricas (%)	
RTG _{seco} pretratamiento	52,88
RTG _{seco} hidrólisis enzimática	35,68

Tabla 11-Recuperaciones gravimétricas residuo sólido agotado tras HE y pretratamiento catalizado por ácido diluido. Calculado en el Anexo IV.

	g/100g sólido agotado tras la HE	g/100 g BSG inicial
Glucosa	4,88	0,92
Xilosa	0,74	0,14
Celulosa	4,43	0,84
Hemicelulosa	0,66	0,12
LAI	57,25	10,80
LAS	6,71	1,27
Lignina total	63,96	12,07
Humedad	3,44	0,65
CAI	3,42	0,64
Cenizas	3,95	0,75
Sólidos volátiles	96,05	18,12

Tabla 12- Resultados contenido del sólido agotado tras la HE y pretratamiento con catalizador ácido en condiciones óptimas g/(100g materia prima (BSG)) y en g/(100g de sólido agotado tras la HE).

	s/seco
Carbono (%)	60,13
Hidrógeno (%)	7,80
Nitrógeno (%)	6,88
Cloro (%)	0,009
Azufre (%)	0,68
Oxígeno (%) (calculado)	20,52
Poder calorífico superior (PCS) _v (kcal/kg)	6567
Poder calorífico inferior (PCS) _v (kcal/kg)	6170
Poder calorífico inferior (PCS) _p (kcal/kg)	6154

Tabla 13-Resultados contenido sólido agotado tras HE y pretratamiento MW-Sulfúrico. Laboratorio externo.

3.2.4. Comparativa con otros tipos de biomásas:

En las siguientes tablas se muestran las composiciones y el poder calorífico de diferentes tipos de biomásas sólidas (algunas lignocelulósicas y otras no) para que se pueda hacer la comparativa con el BSG utilizado en este TFG, así como con los residuos sólidos agotados obtenidos.

	% CELULOSA	% HEMICELULOSA	% LIGNINA	Referencia
Paja de trigo	30	50	15	[5, 13, 22, 48]
Paja de arroz	27-32	24-34	12-18	[13, 22, 48]
Mazorcas de maíz	45	35	15	[5, 22, 48]
Hojas	15-20	80-85	0	[5, 22, 48]
Esparto	46.8	27.5	27.7	[20]
Residuos agrícolas-urbanos	44,3	24,3	31,4	[20]
Residuos forestales	52,5	27,3	20,2	[20]
Bagazo de caña	42	22	21	[48]
Pasto	45	31	12	[22, 48]

Tabla 14-Contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina de diferentes materiales lignocelulósicos.

En primer lugar, cabe destacar que el contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina de la materia prima utilizada en este TFG no se asemeja a ninguna composición de los materiales lignocelulósicos mostrados en la Tabla 14 ya que contiene más hemicelulosa y lignina que celulosa. La elección del BSG como materia prima fue debido a su alto contenido en carbono e hidrógeno que, como se puede comprobar, es mayor que el de cualquier biomasa de la Tabla 15 y similar a alguno de la Tabla 16 (torta de colza y corteza (coníferas)). Se busca un elevado contenido en carbohidratos en la biomasa desde el punto de vista de la producción de biocombustibles.

Como era de esperar tras el procedimiento experimental, el residuo sólido agotado obtenido en este TFG está compuesto fundamentalmente por lignina, lo que será clave para su valorización. De hecho, en comparación con el resto de los materiales presentes en la Tabla 14 y en comparación con el BSG inicial, su contenido en lignina es prácticamente el doble que el del resto.

	%N	%C	%H	%O	% Humedad	% SV	% cenizas
Residuos agrícolas	1,98	48,21	5,79	44,02	12,67	69,6	2,54
Residuos urbanos	2,11	47,92	5,92	44,05	13,75	66,3	2,46
Residuos forestales	0,65	40,12	5,44	53,79	9,68	73,28	1,82
Paja	0,21	42,93	6,16	50,7	6,43	81,2	1,14
Esparto	0,5	38,16	5,4	55,94	7,85	75,23	2,42

Tabla 15-Composición elemental, sólidos volátiles (SV) y cenizas de diferentes materiales lignocelulósicos. [20]

	% peso (seco)						
	C	H	O	N	K	S	Cl
Píceas (con corteza)	49,8	6,3	43,2	0,13	0,13	0,015	0,005
Haya (con corteza)	47,9	6,2	43,3	0,22	0,22	0,015	0,006
Álamo (monte bajo rotación corta)	47,5	6,2	44,1	0,42	0,35	0,031	0,004
Sauce (monte bajo rotación corta)	47,1	6,1	44,2	0,54	0,26	0,045	0,004
Corteza (coníferas)	51,4	5,7	38,7	0,48	0,24	0,085	0,019
Miscanthus	47,5	6,2	41,7	0,73	0,7	0,15	0,22
Paja de trigo	45,6	5,8	42,4	0,48	1	0,082	0,19
Triticale (grano)	43,5	6,4	46,4	1,68	0,6	0,11	0,07
Torta de colza	51,5	7,4	30,1	4,97	1,6	0,55	0,019

Tabla 16-Composición elemental de diferentes biomásas sólidas. [49]

En lo que se refiere a la composición se comparará el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, cloro, azufre y oxígeno medidos en los sólidos con los contenidos de las biomásas presentes en la Tabla 15 y en la Tabla 16.

- Contenido en carbono: el contenido en carbono mayor es el del residuo sólido agotado obtenido con el pretratamiento hidrotérmico, seguido del obtenido con el pretratamiento catalizado por ácido diluido y después el del BSG que tiene contenidos en carbono similares a la torta de colza y la corteza (coníferas). Interesa que los residuos sólidos agotados obtenidos en el proceso tengan un contenido en carbono elevado puesto que podrán ser buenos combustibles en el caso de querer valorizarlos como tal. [49]
- Contenido en hidrógeno: es similar en los residuos sólidos agotados, ambos superiores al contenido en hidrógeno del BSG sin pretratar. Si se hace una comparativa con el resto de las biomásas sólidas, hay alguna que tiene un porcentaje de hidrógeno similar, la torta de colza. Las demás biomásas presentan una composición en hidrógeno menores que los de los residuos y que el del bagazo de cerveza sin pretratar.
- Contenido en nitrógeno: el que tiene mayor contenido en nitrógeno es el residuo sólido agotado del pretratamiento catalizado seguido del sólido del pretratamiento hidrotermal, siendo los dos superiores al del BSG inicial y al de todas las biomásas presentes en la Tabla 15 y en la Tabla 16. La que más se asemeja al contenido en nitrógeno de los residuos y del bagazo inicial es la de la torta de colza, con un 4,47% (p/p) de nitrógeno. Desde el punto de vista de la combustión, no interesa que un combustible tenga elevado contenido en nitrógeno puesto que, durante la combustión, puede unirse en cierta medida al oxígeno del aire para formar gases tóxicos (NO_x).
- Contenido en azufre: es superior en el residuo sólido agotado del pretratamiento catalizado con ácido diluido que en el del pretratamiento hidrotermal, ambos mayores al del BSG inicial y al del resto de biomásas mostradas en la Tabla 15 y en la Tabla 16. No obstante, el contenido en

azufre analizado en los tres sólidos es inferior al 1%, lo que conviene si se va a utilizar como combustible ya que al oxidarse durante la combustión se emiten gases tóxicos (por ejemplo, el SO₂).

- Contenido en cloro: el de los tres sólidos del TFG es inferior al 0,01% por lo que se considera su contenido prácticamente nulo. Si se quiere valorizar el residuo como combustible, se necesita que tenga bajo contenido en cloro ya que, a pesar de que se trata de un elemento no combustible, puede implicar explosiones o incendios en presencia de otras sustancias. [50]
- Contenido en oxígeno: es superior en las biomásas de la Tabla 15 y la Tabla 16 que en el BSG inicial y bastante superior al de los residuos sólidos agotados, siendo el del obtenido con el pretratamiento ácido ligeramente superior al del hidrotermal.
- Contenido en cenizas: es superior en los residuos sólidos que en las biomásas de la Tabla 15. No obstante, es un contenido muy bajo en todos los sólidos (inferior al 4%).

		x	PCS (kcal/kg)	x	PCI (kcal/kg)	x	PCI (kcal/kg)
Leñas y ramas	Coníferas	0%	4950	20%	3590	40%	2550
	Fronosas	0%	4600	20%	3331	40%	2340
Serrines y virutas	Coníferas	0%	4880	15%	3790	35%	2760
	Fronosas autóctonas	0%	4630	15%	3580	35%	2600
	Fronosas tropicales	0%	4870	15%	3780	35%	2760
Corteza	Coníferas	0%	5030	20%	3650	40%	2650
	Fronosas	0%	4670	20%	3370	40%	2380
Paja de cereales		0%	4420	10%	3630	20%	3160
		0%	4420	30%	2700	-	-
Residuos de campo		0%	4060	10%	3310	15%	3090
Residuos agrícolas		0%	3611,35	0%	3733,7	-	-
Residuos urbanos		0%	3546,86	0%	5660,85	-	-
Residuos forestales		0%	3931,4	0%	3326,4	-	-

Tabla 17-Poder calorífico de diferentes tipos de biomasa. Referencia: [20, 51] y tabla de "poderes caloríficos de las principales fuentes energéticas" proporcionada por el IDEA.

En cuanto a los poderes caloríficos observados en la Tabla 17, no hay ninguno que sea superior al del sólido agotado del pretratamiento hidrotérmico. No obstante, todos los PCS de las muestras analizadas son superiores a los de los materiales mostrados en las tablas. El PCI observado de los residuos está medido en humedad 0%, por lo que si lo comparamos con aquellos de la Tabla 17 con la misma humedad, es bastante superior el de los residuos sólidos agotados. Es interesante que el PCS y el PCI del residuo sólido agotado que se pretende valorizar sea elevado, pues esto implicaría una obtención de bioenergía elevada por combustión.

4. Descripción de alternativas de valorización del residuo sólido agotado

Este TFG se centra en la investigación sobre las alternativas de valorización del residuo sólido agotado obtenido en el proceso de producción de biobutanol a partir de bagazo de cerveza. Se elegirá el método de valorización más eficiente y rentable económicamente atendiendo a los datos disponibles. En términos de rentabilidad del proceso global de obtención de biobutanol, tiene una gran importancia el uso efectivo de dicho residuo rico en lignina. [52]

Como ya se ha explicado en apartados anteriores, el subproducto que se quiere valorizar está compuesto fundamentalmente por lignina. Esto también ocurre a nivel industrial ya que muchos procesos generan residuos ricos en este heteropolímero (por ejemplo, en la industria papelera), obteniéndose cada año alrededor de 50 millones de toneladas de diferentes tipos de lignina en todo el mundo. Por ello, se ha incrementado el interés en su uso como fuente de bioproductos químicos y bioenergía. [52, 53]

Convencionalmente, la lignina se emplea para la obtención de energía (calor, electricidad...) pudiendo ser un posible sustituto de los combustibles fósiles. En muchos procesos industriales, se utiliza el residuo rico en lignina como combustible para la recuperación de su contenido energético, generando así energía que podría ser aprovechada en los propios procesos. No obstante, existen productos químicos sintetizados a partir de la misma denominados bioproductos que tienen un elevado valor de mercado. Normalmente la obtención de estos productos implica la despolimerización de la lignina mediante diversos procedimientos. [53, 54]

Atendiendo a su estructura y composición algunas ligninas son prometedoras candidatas para su aprovechamiento de manera directa a nivel industrial mediante la formación de adhesivos de tipo polimérico, como resinas de polímeros tipo fenol-formaldehído, urea-formaldehído, poliolefinas-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, etc. También se pueden usar como biodispersante, aglomerante, emulsionante, estabilizador de emulsiones de poliuretano, surfactante, composites.... Pero para que su aplicación directa sea posible habría que mejorar la calidad tanto de la lignina como de los productos que se obtienen a partir de ella, ya que éstos tienen baja pureza, heterogeneidad y no existen métodos analíticos fiables para su caracterización. [53, 54, 55]

En resumen, la lignina es un recurso valioso para la obtención de bioproductos y de bioenergía. Este apartado se centrará en la descripción de estas alternativas de valorización.

Existen determinados procesos capaces de obtener bioproductos y bioenergía a la vez. Es el caso de los procesos térmicos y termoquímicos que se agrupan y describen brevemente a continuación.

Los procesos de hidrólisis, hidrogenólisis, hidrodeshidrogenación y pirólisis catalítica, obtienen productos líquidos como fenoles (fenol, catecol, guayacol, siringol, cresol, etc), aldehídos y cetonas (vainillina, siringaldehído y acetosiringona) e hidrocarburos lineales y ramificados. Estos productos participan en la formación de compuestos químicos de alto valor añadido, como es el caso de biocombustibles o bien se utilizan para generar electricidad (bioenergía). Con métodos como la pirolisis catalítica, la termólisis, la gasificación y la oxidación se obtienen, además de los productos líquidos anteriormente mencionados, cenizas. [55]

4.1. Alternativa 1. Obtención de bioenergía:

Se trata de procesos de transformación termoquímicos en los que el subproducto de lignina de hidrólisis puede aprovecharse como materia prima ya que son capaces de descomponerla térmicamente. Estos procesos se clasifican en combustión, gasificación y pirólisis. Esta alternativa presenta la ventaja de que la energía (vapor, calor y electricidad) generada en el proceso de transformación de la lignina puede ser aprovechada en el proceso en el que se obtuvo el residuo rico en el heteropolímero. [52]

4.1.1. Combustión

La combustión es la alternativa más utilizada, más sencilla y más directa para el aprovechamiento energético del residuo. Para que este proceso se vea favorecido desde el punto de vista energético, se busca que la materia prima tenga bajo contenido en humedad y alto poder calorífico. En el caso del residuo sólido agotado obtenido en este TFG tiene un poder calorífico superior elevado del orden de 6000-7000 kcal/kg un poder calorífico inferior (humedad 0%) de 6407-6162 kcal/kg, y, aunque sale de la hidrólisis enzimática con elevado contenido en humedad, puede ser secado previamente a la combustión para aumentar el rendimiento de esta. [6, 52]

El proceso se lleva a cabo a 750-1050°C y consiste en un conjunto de reacciones de oxidación entre el combustible (residuo sólido agotado) y el comburente (oxígeno del aire) en el que se desprende calor. Con el fin de lograr una combustión completa, se lleva a cabo con exceso de aire consiguiendo

finalmente la oxidación total de la materia orgánica. Como producto de interés se obtiene energía en forma de calor que podrá utilizarse de forma directa en el propio proceso en el que se generó el residuo o se puede transformar en bioelectricidad mediante un ciclo de vapor con turbinas. En la combustión se generan subproductos como las cenizas, escorias y los gases de chimenea, principalmente dióxido de carbono, vapor de agua, dióxido de azufre y gases NO_x. Lo que se busca con este proceso es generar la energía necesaria (o parte de ella) para llevar a cabo el proceso de producción de biobutanol en el marco de una biorrefinería. [6, 20, 56]

El rendimiento del proceso depende de la composición y las propiedades del combustible. Algunos elementos que lo forman tienen un efecto perjudicial directo en las emisiones, estos son el azufre, el nitrógeno, el cloro y el contenido en cenizas del material. Cuanto mayor es su contenido en el combustible, mayor es su presencia en las emisiones a la atmósfera. [49]

Para hacer una comparación del residuo sólido agotado con los combustibles fósiles, se muestran en la Tabla 18 los valores de composición de estos. Hay que tener en cuenta que la composición de los combustibles utilizados tiene mucha influencia en el proceso de combustión tal y como se explica a continuación:

	% peso (seco)						
	C	H	O	N	K	S	Cl
Carbón	72,5	5,6	11	1,3	-	0,94	<0,1
Lignito	65,9	4,6	23	0,7	-	0,39	<0,1
Fueloil	85-86	11-13	1-4	-	-	-	-
Gas natural	75	25	-	-	-	-	-

Tabla 18-Composiciones combustibles fósiles. [49]

- **Carbono:** el carbono es el componente a través del cual se libera el contenido energético del sólido en el caso de utilizarlo como combustible. [49] El contenido en carbono de los combustibles fósiles es mayor que el del sólido agotado. Sin embargo, el contenido en carbono del lignito (Tabla 18) se asemeja bastante al que tiene el subproducto rico en lignina, por lo que podría ser un sustituto de este.
- **Hidrógeno:** suministra energía al proceso de oxidación que tendrá lugar en la combustión. Si se suma la energía que produce el carbono a la que produce el hidrógeno durante la combustión, se puede determinar el poder calorífico inferior del combustible. [49] El contenido en hidrógeno del sólido agotado es superior al de los combustibles fósiles sólidos e inferior al del fueloil y el gas natural.

- Oxígeno: el oxígeno presente en el combustible participará en las reacciones de combustión como oxidante, manteniendo el desarrollo del proceso de oxidación. [49, 56] El contenido en oxígeno del residuo sólido agotado es parecido al del lignito y superior al del resto de combustibles (Tabla 18).
- Nitrógeno: el contenido en nitrógeno influye negativamente en el proceso puesto que durante el mismo se pueden formar pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno NO_x (del orden de 0,01%) a temperaturas superiores a 1300°C. [49, 56] El contenido en nitrógeno del residuo sólido agotado es mucho mayor al de los combustibles fósiles. Sin embargo, el balance al nitrógeno en la combustión de biomasa no se considera muy significativo si no se alcanzan temperaturas tan elevadas durante el proceso.
- Azufre: para la combustión interesa que el contenido en azufre sea el menor posible porque la mayor parte suele permanecer en las cenizas y el resto participa en la formación de SO_2 . [49] El contenido en azufre de ambos sólidos agotados es inferior al del carbón y superior al del lignito.
- Cloro: su presencia en el combustible implica que parte del cloro que contiene forme parte de las cenizas volantes y parte genere HCl (efectos corrosivos). [49] El contenido en cloro es muy bajo en todos los combustibles y residuos sólidos (menor al 0,1%).
- Cenizas: el contenido en cenizas del sólido agotado es del 3-4%, estas cenizas no participarán en el proceso de combustión, es decir, todas las cenizas que entran con el combustible salen del proceso junto con las generadas durante la combustión (que suelen ser en torno al 1% de la biomasa que se quema).

En conclusión, el residuo sólido agotado obtenido tras la hidrólisis enzimática del proceso de transformación del BSG en biobutanol tiene una composición parecida a la del combustible fósil “lignito” a excepción de su contenido en nitrógeno.

Analizando todos los combustibles presentes en la tabla de “poderes caloríficos de las principales fuentes energéticas” proporcionada por el IDAE, se recogen en la Tabla 19 los PCI y PCS correspondientes a los combustibles fósiles (carbón, lignito, fuel oil y gas natural) y a las fuentes energéticas cuyos poderes caloríficos se asemejan más a los del residuo sólido agotado obtenido en este TFG. Si se realiza una comparativa se puede afirmar que los residuos agotados (con PCI del orden de 6100-6400 kcal/kg y PCS del orden de 6809-6567 kcal/kg) tienen mayor poder calorífico que los combustibles fósiles sólidos y menor que los líquidos y gaseosos. Es por esto por lo que podrían ser un

sustituto del carbón y del lignito en cuanto a poder calorífico, obteniéndose prácticamente el doble de energía por cada kg de sólido quemado. Los residuos ricos en lignina tienen un PCI similar al de la hulla 6200-6400 kcal/kg y al del bioetanol 6449 kcal/kg.

Combustible	PCI (kcal/kg)	PCS (kcal/Nm ³)
Carbón	3194	N/P
Lignito	3195	N/P
Fueloil	9550	N/P
Gas natural	N/P	9667
Hulla altos hornos	6259	N/P
Hulla otros sectores de consumo final	6417	N/P
Bioetanol	6449	N/P

Tabla 19-Poderes caloríficos de algunos combustibles fósiles. Referencia: IDAE.

4.1.2. Gasificación

Es un proceso en el que tiene lugar la oxidación parcial de la materia prima orgánica (con defecto de oxígeno). Ésta es calentada hasta alcanzar temperaturas elevadas de 700-1500°C en presencia de comburente (aire, oxígeno, vapor de agua, hidrógeno...) de entre el 10 y el 50% de las cantidades necesarias para la combustión. El residuo introducido reacciona con el comburente y como producto se obtiene una mezcla de gases que contiene *syngas* (CO + H₂), H₂O, SO₂, CO₂, NO_x, CH₄ y N₂. Las proporciones del gas formado dependen directamente del comburente utilizado y de la composición química del combustible. Asimismo, interesa que el residuo tenga una relación C/N elevada, bajo contenido en azufre y en humedad. En el caso del residuo sólido agotado la relación C/N es de: 8,7-10, su humedad es del 2,5-3,5% en seco y tiene un 0,5-0,7% de contenido en azufre, por lo que se podría realizar la gasificación para la obtención de energía si se realiza un secado al sólido agotado previo a la gasificación. El *syngas* obtenido se suele utilizar para la obtención de energía (calor y/o electricidad). [6, 20, 53] En función del comburente la mezcla gaseosa será:

- Aire: las proporciones de la mezcla de gases serán con alto contenido en nitrógeno cuyo poder calorífico es bajo (2,5-8 MJ/Nm³). Este gas se utilizará para la producción de calor mediante combustión. No obstante, se están llevando a cabo experimentos que han desarrollado microturbinas capaces de transformar gases de bajo poder calorífico en electricidad. [6, 53]
- Oxígeno: el gas será más rico en monóxido de carbono e hidrógeno mezclados con dióxido de carbono. Esta mezcla de gases es la que se llama gas de síntesis enriquecido con CO₂ e hidrocarburos y tiene un poder calorífico de entre 10 y 20 MJ/Nm³. Se utiliza convencionalmente para

generar energía en forma de electricidad y calor, metanol, etanol, ácido acético, amoníaco, gasolinas... [6, 53]

- Hidrógeno: hace que el proceso se denomine hidrogasificación y el producto obtenido es el gas de síntesis con elevado contenido en metano. Esta mezcla de gases (sin el dióxido de carbono) tiene un poder calorífico superior al del gas natural (30 MJ/Nm^3) por lo que puede ser un sustituto de este. [6, 53]

Existen otros métodos de gasificación actualmente en desarrollo que se denominan gasificación supercrítica y gasificación solar. En la primera se emplea agua en condiciones supercríticas y permite tratar materias primas con elevado contenido en humedad, mientras que la solar se calienta el reactor con energía solar lo que implica que se necesite menos cantidad de materia prima. [6, 53]

4.1.3. Pirólisis

Es un proceso de descomposición térmica en el que el calentamiento del sólido se lleva a cabo a $300\text{-}750^\circ\text{C}$ en ausencia de oxígeno. Implica la oxidación parcial y controlada de la materia prima y como productos se obtienen gases (monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano entre otros), líquidos (bio-oil principalmente) y sólidos (la mayoría es carbón vegetal). [6, 20, 53, 54]

Debido a la composición y estructura de la lignina, su degradación térmica por pirólisis está fuertemente influenciada por su naturaleza, contenido de humedad, temperatura de reacción, atmósfera de degradación, calor. El contenido de humedad de la biomasa favorece la formación de carbón y afecta a las propiedades físicas y la calidad del líquido de pirólisis mientras que un mayor contenido en lignina aumenta la cantidad de carbón vegetal. En el caso del sólido agotado obtenido en este TFG, es un residuo lignocelulósico rico en lignina (64-75%) de bajo contenido en humedad en seco (2,5-3,5%), por lo que se verá favorecida la formación de carbón vegetal si se seca el sólido tras salir de la HE. [53] También se sabe tras numerosas investigaciones que con tiempos de operación elevados y temperaturas de $300\text{-}500^\circ\text{C}$ se forma más carbón vegetal (pirólisis lenta) y con tiempos de operación inferiores a 1 segundo y temperaturas muy elevadas en torno a 1000°C (pirólisis rápida) se obtiene más bioaceite o aceite de pirólisis. [6, 54]

La pirólisis de la lignina ha sido objeto de investigación para determinar el rango de temperatura en el que tiene lugar su degradación y poder desarrollar modelos cinéticos de su descomposición. Estos estudios afirman que la lignina se descompone lentamente en un amplio rango de temperaturas ($200\text{-}500^\circ\text{C}$) y que su estabilidad térmica depende del tipo de lignina ya que cada grupo

funcional de oxígeno de su compleja estructura tiene su propia estabilidad térmica y, por lo tanto, sus enlaces se romperán a distintas temperaturas. [54]

Es una de las alternativas más utilizadas para el tratamiento de residuos orgánicos, pero presenta numerosas desventajas en comparación con otros procesos de degradación de la lignina. La compleja composición de los bio-aceites obtenidos hace que sea muy difícil separar los productos que lo forman y por lo tanto la obtención de productos químicos de interés. También se comprobó que con tiempos de residencia muy cortos el producto líquido que se forma es menos homogéneo y que con tiempos de residencia más largos se pueden dañar los productos, reduciendo el rendimiento y afectando de manera negativa en las propiedades del bio-aceite. Además, se obtienen hidrocarburos gaseosos y volátiles tóxicos como el metanol, etano, acetona, metanol, acetaldehído, fenol, monóxido de carbono y dióxido de carbono. En cuanto a los productos sólidos, la pirólisis de la lignina siempre da altas cantidades de alquitrán y carbón. Sin embargo, estos productos permanecen en el reactor y no se descomponen fácilmente. Cabe destacar que durante el proceso y debido a la deshidratación de la lignina (se libera H₂O de los grupos hidroxilo), se forma una cantidad considerable de agua, que como contiene productos de pirólisis, se debe realizar un tratamiento al agua residual que los elimine para prevenir la contaminación. [53, 54]

Aplicaciones de los productos obtenidos:

- Sólido: carbón vegetal. Contiene carbones, alquitranes y cenizas. En comparación con el carbono fósil, el carbón vegetal tiene menor contenido en azufre por lo que puede emplearse directamente como combustible teniendo en cuenta que su poder calorífico está entre 25-30 MJ/kg o bien utilizarlo como carbón activo (biochar). No se descompone, se puede moler fácilmente y es un buen reductor metalúrgico. Se han llevado a cabo experimentos en los que se afirma que en condiciones apropiadas de activación es posible obtener materiales con áreas superficiales y volúmenes de poro adecuados para la adsorción en fase acuosa de contaminantes metálicos, con capacidad que se puede comparar a la que tienen los carbones activados comerciales. [6, 55, 57]
- Gas: mezcla de gases. Tiene un poder calorífico entre 8-21MJ/Nm³ y se puede utilizar para generar calor. [6]
- Líquido: aceite de pirólisis. Está formado fundamentalmente por hidrocarburos oxigenados formados por condensación de los vapores de pirólisis. Su poder calorífico es del orden de 25 MJ/kg. [6]

La pirólisis se puede llevar a cabo junto con la combustión de forma paralela. En este caso el oxígeno reaccionaría con el sólido y éste se irá descomponiendo antes de que se forme la llama. [20]

4.2. Alternativa 2. Obtención de Bioproductos

Como ya se ha explicado, la lignina puede utilizarse como fuente alternativa de producción de compuestos químicos de interés, representando una fuente renovable y de alto valor. En la Figura 24 se encuentran, en forma de esquema, varios de los procesos de transformación de la lignina, así como los posibles productos a obtener. La posibilidad de obtener hidrocarburos y compuestos aromáticos utilizando lignina como materia prima ha sido objeto de una intensa investigación en los últimos años. Los compuestos aromáticos obtenidos son de alto valor añadido, como es el caso de compuestos fenólicos entre los que se encuentran vanilina, catecoles, cresoles, guayacol y otros compuestos que se muestran en la Figura 24. [53, 55]

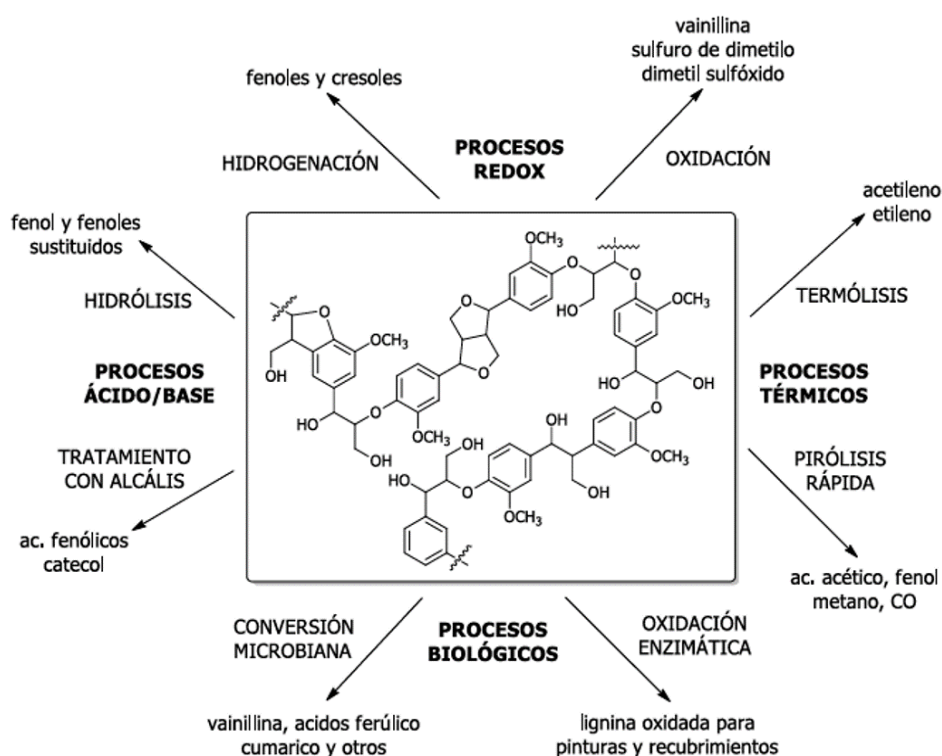


Figura 24-Esquema sobre diferentes procesos de transformación de la lignina. [55]

La obtención de bioproductos requiere de la despolimerización o degradación de la lignina. Todos los métodos de despolimerización tienen como principal objetivo reducir la complejidad de su estructura y composición, reducir su peso molecular y aumentar la reactividad química de los productos obtenidos tras la degradación. [53, 58]

La compleja estructura de la lignina y la estabilidad de sus enlaces intramoleculares (enlaces éter y carbono-carbono), hacen que la molécula sea altamente resistente a la degradación. Se han realizado muchos experimentos con el fin de estudiar posibles rutas de degradación de esta, pero sigue siendo un gran desafío. Dependiendo del enlace que se rompa, se obtendrán distintos productos aromáticos, como se puede observar en la Figura 25. [53, 55]

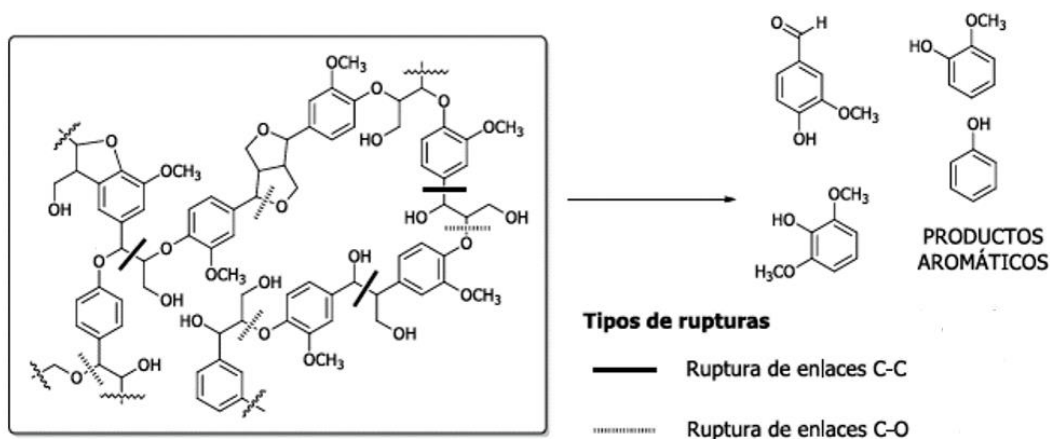


Figura 25--Ruptura enlaces para la formación de compuestos aromáticos a partir de fracciones de lignina. [55]

Su degradación o despolimerización y consecuente transformación en bioproductos muchas veces no es efectiva puesto que presenta como principal problema la dificultad de separar y purificar económicamente los productos que se obtienen. Esto se debe a que todavía no han sido desarrolladas tecnologías lo suficientemente efectivas para ello. Además, dichos productos tienen baja selectividad y en los procesos de conversión de lignina se suele generar carbón. En resumen, el uso de los bioproductos obtenidos a partir de lignina a escala industrial se ve limitado por su posible inadaptación a los requisitos industriales. [53, 54, 58]

4.2.1. Procesos biológicos para la degradación de la lignina con un sistema multienzimático.

Una posible opción para degradar la lignina es la aplicación de procesos biológicos que son catalizados por enzimas. Estos procesos, también llamados procesos de biodegradación de la lignina son de naturaleza multienzimática y participan en ellos enzimas ligninolíticas (peroxidasas), hongos y metabolitos fúngicos de tipo aromático. Las enzimas que participan en el proceso son en su mayoría lignina peroxidasa (LiP) y manganeso peroxidasa (MnP) que utilizan peróxido de hidrógeno para catalizar reacciones de oxidación del anillo aromático liberando cationes radicales o radicales fenóxido. El proceso de biodegradación consiste básicamente en la secuencia de las siguientes etapas: [55, 59]

1. Oxidación de las unidades no fenólicas por LiP.
2. Oxidación de las unidades fenólicas por MnP (el Mn (II) es oxidado a Mn (III)). Este paso también puede ocurrir por enzimas Lacasas (Lacc) que utilizan oxígeno para la oxidación.
3. Rotura del enlace éter en el carbono número 4 provocando un radical fenóxido.
4. Apertura del anillo aromático.
5. Rotura de enlaces C-C y formación de grupo carbonilo.
6. Oxidación catalizada por enzimas aril-alcohol-oxidasas (AAO) de alcoholes aromáticos con la consecuente formación de aldehídos y generación de H₂O₂.
7. Generación de radicales del oxígeno.
8. Ataque no enzimático a la lignina por los radicales (-OH y otros).

Finalmente, ocurre la despolimerización de la lignina y se obtienen por lo tanto monómeros aromáticos utilizables industrialmente. [55]

Esta alternativa en la que ocurre la degradación microbiana de la lignina permitiría utilizar materiales lignocelulósicos como las plantas en la obtención de biocombustibles y bioproductos de interés por lo que es un tema de estudio importante en la actualidad. No obstante, el ataque enzimático a la lignina se ve limitado por condicionantes físicos y químicos atendiendo a su estructura que posee multitud de componentes enlazados y que le proporcionan una elevada resistencia a la descomposición. A pesar de los numerosos estudios centrados en la despolimerización enzimática de la misma, aún hay mucho que realizar para que sea completamente desarrollado. [55, 59]

4.2.2. Procesos químicos para la despolimerización de la lignina

A continuación, se citan algunos ejemplos de procesos que despolimerizan la lignina:

- Hidrólisis: consiste en la aplicación de la hidrólisis en presencia de un catalizador (base, ácido, metal o con líquidos iónicos o fluidos supercríticos) para romper los enlaces éter de la lignina y lograr despolimerizarla. Actualmente se conoce el comportamiento de la lignina frente a transformaciones termoquímicas, así como los factores que influyen en

este proceso de hidrólisis y la estabilidad térmica de sus enlaces. El rendimiento del proceso depende de la solubilidad de la lignina en el medio de reacción. [53, 55]

- Hidrólisis básica o hidrólisis oxidativa: probablemente el proceso más utilizado de hidrólisis sea el que utiliza catalizadores básicos en agua que solubilizan la lignina y aumentan el rendimiento de obtención de producto líquido. Se obtiene como producto una mezcla de compuestos de distintos pesos moleculares que se separan por extracción líquido-líquido, destilación, cromatografía y cristalización. El catalizador con el que se obtienen mejores rendimientos en este proceso es el NaOH aunque también se pueden usar otros catalizadores básicos homogéneos como es el caso del KOH, LiOH; K_2CO_3 y $Ca(OH)_2$. Además, se comprobó que la cantidad de productos (monómeros) formados depende directamente de la concentración del catalizador introducido. También se observó que, en presencia de pequeñas cantidades de ácido bórico, éste formaba ésteres con los grupos -OH fenólicos, logrando reducir la oligomerización. Sin embargo, este proceso de hidrólisis térmica en presencia de bases tiene como desventaja la obtención de altos porcentajes de lignina residual por reacciones de re-polimerización (a veces hasta el 45% de lignina residual). Finalmente, se obtienen como productos una fracción líquida que contiene monómeros y oligómeros y una fracción sólida formada por cenizas. [53, 55]
- Procedimiento hidrotermal: este proceso no necesita catalizadores, sino que la lignina en presencia de agua a elevadas temperaturas y presiones se despolimeriza. Si además se le añade fenol, el sistema de reacción se vuelve más homogéneo y es capaz de inhibir la re-polimerización de los fragmentos fenólicos. Otra alternativa es en lugar de añadir fenol, realizar el tratamiento hidrotermal durante tiempos de reacción cortos y someter a los productos a una etapa de hidroxigenación en un reactor de lecho fijo a temperaturas elevadas y en presencia de catalizadores de Níquel Raney. Esto provocaría un aumento del rendimiento del proceso, favoreciendo la formación de catecoles y fenoles. El proceso hidrotermal con catalizadores sólidos ácidos o redox también puede llevarse a cabo. Existen más opciones para realizar este proceso, pero aún están en investigación. La hidrólisis térmica tiene como limitaciones que se obtienen mezclas de productos difíciles de separar y purificar, así como que la producción de dichos productos es poco selectiva. [55, 60]

- Hidrogenólisis o hidrogenación: se trata de la rotura de enlaces reductora con hidrógeno, es decir, se somete a la lignina a una reacción de reducción a presiones y temperaturas moderadas en presencia de hidrógeno en medio acuoso (también puede llevarse a cabo en medio orgánico) y en presencia de catalizadores con propiedades hidrogenantes. Así, se rompen los enlaces obteniendo como productos compuestos aromáticos e hidrocarburos altamente hidrogenados, generalmente una mezcla de fenoles y bencenos sustituidos de distintas formas. Dentro de esta alternativa de despolimerización de lignina se han desarrollado alternativas variando algunas condiciones de operación. Por ejemplo, adicionando un catalizador ácido se ve acelerado el proceso, o bien llevando a cabo la reacción en un sistema cerrado en presencia de ácido fórmico y un alcohol, se obtiene una conversión completa en los productos de hidrogenólisis. Puesto que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, las desventajas de este proceso son claras: la obtención de hidrógeno que conllevará un coste energético y económico. [55]
- La hidrodeshidrogenación se considera una de las aplicaciones más importantes para la lignina ya que se logra su despolimerización y es técnicamente asequible. Es un proceso similar al de hidrogenación ya que utiliza las mismas condiciones de operación (temperaturas y presiones moderadas en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación), pero durante la conversión termoquímica mediante solvólisis en presencia de ácido fórmico (dador de hidrógeno) tiene lugar una reacción de hidrodeshidrogenación en los compuestos fenólicos, obteniendo así compuestos aromáticos desoxigenados, hidrocarburos hidrogenados y agua. Además, con la hidrodeshidrogenación y catalizadores de NiMo y CoMo sobre alúminas o zeolitas (25°C-450°C) se puede transformar la lignina en combustibles para el transporte. Asimismo, aunque aún no está completamente desarrollado, se está llevando a cabo el proceso de hidrodeshidrogenación variando condiciones de operación con el fin de obtener un proceso más eficiente, económico y que pueda implantarse en la industria. [53, 55]
- Oxidación química o despolimerización oxidativa: consiste en someter a la lignina a temperaturas moderadas y presiones en presencia de un agente oxidante (oxígeno o aire) y un catalizador de oxidación con el fin de producir compuestos monoméricos polifuncionales. La oxidación de lignina en medio básico requiere sales fundidas de hidróxido ($M(OH)_n$) o mezcla de hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, obteniendo productos como aldehídos fenólicos (vainillina el producto más importante a nivel industrial), siringaldehído y alcohol sirínico entre otros. [53, 55, 58]

- Pirólisis catalítica: se trata de la despolimerización de la lignina catalizada por ácidos sólidos ácidos y catalizadores ácido-base. [55]

A la vista de la información mostrada, se concluye que la lignina tiene unas perspectivas de futuro muy prometedoras en cuanto a su uso para la obtención de nuevos materiales y productos químicos. No obstante, los métodos que existen actualmente para su transformación están aún muy limitados técnicamente. A pesar de que se espera que próximamente las metodologías se desarrollen o se encuentren nuevos procesos de conversión de la lignina eficaces, hoy en día se utilizan los procesos de transformación de lignina más eficientes y competitivos desde el punto de vista industrial. [55]

Si comparamos los métodos de transformación de la lignina, los que más se utilizan en la actualidad son para la obtención de bioenergía. Entre ellos, la combustión es un proceso flexible y de gran capacidad que presenta numerosas ventajas ya que es muy conocido, tiene muchas referencias y elevada credibilidad, lo que le hace fiable y disponible en la actualidad. [20] Además, es un proceso rentable económicamente y atendiendo a los resultados de la caracterización del sólido agotado (elevado poder calorífico y su composición elemental) le hace una materia prima ideal para el proceso de combustión.

Por todo ello, **la alternativa elegida para valorizar el residuo rico en lignina obtenido en el proceso de producción de biobutanol.**

5. Planta de aprovechamiento energético del residuo sólido agotado

Se quiere implantar el proceso en una biorrefinería integrada en la que se aprovechen todas las fracciones de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina) y todos los subproductos generados en el proceso para producir energía en forma de calor o electricidad, biocombustibles, sustancias químicas y biomateriales. En el caso de este TFG, los carbohidratos de la biomasa (bagazo de cerveza) se aprovecharán para la producción de biocombustible (biobutanol), el líquido prehidrolizado obtenido como subproducto tras el pretratamiento asistido con microondas se utilizará para la obtención de arabinoxilanos con uso en alimentación y el residuo sólido agotado rico en lignina se aprovechará para generar energía en forma de calor mediante combustión.

En la Figura 26 se muestra el diagrama de bloques del proceso de producción de energía a partir del residuo sólido donde se pueden observar los equipos principales que se describen a continuación.

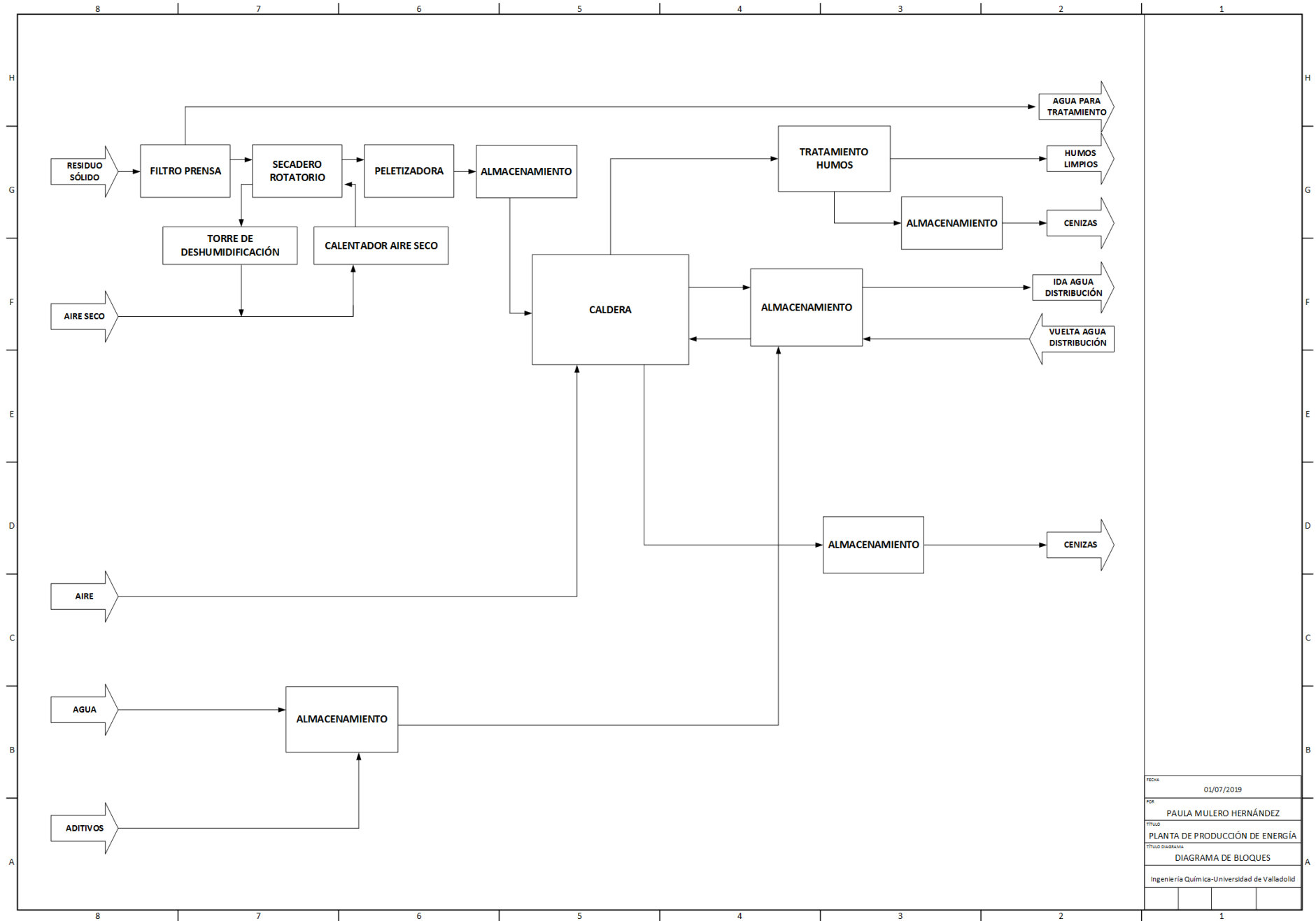


Figura 26--Diagrama de bloques del proceso de producción de energía a partir del residuo sólido en una biorrefinería.

5.1. Descripción de los equipos

El residuo sólido agotado utilizado como materia prima en el proceso de obtención de energía mostrado en la Figura 26 tiene una humedad del 90%. Este elevado contenido en humedad disminuye el rendimiento de la combustión, provocando condensación y la formación de alquitrán en los conductos de humo. También hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea el contenido en humedad, menor será el poder calorífico del residuo. Es por esto por lo que se somete al residuo a etapas previas a la combustión que reducirán su contenido en humedad. Estas etapas serán un filtrado, un secado y finalmente un peletizado para obtener pellets que se utilizarán como combustibles. De esta forma se generarán en la combustión la menor cantidad posible de cenizas y de gases emitidos. Para la fabricación de pellets se necesita un contenido en humedad inferior al 12% por lo que las etapas de filtrado y secado deben reducir la humedad del residuo desde el 90% hasta el 10% aproximadamente. [51, 61, 62]

La peletización se realiza con el fin de generar la máxima energía en la combustión de manera eficaz, es decir, de aprovechar todo el contenido energético del sólido posible. Así, el rendimiento de la combustión será mayor ya que el residuo tendrá menor contenido en humedad, mayor homogeneidad, mayor relación superficie-volumen y mayor densidad aparente. [20]

5.1.1. Filtración del residuo sólido: FILTRO PRENSA

Este proceso es, en la actualidad, uno de los sistemas más habituales de filtrado debido a su simplicidad, operatividad y posible grado de automatización. De hecho, tanto el sistema de transporte de placas como el sistema de lavado de telas están automatizados hoy en día, lo que es una ventaja desde el punto de vista económico. Además, tiene bajo costo de capital, flexibilidad y capacidad de operar a alta presión. También presenta beneficios como que consigue una torta muy concentrada debido a la presión de filtración, baja demanda de energía durante el funcionamiento, posibilidad de lavado de la torta y bajo consumo de productos químicos auxiliares. [63, 64, 65, 66]

El filtro prensa se caracteriza por tener un determinado número de placas filtrantes (desde 2 hasta 180 placas) cubiertas con telas de filtración. El tamaño de la prensa depende principalmente del número de placas y de su tamaño. Existen multitud de diseños ya que son función de la cantidad, el origen, la composición y las características de la suspensión que se quiera filtrar.

Pueden ser horizontales o verticales; los verticales están más automatizados pero tienen mayor valor económico y alto coste de mantenimiento, por lo que se selecciona un filtro prensa horizontal para el proceso. Se muestra en la Figura 27 un filtro prensa señalando sus partes principales explicadas a continuación. [63, 64, 65]

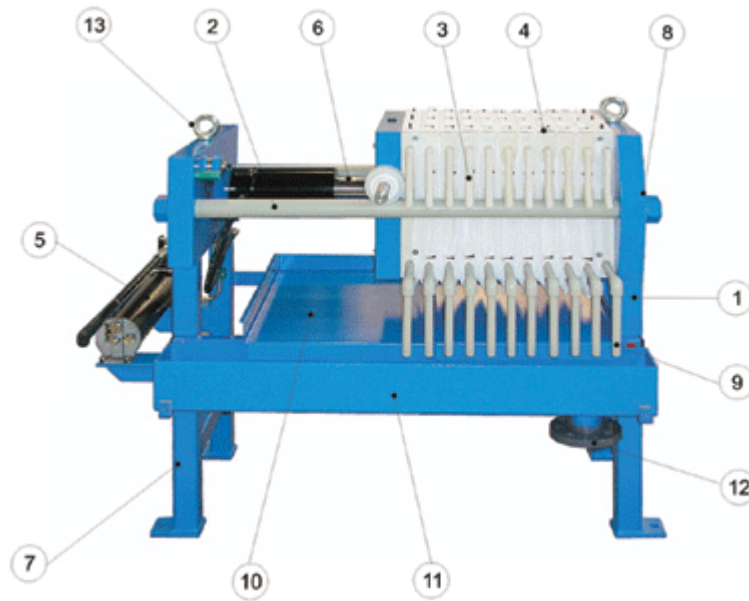


Figura 27-Partes del equipo de filtro prensa. [63]

El soporte de toda la unidad de filtrado recibe el nombre de marco (1) y en el caso de utilizarlo en la industria química, el filtro prensa suele ser cerrado. Va acompañado de una viga (2) que puede ser con barras laterales o con viga superior y que forma el soporte de las placas (unidas a la viga por asas en el caso de ser barras laterales o que cuelgan de la viga y que cierra la prensa por arriba). No obstante, la viga superior requiere mayor dificultad en la operación de mantenimiento. El marco y la viga se encuentran sobre el soporte del equipo (7). [63, 65]

La parte más importante del equipo son las pacas de filtración (3). Cada par de placas adyacentes se encuentra en contacto por presión formando cada cámara de filtración. Las placas están hechas de polipropileno, acero, aluminio o materiales plásticos especiales. Están cubiertas por telas de filtración (4) que se encargan de dejar pasar al líquido de la suspensión (que se distribuye uniformemente por presión en todas las cámaras) y atrapar el sólido en forma de torta. Las telas pueden ser monofilamento, multifilamento, monomultifilamento... y normalmente están hechas de polipropileno, poliamida, poliéster, polietileno u otras fibras sintéticas. [63, 64, 65]

Durante la filtración, el conjunto de placas se sujeta con una unidad hidráulica, asegurando que la suspensión no pueda escaparse de las cámaras. El sistema hidráulico consta de una bomba (5) y un cilindro (6) que se encarga de accionar el pistón para abrir o cerrar la prensa y, a veces, también de accionar el transporte de placas. Este sistema también puede funcionar con aire. [63, 67, 65]

La suspensión entra al equipo por el canal de entrada (8) que es un orificio central que constituye el puerto de alimentación, y el líquido filtrado sale por un sistema de drenaje que da al canal de salida (9). La mayoría de los filtros prensa están equipados con bandejas de goteo (10), canal de recogida de filtrado (11) y brida para la salida de este (12). A petición del cliente o bien si es necesario dependiendo de la suspensión a filtrar, los filtros prensa pueden tener una serie de accesorios y/o equipos adicionales para facilitar el manejo (13). Sin embargo, en la actualidad apenas se necesitan accesorios para el manejo puesto que es un proceso totalmente automatizado. [63]

Los filtros prensa están contruidos en tamaños de placa de 10x10 cm a 2,4x2,4 m, con grosores de marco entre 0,3 y 20 cm. Las presiones de operación más comunes suelen ser de 6,89 bar, pero hay algunos diseñados para soportar hasta 6,9 MPa (69 bar). En la Tabla 20 se pueden observar los parámetros estándar que ofrece una empresa de filtros prensa (ENVITES). En cuanto a los precios de los equipos, depende del tipo de suspensión a introducir en el mismo y de las especificaciones determinadas. [63, 66]

Volumen de la cámara (dm ³)	Espesor de la cámara (mm)	Superficie de filtración (m ²)	Presión de filtración (bar)	materia seca (%)
20-9000	10-50	1.8-650	16-30	20-90

Tabla 20-Parámetros estándar catálogo ENVITES filtro prensa. [63]

Principio de funcionamiento: este equipo opera de forma cíclica, de tal forma que cada ciclo consiste en el cierre de la prensa, llenado de las cámaras con la suspensión, filtración de la fase líquida y captación de la fase sólida con su máxima consistencia posible (a la presión máxima), limpieza del canal de alimentación, apertura de la prensa y descarga de la torta. El filtro prensa con el diseño más simple se muestra en la Figura 28, este tipo de filtro es utilizado por su larga vida útil y elevada fiabilidad. [63, 65]

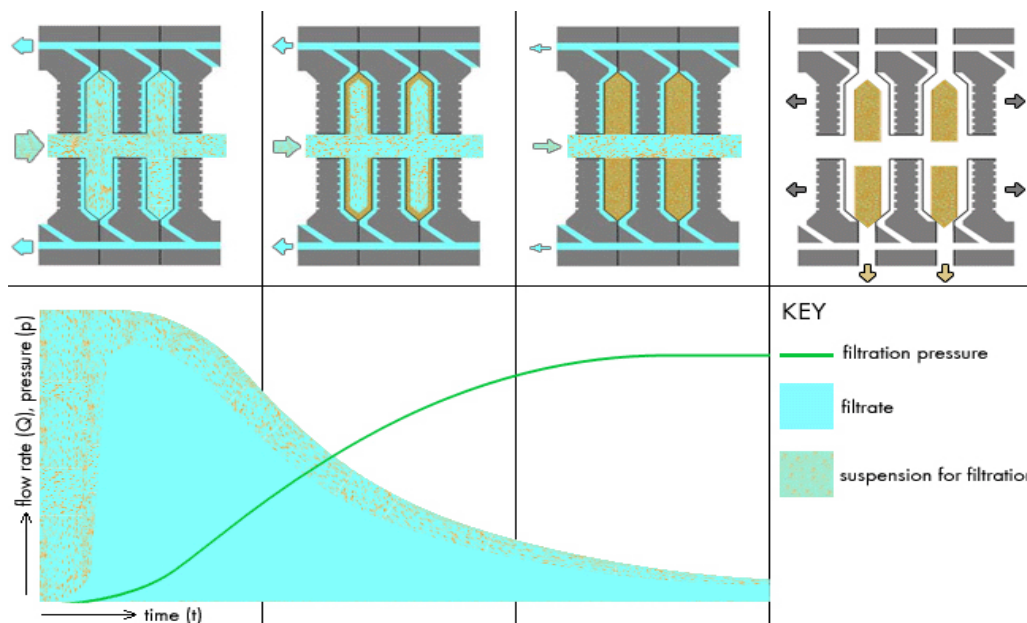


Figura 28- Principio funcionamiento filtro prensa. [63]

Con cada ciclo de filtración la prensa se cierra comprimiéndose por la acción del sistema hidráulico y se crean las cámaras de filtración. En primer lugar, la suspensión es bombeada a las cámaras de filtrado hasta que se llenan. La fase líquida pasa a través de las telas por unas ranuras que contienen las placas y que conducen al sistema de drenaje del líquido hacia el exterior. La fase sólida queda atrapada en la tela que cubre las placas formando una torta de partículas sólidas que crece con el tiempo. A medida que la capa de sólido sobre la tela es mayor, va aumentando la resistencia a la filtración de forma que, para que el líquido pueda pasar a través de la torta y la tela, se debe aumentar la presión de llenado. Del mismo modo, va disminuyendo la velocidad de flujo de la suspensión entrante. [63, 64, 66]

Cuando la cámara se ha llenado y están cubiertas por completo las telas con la torta, se alcanza la presión de llenado máxima (de 7 a 15 bar) que se mantendrá durante un periodo de tiempo determinado. Pasado este tiempo, se considera que la filtración está completada y que la torta ha alcanzado el nivel buscado de deshidratación por lo que se deja de bombear la suspensión al interior del filtro prensa. Además, se libera la presión hasta alcanzar el valor inicial y se evacúa el líquido filtrado por el sistema de drenaje. Finalmente, la suspensión no filtrada es expulsada del canal de alimentación mediante aire comprimido y el sistema hidráulico abre el filtro de prensa, separando las placas contiguas y provocando que caigan las tortas formadas por la fase sólida de la suspensión. [63, 64, 66]

No obstante, existen equipos cuyo funcionamiento es más complejo pero que presentan ventajas frente al diseño de filtro prensa con cámaras de platos. Algunas de esas ventajas son que se obtiene una mayor reducción de humedad de la fase sólida y menor coste de transporte y almacenamiento de la torta. En estos equipos se realizan dos ciclos de filtrado (uno a la presión máxima de llenado de 6-8 bar y otro comprimiendo las membranas que se encuentran en las placas) por lo que se obtiene una torta más concentrada. Tienen en el mismo principio de funcionamiento que el diseño más simple, pero al considerarse acabada la filtración en aquellos, en estos se alcanzan presiones máximas de llenado del orden de 6 a 8 bar. Cumplido el tiempo de mantenimiento de la presión, se deja de bombear la suspensión y se reduce la presión hasta el valor inicial. A continuación, se procede a la compresión de las membranas hasta un valor establecido. Para ello, se bombea agua o aire comprimido haciendo que la membrana presione la torta y esta expulse el líquido residual que contenía. Se mantiene dicho valor de compresión durante el drenaje del líquido residual y se deja de bombear la suspensión de entrada. Después, se expulsa del canal de alimentación con aire comprimido y se abren las cámaras de filtración expulsando la torta formada con un contenido en humedad un 20% inferior al que tenía la suspensión inicial. [63, 64, 66]

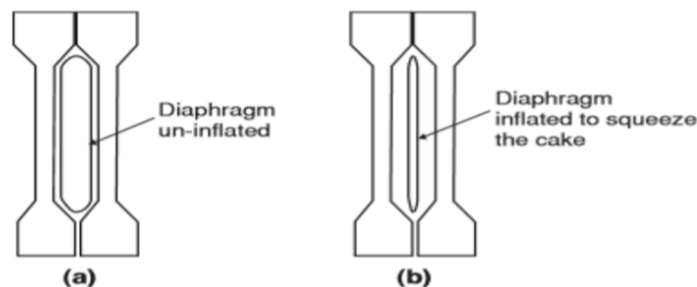


Figura 29-Principio de funcionamiento del filtro prensa con placas y membranas. [66]

Un equipo más complejo aún es aquel que permite el filtrado del sólido acompañado del lavado de la torta de manera eficiente a una presión controlada de dichas membranas. El lavado también se hace por duplicado, uno a menor presión y el último a la presión máxima. Además de aumentar la reducción de humedad de la torta, se reduce el consumo de energía de la operación. En la Figura 30 se puede ver el principio de funcionamiento del filtro prensa con placas dotadas de membranas y lavado de la torta, explicado a continuación. El líquido de lavado es introducido por el orificio superior (por el que sale el líquido residual) y pasa a través de la torta eliminando todas las sustancias solubles indeseables. Cumplida su función de lavado, se expulsa el

líquido de la prensa. El siguiente paso es la compresión de la membrana para garantizar que la torta ha sido lavada completamente y reducir su humedad ya que eliminará el líquido de lavado residual. Este valor de compresión es el máximo del proceso (15 bar) y se mantiene durante un periodo de tiempo. Finalmente, se expulsa la suspensión con aire comprimido y el sistema hidráulico abre las cámaras y hace que las tortas formadas y lavadas caigan. [63, 65]

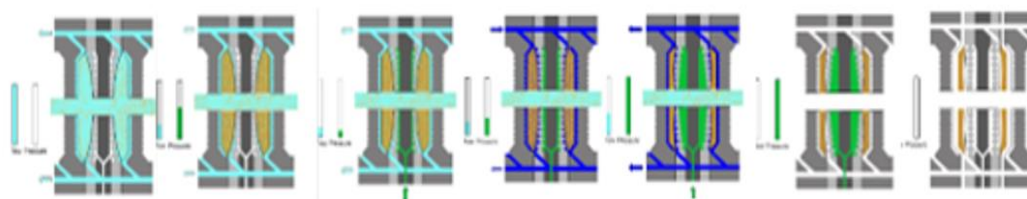


Figura 30-Principio de funcionamiento filtro prensa con membrana y lavado de torta. [63]

Se elige para este proceso un filtro prensa horizontal con platos dotados de membranas que permiten una mayor reducción de la humedad del residuo. Con este equipo se reduce la humedad del sólido desde un 90% a un 70%. A continuación, el sólido irá al secadero.

5.1.2. Secado: SECADERO ROTATORIO

Para reducir el contenido en humedad del sólido tras el filtrado se selecciona un secadero. Se elige un secado forzado que requiere un aporte de energía externo (calor). [20] Lo que se busca con esta etapa es reducir la humedad del residuo sólido procedente del filtro prensa para que se puedan formar pellets, es decir, conseguir que la humedad del residuo sea menor de 12%. [51, 61, 62]

El equipo consta de un cilindro hueco que gira sobre su propio eje por la acción de un motor y que tiene una ligera inclinación con respecto a la horizontal. El sólido se introduce por un extremo del cilindro y por acción de la rotación y de la pendiente se va desplazando y reduciendo su humedad a lo largo del mismo hasta descargarse por el extremo contrario. En el interior de este se encuentran una serie de espas, paletas o tornillos sinfín con el fin de mover el producto en el interior como se puede ver en la Figura 31. El diámetro del cilindro es desde 0,3m hasta 3m mientras que su longitud de varía de 4 a 10 veces su diámetro. [68, 69]



Figura 31-Sección transversal secadero rotatorio. [70]

El principio de funcionamiento del secadero consiste en el aporte de energía térmica al sólido húmedo de forma indirecta o directa para que se evapore el agua que contiene al aumentar su presión. El sólido incrementará su temperatura y se irá moviendo en el interior del cilindro, facilitando la interacción entre el sólido húmedo y el gas caliente. Los secaderos pueden operar en continuo o en discontinuo. [51, 68, 69]

- El método de transmisión de calor directo también se denomina secado por convección y es aquel en el que el producto estará en contacto directo con una corriente de gas caliente que se introducirá en el mismo sentido o en contracorriente del sólido. El líquido que se ha vaporizado en el proceso se evacúa del secadero con los gases calientes. [51, 69]
- El método de transmisión de calor indirecto o por conducción es aquel en el que no hay contacto entre el producto y el aire de secado, ya que los gases calientes pasan por el exterior transmitiendo su calor al sólido húmedo a través de la pared. El líquido vaporizado tiene que separarse del sólido. [51, 69]

En cuanto a la decisión del gas de secado a utilizar, se ha de tener en cuenta varios factores. En el caso de utilizar gases de combustión, éstos podrían tener cenizas que puede captar el sólido al secarse, no cumpliéndose los requerimientos de calidad. Sin embargo, hay muchos equipos de secadero rotativo en los que se incluye una cámara de combustión para generar calor y aprovechar los gases de salida para secar el sólido. La otra opción es más sencilla y consiste en la utilización de aire caliente que puede haber sido calentado en la caldera de combustión o con un aporte externo de energía. A la salida del secadero, los humos serán pasados por un multiciclón antes de ser evacuados tanto si se utiliza aire caliente como gases de combustión. La eficacia del secadero depende de la diferencia de temperaturas de los gases de entrada y salida, de la transferencia de calor por el diseño de las aletas y de la velocidad de rotación del sólido húmedo. El tiempo de secado es función de

la velocidad de evaporación del agua en el sólido. En la Figura 32 se puede observar un secadero rotatorio para poder entender mejor su principio de funcionamiento. [51, 68]

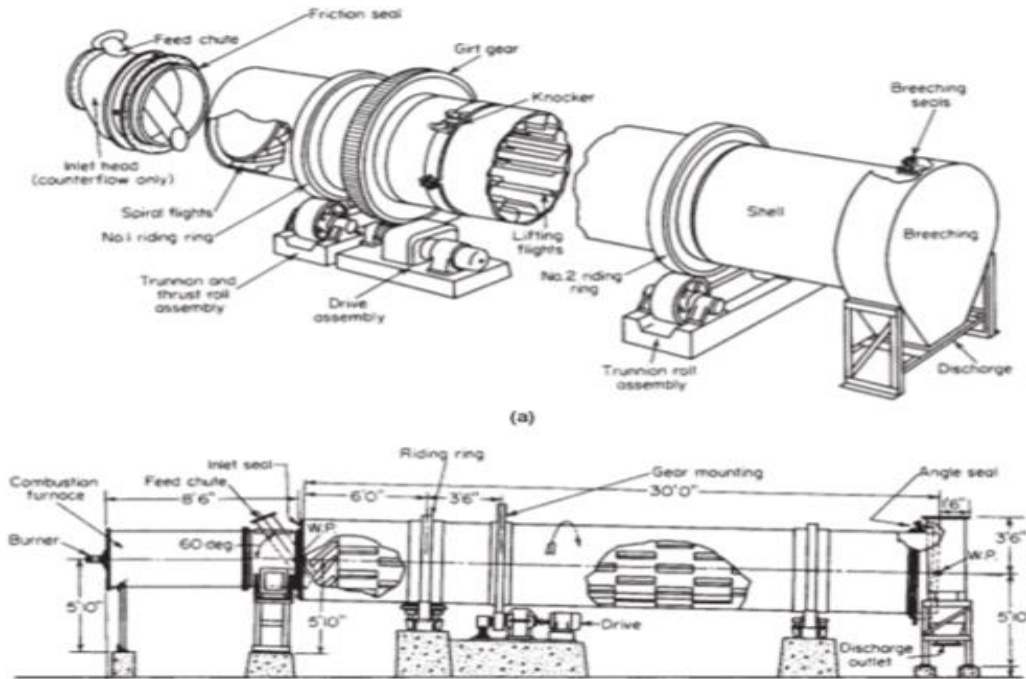


Figura 32-Principales componentes de un secadero rotatorio. [70]

En el caso del secadero rotatorio que **se elige** para el secado del residuo sólido agotado atendiendo a su elevado contenido en humedad tras el filtrado, es un **secadero rotatorio que opera en continuo y con contacto directo entre sólido húmedo y el aire caliente con el que se reducirá la humedad del sólido hasta el 10%**. Este equipo es uno de los equipos más viables desde el punto de vista económico puesto que, permite la evaporación del agua contenida en el sólido en grandes cantidades, tiene larga vida útil e implica un bajo coste energético. [51, 68] Una vez conseguida una humedad inferior al 12% se procede al peletizado.

5.1.3. Peletización: PELETIZADORA DE MATRIZ ANULAR

La peletizadora puede ser plana o de matriz anular. La principal diferencia es que el número de rodillos es menor en la anular que en la matriz plana, por lo que tienen menor coste y mayor disponibilidad. La matriz puede ser fija, girando los rodillos a una velocidad determinada o bien los rodillos fijos y la matriz giratoria. En algunos modelos se mueven tanto la matriz como los rodillos. [71]

En este caso se elige una **peletizadora de matriz anular con matriz fija y rodillos rotatorios**. El residuo tras el secado (10% humedad) es introducido con un tornillo sinfín en el equipo de peletización. Con la peletización se pretende

homogeneizar el residuo sólido agotado para que se produzca la combustión completa, así como para aumentar su relación superficie-volumen y densidad aparente. Finalmente, como resultado de esta etapa se forman los denominados pellets combustibles (CEN) o “biofuel pellets” que son el sólido inicial densificado. Esto implica un menor coste de transporte y mayor facilidad para manejarlo. Los pellets son cilindros de pequeñas dimensiones con diámetros de 3 a 30mm, longitudes de 5 a 70 mm (los más habituales entre 5 y 22mm) y humedad inferior al 12%. Están muy valorados y estandarizados en el mercado y se utilizan como biocombustible internacionalmente. [20, 57, 51, 72, 73]

Los pellets se formarán mediante compresión mecánica (1100-2500 kg/cm²) del residuo inicial que reducirá su volumen de 3 a 5 veces. En este caso no se tendrán que utilizar aditivos ya que, al someter al residuo a un prensado a altas temperaturas, la lignina que contiene actúa como adhesivo natural que ejerce la función de aglomerante y ayuda en el proceso de densificación. [51, 72, 73]

El sólido se introduce en el equipo de peletización y los rodillos que contiene se desplazan sobre una matriz metálica (anular o plana) ejerciendo presión sobre el material como se puede ver en la Figura 33. Esto provoca que el sólido pase por unos orificios de un tamaño determinado con unas cuchillas al final que cortarían el pellet a la longitud deseada (20-35 mm). Por la presión ejercida y por el rozamiento del material con la matriz, el sólido se calienta (alcanzándose en el interior de la cámara de compresión hasta 100°C) y se produce su aglomeración formando pellets. [65, 69]

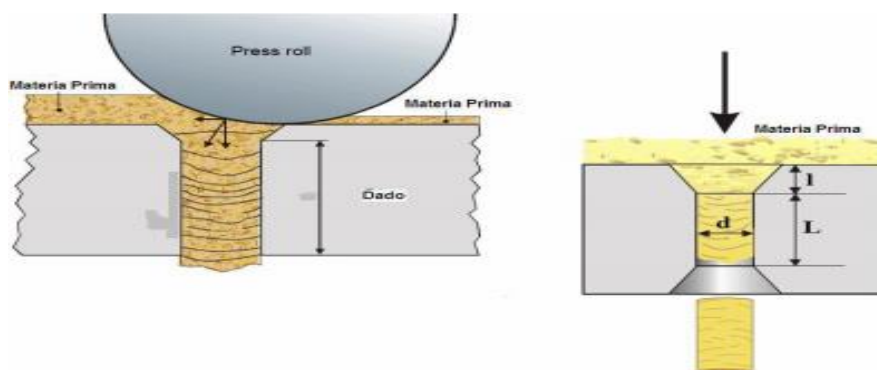


Figura 33-Proceso de peletización. [74]

Los pellets obtenidos tendrán un elevado poder calorífico debido a la alta compactación y su baja humedad (se reduce un 3% la humedad durante el peletizado).

Por lo tanto, este TFG se centrará en las tres etapas fundamentales previas a la combustión del residuo sólido para reducir su humedad y aumentar la eficacia de la combustión. Dichas etapas son las siguientes:

- Filtrado con un filtro prensa: reducción de la humedad del sólido del 90% al 70%.
- Secado con un secadero rotatorio: reducción de la humedad del 70% al 10%.
- Peletizado con una máquina peletizadora de matriz anular que reducirá la humedad del 10% al 7%. La etapa posterior al peletizado suele ser un tamizado o cribado para que el polvo del sólido que se haya generado y los productos que no se hayan compactado adecuadamente, se separe de los pellets formados y se devuelva al equipo de peletización. Así, se garantiza la homogeneidad del producto, reduciendo los problemas de transporte y manejo, así como los generados en la combustión. Suele usarse un tamiz vibratorio o en algunos equipos de peletizado viene incluida esta etapa. [51, 73]

Finalmente se conseguirá un residuo sólido agotado en forma de pellets y con una humedad de aproximadamente el 7%. Como se puede apreciar en la Figura 26, la siguiente etapa del proceso será la combustión en una caldera de biomasa.

5.2. Balances de materia

5.2.1. Capacidad de producción de la planta

En 2018 la cervecera Mahou San Miguel produjo 18,3 millones de hectolitros de cerveza representando el 34% del total de cerveza elaborada en España. Más concretamente, en Castilla y León a pesar de que se están desarrollando varias industrias cerveceras artesanales, su producción es mucho menor que la de la planta de Mahou San Miguel situada en Burgos, con un total de 2,1 millones de hectolitros de cerveza al año. [75]

Como la supuesta biorrefinería en la que se produciría biobutanol se situaría en Burgos, los cálculos se harán con el total de cerveza elaborada en Castilla y León (2,1 MhL/año). En cuanto a la humedad, se considera que el bagazo de cerveza elaborado industrialmente tiene una humedad del 80%. Los cálculos referidos al balance de materia del proceso se realizan en base seca, es decir, hay que corregir la humedad del bagazo para poder calcular la capacidad de producción de la planta tal y como se explica a continuación. En la Tabla 21 se recogen los parámetros en base húmeda y en base seca.

$$\frac{20 \text{ kg BSG}}{1 \text{ hL cerveza}} \cdot \frac{2100000 \text{ hL cerveza}}{\text{año}} = 42000 \frac{\text{toneladas BSG}}{\text{año}} \text{ con un 80\% de humedad}$$

$$42000 \frac{\text{t BSG}}{\text{año}} \cdot \frac{[(100 - 80)] \text{ t BSG seco}}{100 \text{ t BSG}} = 8400 \frac{\text{t BSG seco}}{\text{año}}$$

BSG HÚMEDO	
kg BSG/hL cerveza	20
hL cerveza/año	2100000
kg BSG/año	42000000
Humedad (kg agua/kg BSG húmedo)	0,8
kg BSG seco/kg BSG húmedo	0,2
BSG SECO	
kg BSG seco/año	8400000
kg BSG seco/h	1050

Tabla 21-Cantidad de BSG para la obtención del sólido agotado.

Para poder realizar los balances de materia y determinar la cantidad de sólido agotado que se obtiene a partir de BSG, se necesita de las recuperaciones gravimétricas (RTG) en seco calculadas en Anexos (Anexo IV). Así, se calculará la cantidad de residuo sólido seco que se obtiene en la planta atendiendo a las ecuaciones mostradas a continuación.

$$RTG_{\text{seco}} \text{ Pretratamiento} = \frac{48.5 \text{ kg WIS seco tras pretratamiento}}{100 \text{ kg BSG seco}}$$

$$RTG_{\text{seco}} \text{ HE} = \frac{56.13 \text{ kg sólido agotado seco tras HE}}{100 \text{ kg WIS seco tras pretratamiento}}$$

$$RTG_{\text{seco}} \text{ Pretratamiento} \cdot RTG_{\text{seco}} \text{ HE} = 0,2722 \frac{\text{kg sólido agotado seco}}{\text{kg BSG seco}}$$

Con estas recuperaciones gravimétricas se puede calcular cuánto residuo sólido seco se puede generar en una planta de producción de biobutanol a partir de bagazo de cerveza.

$$\frac{8400000 \text{ kg BSG seco}}{\text{año}} \cdot \frac{0.2726 \text{ kg sólido agotado seco}}{\text{kg BSG seco}} = 2286,74 \frac{\text{t sólido agotado (base seca)}}{\text{año}}$$

Considerando que este residuo tiene una humedad del 90% cuando entra en el proceso de obtención de energía:

$$\frac{2286736.2 \text{ kg Sólido agotado seco}}{\text{año}} \cdot \frac{\text{kg sólido agotado húmedo}}{0.1 \text{ kg Sólido agotado seco}} =$$

$$= 22867,4 \frac{\text{t sólido agotado (base húmeda)}}{\text{año}}$$

A modo de resumen se recogen en la Tabla 22 los flujos máxicos del residuo sólido seco y del residuo sólido con un 90% de humedad que entrará en la planta de producción de energía.

SÓLIDO AGOTADO SECO	
kg SS/año	2286736,2
kg SS/h	285,84
SÓLIDO AGOTADO 90% HUMEDAD	
kg SH/año	22867362
kg SH/h	2858,42
kg agua/kg SH	0,9

Tabla 22-Capacidad de producción de la planta. SS: sólido seco, SH: sólido húmedo.

5.2.2. Dimensionado de los equipos

Para la transformación del sólido agotado en pellets se tiene que reducir su humedad hasta alcanzar menos de un 12% p/p de agua. Esto se consigue con un filtro prensa, que reducirá su humedad de 90% al 70% seguido de un secadero rotatorio con el que se conseguirá un residuo sólido cuya humedad es del 10%. Así, ya se pueden formar pellets con un contenido en humedad del 7%. Todos los datos de flujos máxicos y humedades antes y después de cada etapa se muestran en la Tabla 23 y en la Tabla 24.

EQUIPO	ENTRADA EQUIPO				
	HUMEDAD		KG/H		
	BH	BS	SH	SS	AGUA
FILTRO-PRENSA	0,7	2,33	952,81	285,84	666,96
SECADERO	0,5	1	571,68	285,84	285,84
PELETIZACIÓN	0,1	0,11	317,6	285,84	31,76

Tabla 23-Flujos máxicos y humedades a la entrada de cada equipo de la planta. BS: Base Seca (kg agua/kg SS), BH: Base Húmeda (kg agua/kg SH), SH: Sólido Húmedo, SS: Sólido Seco.

EQUIPO	SALIDA EQUIPO				
	HUMEDAD		KG/H		
	BH	BS	SH	SS	AGUA
FILTRO-PRENSA	0,5	1	571,68	285,84	285,84
SECADERO	0,1	0,11	317,6	285,84	31,76
PELETIZACIÓN	0,07	0,08	307,36	285,84	21,51

Tabla 24-Flujos máxicos y humedades a la salida de cada equipo de la planta. BS: Base Seca (kg agua/kg SS), BH: Base Húmeda (kg agua/kg SH), SH: Sólido Húmedo, SS: Sólido Seco.

En resumen, se producirán en esta biorrefinería 2459 t/año de pellets con un 7% de humedad. Para poder realizar los cálculos requeridos para el dimensionamiento de los equipos, se supone una densidad del sólido seco de 620 kg/m³.

5.2.2.1. Filtro prensa

Como se ha indicado anteriormente, se considera que el residuo sólido agotado llega al proceso con una humedad del 90%. Las propiedades del agua que se van a utilizar en los cálculos se recogen en la Tabla 25 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** .

PROPIEDADES AGUA	
Cp (J/kg·K)	4180
ρ (kg/m ³)	1000
μ (kg/m·s)	10 ⁻³
λ (kJ/kg)	2501,4

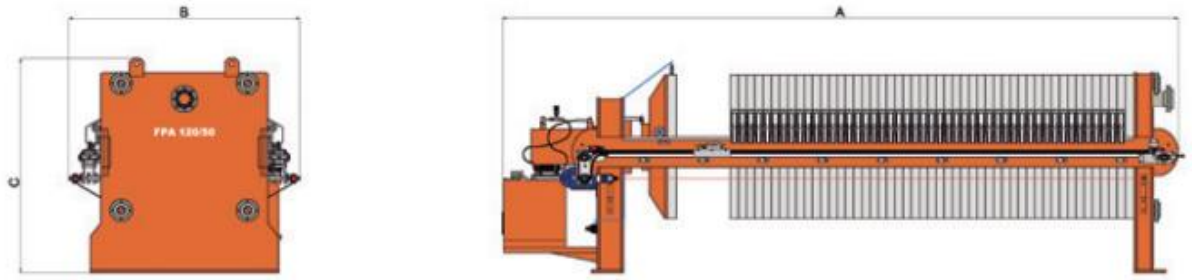
Tabla 25-Parámetros agua.

Los flujos másicos y volumétricos, así como las humedades de entrada y salida del filtro prensa se recogen en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Además, se calcula la cantidad de agua que ha de retirarse para cumplir la reducción de humedad prevista en esta etapa.

FILTRO PRENSA	
Flujo SS (kg SS/h)	285,8
$\rho_{\text{sólido}}$ (kg/m ³)	620
Flujo agua entrada (kg agua/h)	2572,6
Flujo SH entrada (kg SH/h)	2858,4
Flujo SH entrada (m ³ /h)	3,03
Flujo agua salida (kg agua/h)	670
Flujo SH salida (kg SH/h)	952,8
kg agua retirada/h	1905,6

Tabla 26-Parámetros balance de materia de la etapa de filtración.

Se elige el modelo de filtro prensa comercializado por la empresa Draco®-Toro equipment FPA AL-120/40 mostrado en la Tabla 27 con 40 platos y con el que se obtiene una torta de 1,247 m³.



MODELO	Nº de placas	Nº de cámaras	Longitud mm (A)	Anchura mm (B)	Altura mm (C)	Peso en vacío (Kg)	Peso en carga (Kg)	Superficie filtrante total (m²)	Volumen torta total FP (l)	Tamaño placas y telas mm
FPA AL 120/40	40	39	5.020	1.935	1.790	7.800	9.420	92	1.247	1.200
FPA AL 120/50	50	49	5.710	1.935	1.790	8.400	10.438	115,60	1.567	1.200
FPA AL 120/60	60	59	6.400	1.935	1.790	9.000	11.450	139,2	1.886	1.200
Tipo de bomba: Cilindros de 25 cm³			Volumen depósito (l): 100			Potencia: 4Kw				

Tabla 27-Catálogo filtro prensa proporcionado por Draco@-Toro equipment.

Atendiendo a las ecuaciones básicas de filtración que se muestran a continuación se calcula el número de ciclos necesarios para filtrar toda la cantidad de sólido húmedo y reducir su humedad hasta el 70%. [76] Para ello, se supone una porosidad torta de en torno a 0,6.

$$\frac{V_{\text{sólidotorta}}}{\text{ciclo}} = V_{\text{torta}} \cdot (1 - \varepsilon)$$

$$\frac{m_{\text{sólidotorta}}}{\text{ciclo}} = V_{\text{sólidotorta}} \cdot \rho_{\text{sólido}}$$

$$\frac{V_{\text{aguatorta}}}{\text{ciclo}} = V_{\text{torta}} \cdot \varepsilon$$

$$\frac{m_{\text{aguatorta}}}{\text{ciclo}} = V_{\text{aguatorta}} \cdot \rho_{\text{agua}}$$

$$\frac{m_{\text{torta}}}{\text{ciclo}} = \frac{m_{\text{sólidotorta}}}{\text{ciclo}} + \frac{m_{\text{aguatorta}}}{\text{ciclo}}$$

$$\text{Capacidad de filtración} \left(\frac{\text{m}^3 \text{SH}}{\text{ciclo}} \right) = \frac{\frac{m_{\text{sólidotorta}}}{\text{ciclo}}}{\frac{\text{kg SS entra}}{\text{m}^3 \text{SH}}}$$

$$\text{Volumen filtrado} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{ciclo}} \right) = \text{Capacidad de filtración} \left(\frac{\text{m}^3 \text{SH}}{\text{ciclo}} \right) - V_{\text{torta}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{ciclo}} \right)$$

Los resultados obtenidos de la aplicación de dichas ecuaciones, así como los parámetros principales de diseño del filtro prensa elegido necesarios para la resolución de las ecuaciones de esta etapa se muestran en la Tabla 28.

DIMENSIONADO FILTRO PRENSA	
Porosidad torta (ϵ)	0,6
($-\Delta P$) (bar)	8
Volumen total torta (m ³ SH)	1,25
Volumen SS torta (m ³ SS)	0,5
Masa SS torta (kg SS/ciclo)	309,3
Volumen agua torta (m ³ agua)	0,75
Masa agua torta (kg agua/ciclo)	748,2
Masa total torta (kg torta/ciclo)	1057,5
Humedad torta (kg agua/kg torta)	0,7
Capacidad de filtración (m ³ SH/ciclo)	3,3
Volumen agua filtrado (m ³ agua/ciclo)	2
Número de ciclos/h	
1	

Tabla 28-Parámetros filtro prensa y corrientes de entrada y salida de la etapa. SH: sólido húmedo, SS: sólido seco.

Como se puede comprobar en la Tabla 28 el sólido húmedo obtenido tras cada ciclo de filtración tiene una humedad de aproximadamente el 70% (la humedad esperada). Como con cada ciclo se pueden filtrar 3,3 m³ de SH, se requiere un solo ciclo para poder filtrar el flujo másico de sólido húmedo (90% humedad) procedente de la hidrólisis enzimática.

5.2.2.2. Secadero rotatorio

A continuación, se recogen en la Tabla 29 los flujos másicos de entrada y salida del secadero rotatorio, calculados previamente en el balance de materia al proceso. El flujo másico del sólido seco recibe el nombre de S para cálculos posteriores.

Sólido agotado		
kg SH/h entrada	952,8	
kg SH/h salida	317,6	
kg SS/h	285,8	S
$\rho_{\text{sólido}}$ (kg/m ³)	620	
kg agua/h entrada	666,97	
kg agua/h salida	31,8	

Tabla 29-Flujos másicos del secado obtenidos del balance de materia. SS: sólido seco, SH: sólido húmedo S: flujo másico de sólido seco en el secado.

Al tratarse de un equipo de secado, es más conveniente trabajar en términos de humedad en base seca, para ello se hace uso de la siguiente expresión:

$$\text{Humedad}_{\text{base seca}} = \frac{\text{masa de agua}}{\text{masa de sólido seco}} = \frac{\text{humedad}_{\text{base húmeda}}}{1 - \text{humedad}_{\text{base húmeda}}}$$

Otra forma de calcular las humedades en base seca es haciendo referencia al flujo másico de agua y de sólido seco que entran en la etapa de secado, tal y como se muestra a continuación:

$$\text{Humedad}_{\text{base seca}} = \frac{\frac{\text{kg agua}}{h}}{\frac{\text{kg sólido seco}}{h}}$$

Los resultados de la humedad en base húmeda (kg agua/kg sólido húmedo) y en base seca (kg agua/kg sólido seco) del sólido a la entrada y a la salida de la etapa de secado, se muestran en la Tabla 30.

Humedad		
Humedad en BH entrada	0,7	
Humedad en BH salida	0,1	
Humedad en BS entrada	1	Xi
Humedad en BS salida	0,1	Xf

Tabla 30-Humedad en base seca y en base húmeda del sólido en la etapa de secado. BH: Base Húmeda, BS: Base seca, Xi: Humedad inicial en base seca del sólido que entra al secadero, Xf: Humedad final en base seca del sólido que sale del secadero, Xc: humedad crítica de la etapa de secado.

Para el cálculo del aire necesario para el secado se necesita saber la relación aire seco/sólido seco, así como la humedad absoluta del aire de entrada (Yi). Para poder tener un dato aproximado del flujo másico de aire se supone una relación aire seco/sólido seco de 40 y una humedad absoluta del aire de entrada Yi=0,01 basándose en procesos de secado similares al de éste TFG [77]. Por lo tanto, el flujo de aire necesario para secar el sólido se calcula tal y como se explica a continuación, mostrándose los resultados en la Tabla 31. [77]

$$\frac{\text{kg aire seco}}{h} = \frac{\text{kg aire seco}}{\text{kg sólido seco}} \cdot \frac{\text{kg sólido seco}}{h}$$

Aire seco		
kg aire seco/kg SS	40	G/S
kg aire seco/h	11433,7	G

Tabla 31- Aire necesario para el secado del sólido. SS: Sólido seco, G: flujo másico de gas necesario para el secado, S: flujo másico de sólido seco del secado.

Como el aire seco tiene que entrar en el secadero a elevada temperatura, se propone introducirlo en un calentador de aire seco previamente al secadero. A la salida del equipo, el aire tendrá mayor contenido en humedad y partículas por lo que se le hará pasar por un deshumidificador para volver a conseguir aire seco y se le hace pasar por un filtro previo a volver a calentarlo como se puede observar en el diagrama de flujo de la Figura 38.

Con los datos requeridos también se puede calcular las humedades absolutas del aire mediante un balance de materia al proceso de secado:

$$G \cdot (Y_f - Y_i) = S \cdot (X_i - X_f)$$

Siendo G el flujo másico de aire seco a la entrada del secadero calculado previamente, Yf la humedad absoluta del aire a la salida y Yi la humedad absoluta del aire a la entrada. Con la resolución de este balance se obtiene la humedad absoluta del aire a la salida que se muestra en la Tabla 32.

Humedades absolutas del aire		
kg agua/kg aire seco entrada	0,01	Yi
kg agua/kg aire seco salida	0,07	Yf

Tabla 32-humedad absoluta del aire a la entrada y a la salida del secadero.

La velocidad de evaporación (E) del agua que contiene el sólido (kg agua/h) será el resultado de la siguiente expresión:

$$E \left(\frac{\text{kg agua}}{\text{h}} \right) = S \left(\frac{\text{kg sólido seco}}{\text{h}} \right) \cdot (X_i - X_f) \left(\frac{\text{kg agua}}{\text{kg sólido seco}} \right)$$

Si se tiene en cuenta la entalpía de vaporización del agua recogida en la Tabla 25, se puede calcular calor de evaporación si se multiplica la velocidad de evaporación que se acaba de calcular (kg/s) por la entalpía de vaporización del agua λ (kJ/kg) obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 33.

Velocidad de vaporización	kg agua/h	635,2	E
	kg agua/s	0.18	
Calor de evaporación de agua	kW	441,4	qe

Tabla 33-velocidad de vaporización del agua del sólido de secado (kg/s y kW).

Finalmente, con los cálculos realizados ya se podría hacer un dimensionado aproximado del secadero rotatorio, teniendo en cuenta que los parámetros para dimensionar el equipo se obtienen por las especificaciones y necesidades.

Para poder dimensionar el secadero con los datos disponibles, se parte de la base de que el sólido en el interior de la cámara solo ocupará del 7 al 15% de la misma. Por lo tanto, la ecuación a utilizar para el cálculo del volumen es la siguiente: [73, 78]

$$V_{\text{total secadero}} (\text{m}^3) = \frac{t \cdot SS \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}{0,075 \cdot \rho_{\text{sólido seco}}}$$

Siendo t el tiempo de residencia (o de permanencia) del sólido en el interior del secadero, SS el flujo másico de sólido seco y la densidad del sólido seco supuesta de 620 kg/m³. El tiempo de residencia depende de la longitud y el

diámetro del equipo, es decir, de su volumen. Es por esto por lo que habrá que suponer un tiempo de residencia y realizar iteraciones hasta obtener las dimensiones óptimas del equipo.

Se recomienda que la relación L/D de la cámara de un secadero rotatorio sea de 4 a 15, por lo que se considera como óptima la relación L/D=8. A continuación, atendiendo al valor de volumen total del secadero y a la relación L/D se puede calcular el diámetro de la cámara despejando de la siguiente ecuación y posteriormente calculando el valor de longitud a partir de la relación L/D. [73, 79]

$$V(m^3) = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot L}{4} \rightarrow D(m) = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi \cdot \left(\frac{L}{D}\right)}} \rightarrow L(m) = D \cdot \frac{L}{D}$$

La cámara de secado, como ya se ha explicado, se encuentra inclinada con respecto a la horizontal para facilitar el secado del sólido y la salida de este. Se supone una pendiente de 0.052 m/m (tg (θ)) para el dimensionado del equipo y el cálculo del tiempo de residencia, es decir, un ángulo de inclinación de 3° con respecto a la horizontal.

En cuanto a la velocidad de rotación del cilindro para el secado del sólido, tras una revisión de varios secaderos rotatorios comerciales, el parámetro N(rpm)·D(m) está entre 7 y 10. Si se considera el valor de N·D de 7, se calcula el valor de N en rpm. Así, se puede obtener el tiempo de residencia tal y como se explica a continuación, comprobando si el valor supuesto coincide con el calculado y si no es así, hacer iteraciones hasta que los valores supuesto y calculado sean el mismo. [73, 79]

$$t_{\text{permanencia}}(\text{min}) = \frac{L}{N \cdot D \cdot \text{tg}(\theta)}$$

Los valores calculados con las ecuaciones explicadas para el dimensionado del secadero son las que se recopilan en la Tabla 34.

SECADERO ROTATORIO	
Entrada SH (kg/h)	952,8
Entrada SS (kg/h)	285,8
Volumen cámara (m³)	1,35
Tiempo de permanencia (min)	13,16
Diámetro (m)	0,6
Longitud (m)	4,8
Pendiente inclinación (m/m)	0,052
Ángulo de inclinación (°)	3
Velocidad de rotación (rpm)	11,7

Tabla 34-Parámetros calculados para el dimensionado del secadero rotatorio.

Con estos resultados obtenidos se pueden revisar catálogos de proveedores de secaderos rotatorios y elegir uno que se adapte a las especificaciones. Tras consultar varios catálogos se ha elegido un secadero rotatorio modelo HZG6 disponible en la empresa KMEC®-Engineering. El modelo elegido, así como otros modelos presentes en el catálogo se muestran en la Tabla 35.

Modelo	Diámetro (mm)	Longitud (m)	Potencia (kW)	Velocidad de rotación (r/min)
HZG6	600	4,5,6,7,8	3-5,5	ajuste 3-20
HZG8	800	4,5,6,7,8,9,10	5,5-7,5	
HZG10	1000	6,7,8,9,10,11,12	5,5-7,5	
HZG12	1200	6,8,10,12,14,16	7,5-11	
HZG15	1500	8,10,12,14,16,18	11-15	
HZG18	1800	8,10,12,14,16,18,20	15-18,5	
HZG22	2200	10,12,14,16,18,20,22,25	18,5-22	
HZG24	2400	12,14,16,18,20,22,25	22-30	

Elemento (m)	Capacidad (t/h)	Velocidad de rotación (r/min)	Potencia del motor (kW)	Ángulo (grado)	Temp. final
f1.0x5.0	0.5-1.2	0.6-6	4	3-5	=1.5%
f1.2x6-10	1.5-3	0.6-6	5,5	3-5	=1.5%
f1.5x12-18	3-5.5	0.6-6	15	3-5	=1.5%
f1.8x12-18	5-6.5	0.6-6	18,5	3-5	=1.5%
f2.2x12-22	7-12	0.6-6	22	3-5	=1.5%
f2.4x15-20	9-15	0.6-6	30	3-5	=1.5%
f3.0x25	16	0.6-6	55	3-5	=1.5%

Tabla 35-Parámetros técnicos de equipo de secado rotatorio-KMEC®-Engineering. [80]

En la Tabla 36 se muestran los parámetros de catálogo del secadero rotatorio HZG6 elegido. El único parámetro del secadero que no coincide con las especificaciones calculadas es la velocidad de rotación. Como solución a este problema se considera una velocidad de rotación de 6 rpm y, por lo tanto, el tiempo de secado será el doble del calculado.

SECADERO ROTATORIO	
Capacidad promedio (kg/h)	600
Diámetro (m)	0,6
Longitud (m)	4,8
Potencia (kW)	4
Velocidad de rotación (rpm)	6
Potencia motor rotación (kW)	4
Ángulo (°)	3
Tiempo de permanencia (min)	26,32

Tabla 36-Parámetros catálogo secadero rotatorio.

5.2.2.3. Peletización

Se elige un equipo de peletización en el que la matriz tiene forma de anillo como se puede comprobar en la Figura 34.

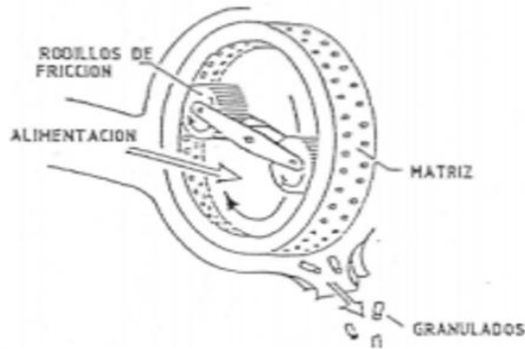


Figura 34-Peletizadora de matriz anular. [71]

En la Tabla 37 se resumen los datos disponibles para el dimensionamiento de la peletizadora.

PELETIZADORA	
kg SH/h Entrada	317,60
kg SH/h Salida	307,36
kg SS/h	285,84
kg agua/h Entrada	31,76
kg agua/h Salida	21,51

Tabla 37-Tabla flujos máxicos de entrada y salida de la peletizadora. SS: sólido seco; SH: sólido húmedo.

Después de revisar catálogos de peletizadoras comerciales se elige aquella que se ajuste a la capacidad de producción, por ejemplo, el modelo KMPM32 comercializado por la empresa KMEC®-Engineering que se muestra en el catálogo de la Tabla 38. [80]

Modelo	Potencia del motor principal (kw)	Capacidad (t/h)	Potencia del motor de alimentación (kw)	Potencia del motor del acondicionador (kw)	Diámetro de matriz (mm)	Diámetro de pellets (mm)
KMPM 25	7,5*2	0,2-0,3	0,75+0,55	2,2	250	4-8
KMPM 32	37	0,3-0,6	0,75+0,55	2,2	320	4-8
KMPM 35	55	0,5-0,8	0,75+0,75	2,2	350	4-8
KMPM 40	75	0,7-1,1	1,5+0,75	2,2	400	4-8
KMPM 42	110	1,0-1,5	1,5+0,75	5,5	420	4-8
KMPM 508	132/160	2,0-3,0	1,5+0,75	7,5	508	4-8

Tabla 38-Catálogo peletizadora modelo KMPM32-KMEC®-Engineering. [80]

5.2.3. Caldera

La alimentación de la caldera de la combustión es el residuo sólido agotado en forma de pellets (7% humedad), agua y aire en exceso.

Al combustionar el sólido, la energía que se obtiene se calcula a través de su poder calorífico inferior (PCI) analizado por un laboratorio externo y recogido en la Tabla 39. El PCI proporciona el valor de la cantidad de energía producida por cada kg de sólido en el caso de la combustión completa y un rendimiento del 100% de la caldera. No obstante, siempre hay pérdidas de energía en la combustión por lo que se considera que el rendimiento de la caldera es del 80%, es decir, el calor que se generará al quemar el residuo será el 80% del obtenido con el PCI. La Tabla 40 recopilan los datos del residuo sólido agotado que se introducirá en la caldera y la producción de energía prevista por combustión.

	kcal/kg	MJ/kg
PCI	6407	26,82

Tabla 39- poder calorífico inferior del residuo sólido agotado.

$$\frac{\text{kg sólido agotado}}{\text{año}} \cdot \text{PCI} = 2432698,085 \frac{\text{kg sólido agotado}}{\text{año}} \cdot 6407 \frac{\text{kcal}}{\text{kg sólido agotado}} =$$

$$= 1,55863 \cdot 10^{10} \frac{\text{kcal}}{\text{año}} = 1,9483 \cdot 10^6 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} = 2,267 \text{ MW}$$

$$2,267 \text{ MW} \cdot 0,8 = 1,832 \text{ MW}$$

Capacidad de producción	
t sólido/año	2459
Humedad (% p/p)	7
Producción de energía	
MW	1,83

Tabla 40-Capacidad de producción de la caldera con pellets del sólido agotado con pretratamiento hidrotérmico.

El producto principal de combustión, como ya se ha explicado anteriormente, es la energía en forma de calor (1,83 MW). Sin embargo, se obtienen residuos como es el caso de los humos y las cenizas. Los humos salen de la caldera con partículas en suspensión (mayoritariamente cenizas) y otros compuestos desconocidos por lo que se diferenciará entre humos limpios y cenizas. Además, se considera que el 1% de la biomasa que entró en la caldera sale en forma de cenizas por la parte inferior del equipo mientras que las cenizas de los humos se separan de éstos al introducirlos en un multiciclón. Al final del proceso, por lo tanto, se obtiene energía, humos y cenizas.

Este proceso se diseña para cubrir con 1,8 MW las necesidades de la planta de biorrefinería. Para ello, se utilizará agua que suministrará los 1,8 MW en forma de calor y que podrá ser utilizada como agua sanitaria en las instalaciones.

Para el cálculo del flujo de agua necesario para suministrar los 1,8 MW se considera una diferencia de temperaturas de 20°C. Ya que se supone que el agua pasará por un intercambiador de calor que se encuentra en la caldera, aumentando su temperatura y almacenándose en un depósito. Para distribuirlo por la planta se extrae agua del depósito a 90°C y se devuelve a éste a 70°C aproximadamente de tal forma que la temperatura de dicho depósito se mantiene siempre en torno a 90°C.

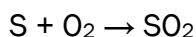
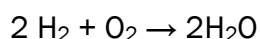
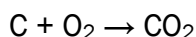
Los flujos de agua necesarios para el proceso de distribución de energía se pueden comprobar en la Tabla 41.

$$Q = \dot{m}_{\text{agua}} \cdot c_{p \text{ agua}} \cdot \Delta T$$

Q (MW)	Agua entra (kg/h)	Agua entra (m³/h)
1,83	78897,6	78,9

Tabla 41-Flujo de agua para el suministro de la energía en la instalación y agua caliente sanitaria.

En cuanto a la combustión, para realizar el balance de materia es necesario saber las reacciones que tienen lugar en el proceso:



De esta forma se puede calcular la cantidad de aire que se requiere por estequiometría (e) atendiendo a la composición del residuo sólido agotado (% p/p). La suma del aire estequiométrico correspondiente a las reacciones de combustión será el aire necesario estequiométricamente, calculado tal y como se explica a continuación:

$$(e) \frac{\text{kg aire}}{\text{kg C}} \cdot (\%p/p) \frac{\text{kg C}}{\text{kg sólido agotado}} + (e) \frac{\text{kg aire}}{\text{kg H}} \cdot (\%p/p) \frac{\text{kg H}}{\text{kg sólido agotado}} + (e) \frac{\text{kg aire}}{\text{kg S}} \cdot (\%p/p) \frac{\text{kg S}}{\text{kg sólido agotado}} = \frac{\text{kg aire}}{\text{kg sólido agotado}}$$

Además, hay que tener en cuenta que el sólido tiene una determinada composición en oxígeno y en nitrógeno, por lo que habrá que restarlo del aire estequiométrico que se acaba de calcular obteniendo finalmente, los resultados que se recopilan en la Tabla 42.

Aire estequiométrico	
C (kg aire/kg sólido agotado)	7,12
H (kg aire/kg sólido agotado)	2,65
S (kg aire/kg sólido agotado)	0,023
Aire necesario estequiométrico (kg aire/kg residuo sólido)	9,79
N (kg N ₂ /kg Aire)	0,77
O (kg O ₂ /kg Aire)	0,23
N (kg aire/kg sólido)	0,081
O (kg aire/kg sólido)	0,87
kg aire estequiométrico /kg sólido agotado	8,84

Tabla 42-Aire estequiométrico necesario para la combustión.

Sin embargo, para que se produzca la combustión completa se introduce más cantidad de aire de la estequiométrica, en concreto, se introduce un exceso de aire del 20%. Por todo ello, en la Tabla 43 se muestran las cantidades de aire reales:

Entrada de aire real para la combustión completa	
kg aire/h estequiométrico	2716,21
Exceso de aire 20%	1,2
Aire necesario (kg aire/h)	3259,45

Tabla 43-Aire en exceso del 20% para que tenga lugar la combustión completa del pèllet.

Las propiedades del aire que se utiliza en este proceso se recogen en la Tabla 44. Los flujos que se muestran en la Tabla 45 son los correspondientes al aire que se introduce en la caldera junto con el combustible y que participa en la primera combustión. Este aire recibe el nombre de aire primario.

Propiedades del aire	
Densidad ρ_{aire} (m ³ /kg)	1,2
Viscosidad μ_{aire} (kg/m·s)	10 ⁻⁵
Cp _{aire} (J/kg·K)	1004

Tabla 44-Propiedades del aire caldera.

AIRE PRIMARIO			
Aire (m ³ /h)	Aire (kg/h entran)	O ₂ (kg/h)	N ₂ (kg/h)
2716,2	3259,5	762,7	2496,7

Tabla 45-Aire primario de combustión.

Se considera que el oxígeno que está en exceso sale de la caldera sin reaccionar (127,12 kg/h O₂). Asimismo, se considera que el nitrógeno del aire no reacciona durante la combustión puesto que se supone que no se alcanzan temperaturas tan elevadas que impliquen la formación de NO_x, lo que significa que todo el nitrógeno que entra saldrá con los humos (2496,7 kg/h).

Además de este aire primario, se introduce una cantidad menor como aire secundario o aire precalentado, que en primer lugar se introducirá en un intercambiador de calor con los gases de combustión y las partículas volátiles y finalmente se introduce en la caldera como aire precalentado para aumentar el rendimiento de combustión. Por ello, se introduce una cantidad de aire total que será la suma del aire primario y secundario mostrados en la Tabla 46.

AIRE TOTAL PROCESO	
AIRE PRIMARIO	AIRE SECUNDARIO
kg/h entran	kg/h entran
3259,5	973,6

Tabla 46-Aire total proceso de combustión.

Finalmente, se recogen en la Tabla 47 los flujos principales de entrada a la caldera que se necesitan para que tenga lugar la combustión completa del p  let.

ENTRADA CALDERA	
Sólido agotado (kg/h)	307,4
Humedad (kg agua/kg sólido agotado)	0,07
Sólido seco (kg/h)	285,8
Aire total (kg/h)	4233
Aire primario (kg/h)	3259,5
Aire secundario (kg/h)	973,6

Tabla 47-Resumen flujos necesarios para que tenga lugar la combust  n completa en la caldera.

Los flujos de salida de la caldera (gases y cenizas) se muestra en la Tabla 48. Las cenizas que contenía el residuo sólido entran y salen sin reaccionar, las cenizas que se generan en la combust  n (cenizas por combust  n) se considera que son un 1% del total de sólido que entra en la caldera y las cenizas volantes son las partículas que salen junto con los gases de combust  n de la caldera hacia el multiciclón.

SALIDA CALDERA (kg/h)							
CO ₂	H ₂ O	SO ₂	N ₂	O ₂	Humos limpios	Cenizas por combust��n	Cenizas volantes
551,9	164,5	2,5	2496,7	127,1	3342,7	3,8	221

Tabla 48-Flujos de salida de la caldera tras la combust  n completa del p  let.

Se ha elegido tras una exhaustiva revisión de catálogos de calderas para pellets de biomasa, la comercializada por el proveedor Biomasa Ferroli    que vende equipos de biomasa, calderas y generadores de aire caliente. En la Tabla 49 se muestra la descripción de los equipos. Se eligió el modelo ARES 1650 atendiendo a la cantidad de combustible necesaria en kg/h.

MODELOS		ARES 1300	ARES 1650	ARES 2000	ARES 2700
Potencia nominal útil	kW	1.300	1.650	2.000	2.700
Potencia quemada	kW	1.430	1.830	2.200	3.000
Rendimiento térmico declarado	%		96,8		
Presión máxima de trabajo	bar				3
Presión de prueba hidráulica	bar				4,5
Temperatura máxima de trabajo	°C				90
Tensión	V				400 (50-60 Hz)
Potencia eléctrica consumida (sin opcionales)	kWh	5,5	5,5	5,5	6,8
Consumo combustible a régimen	Kg./h	292	373	449	612
Volumen tolva	dm ³		1.800		
Autonomía tolva (consumo de régimen)	h/min	4 h	3 h 15'	2h 45'	4 h
Pérdida de carga en agua (10°C)	mbar	712	773	826	1.115
Pérdida de carga en agua (20°C)	mbar	456	495	562	557
Temperatura mínima activación bomba	°C				40
Contenido agua caldera	L	4.300	4.970	5.650	8.900
Temperatura media humos (con caldera limpia)	°C				180 (±20%)
Depresión chimenea requerida	Pa				-20 (±30%)
Diámetro chimenea	mm		550		
Caudal medio humos (al 10% O ₂)	Nm ³ /h	3.200	4.100	5.200	n.d.
Volumen cámara de combustión	dm ³	3.850	4.520	5.190	7.635
Dimensión de apertura cámara de combustión L x H	mm		1.300 x 920		
Caudal válvula descarga térmica	L/h		6.300		
Peso cuerpo caldera (tolerancia ±10%)	Kg	7.500	9.100	11.000	17.500
Peso quemador (tolerancia ±10%)	Kg	1.800	2.200	2.800	3.800
Peso total (tolerancia ±10%)	Kg	9.300	11.300	13.800	21.300

Tabla 49-Catálogo caldera de biomasa-Ferrolí®.

5.2.4. Diagrama de flujo y tablas del balance de materia del proceso de producción de energía

En el apartado de anexos (Anexo V), se muestra el diagrama de flujo del proceso de producción de energía en la Figura 38. En esta figura se pueden ver los equipos a utilizar en el proceso descritos anteriormente, así como las corrientes principales.

A modo de resumen, se muestran la Tabla 84, la Tabla 85 y la Tabla 86 en el Anexo V junto con el diagrama de flujo. Estas tablas contienen los balances de materia, flujos y composiciones de las corrientes principales del proceso que tendrá lugar en la planta de biorrefinería, correspondiente a la valorización energética del sólido agotado. Todos los cálculos se han realizado considerando que la planta funciona 8000 h/año. Además, como ya se ha explicado anteriormente, para la realización de los cálculos referidos a la caldera se consideró un rendimiento de combustión del 80%.

6. BALANCE ECONÓMICO

Se hace uso del método factorial de estimación de costes (método de Lang) para estimar el coste de inversión inicial de la planta, así como el precio de algunos equipos tal y como se explicará a continuación.

En primer lugar, hay que estimar el coste de los equipos que se utilizarán en el proceso ya que, como se ha explicado anteriormente, dependiendo de las especificaciones los equipos tienen un precio u otro. Así, con el método de Lang, se obtiene el coste de los equipos filtro prensa y secadero rotatorio. Se requiere el uso de las siguientes ecuaciones: [81]

$$C_e = C \cdot A^n$$

El C_e es el coste del equipo que es función de dos constantes (C y n) y del área del equipo (A). C y n son dependientes de cada equipo. Estos parámetros de diseño vienen definidos por el método y se muestran en la Tabla 50. [81]

FILTRO PRENSA	
A (m ²)	De 5 a 50
C (€)	6066,9
n	0,6
HIERRO FUNDIDO	

SECADERO ROTATORIO	
A (m ²)	De 5 a 30
C (€)	23593,5
n	0,45
CONTACTO DIRECTO	

Tabla 50-Parámetros para el cálculo del coste de los equipos. [81]

Para poder utilizar los parámetros de la Tabla 50 se necesita que el área del equipo se encuentre entre los valores mostrados. El área del filtro prensa es de 44,33 m² y el área del secadero es de 9,54 m². Ambos se encuentran dentro de los límites establecidos por el método, lo que significa que puede aplicar la ecuación de la estimación del coste de los equipos. Los resultados se recogen en la Tabla 51.

COSTE FILTRO PRENSA (C _e , €)	59015
COSTE SECADERO ROTATORIO (C _e , €)	65095

Tabla 51-Costes equipo filtro prensa y secadero rotatorio.

El equipo de peletizado y la caldera no se pueden calcular con este método ya que no se dispone de los parámetros típicos (C , A y n), por lo que se han

revisado los precios de equipos disponibles en el mercado, considerándose para el balance económico los precios de los equipos que se recopilan en la Tabla 52.

COSTE PELETIZADORA (Ce, €)	16500
COSTE CALDERA (Ce, €)	116134

Tabla 52-Costes de la peletizadora y la caldera.

Con estos valores se puede calcular el PCE (coste total equipos) como la suma de todos los precios de los equipos estimados. A continuación, el coste directo de la planta, es decir, el coste físico de la planta de proceso (PCC) se calcula teniendo en cuenta que se trata de una planta de sólidos por lo que los factores de Lang para el cálculo del PCC se pueden ver en la Tabla 53. [81]

Major equipment, total purchase cost	
f1: Equipment erection	0,5
f2: Piping	0,2
f3: Instrumentation	0,1
f4: Electrical	0,1
f5: Buildings, process	0,05
f6: Utilities	0,25
f7: Storages	0,25
f8: Site development	0,05
f9: Ancillary buildings	0,3
F	2,8

Tabla 53-Factores de Lang para la estimación del coste directo de la planta de sólidos. [81]

$$PCC = PCE \cdot (1 + f1 + f2 + f3 + f4 + f5 + f6 + f7 + f8 + f9) = PCE \cdot F$$

$$PCC = PCE \cdot (F) = PCE \cdot 2,8$$

Con el coste directo (PCC) se puede calcular el coste indirecto con otros factores que se muestran en la Tabla 54 a través de la siguiente ecuación: [81]

$$\text{Coste Indirecto} = PCC \cdot (1 + f10 + f11 + f12) = PCC \cdot f$$

Major equipment, total purchase cost	
f10: Design and Engineering	0,2
f11: Contractor's fee	0,05
f12: Contingency	0,1
f	1,35

Tabla 54- Factores de Lang para la estimación del coste indirecto de la planta de sólidos. [81]

El capital fijo total será la suma del coste directo y el coste indirecto que se acaban de calcular. Además, se ha de calcular el capital de trabajo que es entre el 10 y el 15% del capital fijo total. Sumando el capital fijo total y el capital de trabajo se obtiene el coste de inversión total de la planta (TIC) o capital

inmovilizado. Este último valor será el dinero que habrá que invertir en la planta en el año 0. A partir de este valor se puede calcular el capital circulante como el 5% del mismo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 55.

COSTE TOTAL EQUIPOS	
PCE (€)	256744
COSTE FÍSICO PLANTA (directo)	
PCC (€)	718883
COSTE (indirecto)	
Coste Indirecto (€)	970492
CAPITAL FIJO TOTAL	
Capital fijo (€)	1689375
CAPITAL TRABAJO	
Capital de trabajo (€)	168937
TIC	
Capital inmovilizado (€)	1858312
Capital inmovilicado (M€)	1,86

Tabla 55-Resultados costes directo, indirecto, de trabajo, capital fijo, capital de trabajo y coste de inversión de la planta.

Cabe destacar que en cuanto al balance económico de la planta de producción de energía a partir del sólido agotado no se obtendrían beneficios como tal puesto que el producto de la combustión (energía en forma de calor) se aprovecha en la propia planta de biorrefinería. Los costes de la materia prima de este proceso también son nulos porque es un residuo que se obtiene en la producción de biobutanol que se encuentra dentro de la biorrefinería.

Sin embargo, para el estudio económico se va a considerar que las **ventas** por año para que la planta sea rentable son de a 0,15 €/kW. Si se tiene en cuenta que la planta funciona 8000 h/año, el suministro de energía también es para 8000 h/año. En la Tabla 56 se recogen las ventas que tendría la planta:

Ventas	€/kWh	kWh	h/año	M€/año
Energía	0,15	1832,18	8000	2,2

Tabla 56-Ventas de la planta de producción de energía.

En segundo lugar, se estiman los **costes** diferenciando entre costes fijos y costes variables:

- **Costes variables:** será la suma de los siguientes costes.
 - Costes de las materias primas: 0€ en el caso del residuo sólido y el coste del agua de uso en la caldera es el establecido por AquaVall y se muestra en la Tabla 57.

Costes materia prima	€/t	t/h	h/año	M€/año
Agua	0,8037	78,9	8000	0,51

Tabla 57-Costes Materia Prima.

- Coste de producción: se considera que al transformar la materia prima en la planta se gastan 30 €/t, estos costes incluyen los costes de electricidad, de vapor, de agua de refrigeración... necesarios para que tenga lugar el proceso de producción de energía a partir del residuo sólido. El resultado se recopila en la Tabla 58.

	Residuo sólido (t/h)	h/año	€ transformación/t	M€/año
Coste producción	2,86	8000	30	0,69

Tabla 58-Coste de producción.

- Coste de las ventas: se considera que el 2% de las ventas son costes ya que depende del servicio que produzca la planta, tal y como se muestra en la Tabla 59.

	M€ ventas/año	M€/año
Coste ventas	2,2	0,04

Tabla 59-Coste ventas.

Por lo tanto, la suma de los costes mencionados será el total de costes variables de la planta de producción de energía como se puede observar en la Tabla 60.

M€/año	
Costes variables:	1,24

Tabla 60-Costes variables de la planta de producción de energía a partir del residuo sólido.

- **Costes fijos:** son los costes totales necesarios para que la planta empiece a funcionar por sí misma. Serán la suma de:
 - Costes del personal, es decir, el salario de los empleados: se considera que hay 2 empleados como se puede ver en la Tabla 61 porque es un proceso muy automatizado, y que cada empleado tiene un salario de 2000 €/mes.

PERSONAL	
Número de trabajadores	2
Salario mensual (M€/mes)	0,002
mes/año	12
Coste del personal (M€/año)	0,048

Tabla 61-Coste personal de la planta.

- Costes generales: se considera el 10% del coste variable como coste fijo, por lo que, los costes generales son los que se recogen en la Tabla 62.

	Costes variables (M€)/año	M€/año
Costes generales	1,24	0,124

Tabla 62-Costes generales.

Así, la suma de estos costes será el valor de costes fijos como se puede comprobar en la Tabla 63:

M€/año	
Costes fijos	0,17

Tabla 63-Costes fijos de la planta de producción de energía a partir del residuo sólido.

Finalmente, la suma de costes fijos y costes variables será el **coste total** de la planta de producción de energía a partir del residuo sólido agotado. Los resultados principales se recopilan a modo de resumen en la Tabla 64.

M€/año	
Coste	1,41
Coste variable	1,24
Coste fijo	0,17

Tabla 64-Coste total de la planta de producción de energía a partir del residuo sólido agotado por año.

La diferencia entre ventas y costes será el margen bruto del proceso: 0,79 M€. El balance económico al proceso se muestra en la Tabla 65.

BALANCE ECONÓMICO

MM€	año										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A1. Capital inmovilizado	-1,86										
A2. Capital circulante		-0,09									
A2. Donaciones											
A. IF-Fondos Invertidos	-1,86	-0,09									
B1. Ventas		2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
B2. Costes		-1,41	-1,41	-1,41	-1,41	-1,41	-1,41	-1,41	-1,41	-1,41	-1,41
B. Margen Bruto		0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79
C1. Amortización		-0,19	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19
C. BAI-Beneficio antes de impuestos		0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
D1. Taxes		-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15
D. BDI-Beneficio después de impuestos		0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
E. FGO - Fondos generados por las operaciones	-1,86	0,36	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
F. FGO-R Cash Flow Acumulado	-1,86	-1,5	-1,05	-0,59	-0,14	-0,31	0,77	1,22	1,67	2,12	2,58

Tabla 65-Balance económico del proceso.

En la Figura 35 se puede ver una gráfica en la que se representa el flujo de caja por año, obteniendo un tiempo de retorno de aproximadamente 5 años.

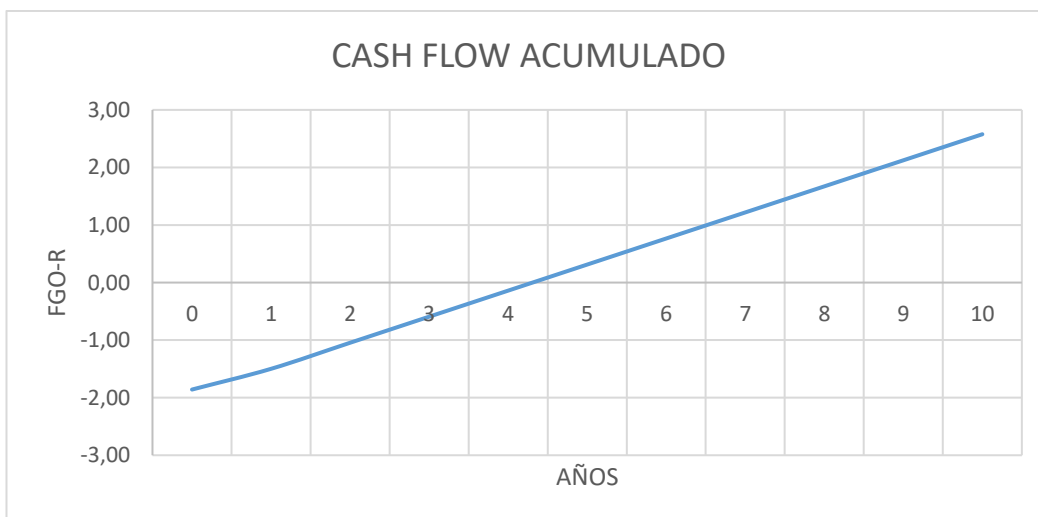


Figura 35-Flujo de caja acumulado vs años.

Los indicadores económicos que permiten analizar el proyecto desde el punto de vista económico son el VAN y el TIR que se calcularon y recogieron en la Tabla 66.

VAN (M€)	1,01
TIR (%)	19%

Tabla 66-VAN y TIR del proceso.

Por consiguiente, se puede concluir que la planta es rentable puesto que el VAN es de 1,01 lo que significa que a los 10 años se obtendrán 1,01 M€ más que si se hubiera invertido en el mercado con un 8% de rentabilidad. Se puede hacer también un análisis de sensibilidad desde el punto de vista económico, para ello, se varió el precio del agua (€ agua/t) y el precio de las ventas (€/kW) tal y como se muestra en la Tabla 67.

%	€ AGUA/ t		VAN	TIR
4	1,04	0,836	0,909	18,33
2	1,02	0,820	0,961	18,88
0	1	0,804	1,013	19,43
-2	0,98	0,788	1,065	19,97
-4	0,96	0,772	1,117	20,50
%	€/KWH		VAN	TIR
4	1,04	0,156	1,414	23,52
2	1,02	0,153	1,214	21,49
0	1	0,150	1,013	19,43
-2	0,98	0,147	0,813	17,31
-4	0,96	0,144	0,612	15,13

Tabla 67-Análisis de sensibilidad económico.

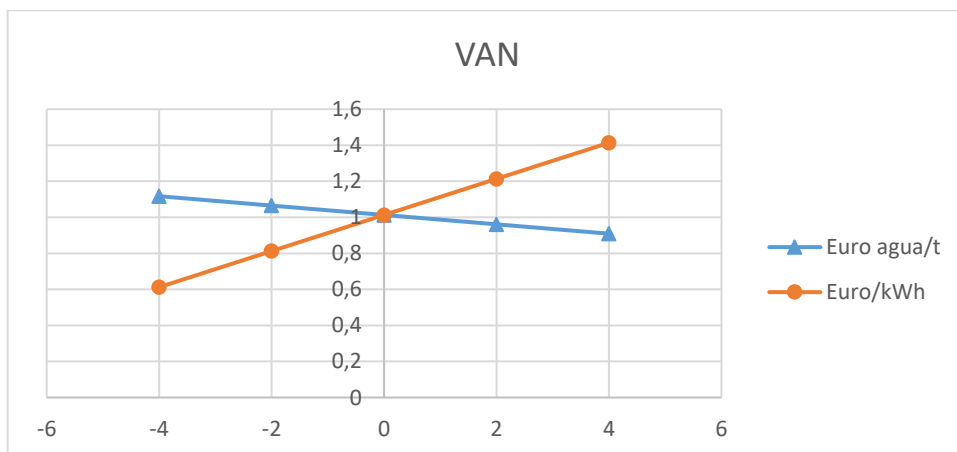


Figura 36-Análisis de sensibilidad VAN.

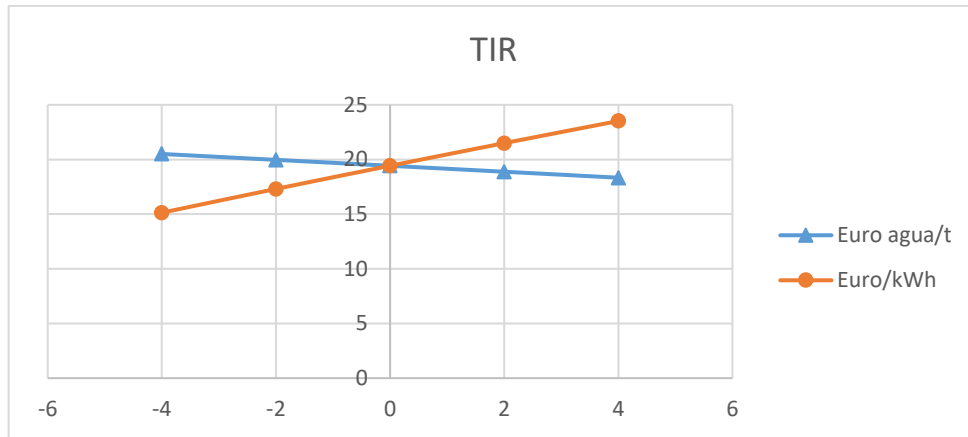


Figura 37-Análisis de sensibilidad TIR.

Como se puede ver en la Figura 36 y en la Figura 37, cuando hay una variación en el precio del kW, el valor de VAN y TIR experimentan un cambio más acusado que el que experimentan al cambiar el precio del agua. Esto significa que el precio de las ventas es el punto débil del balance económico ya que tiene mucha influencia sobre el mismo. Aunque también experimenta cambios con el precio del agua, se ve claramente que el precio del kWh influye más en el proceso.

7. Conclusiones

En el proceso de producción de biobutanol a partir de residuos lignocelulósicos como el bagazo de cerveza, se genera el residuo sólido cuya valorización ha sido objeto de estudio en este TFG. Como principales conclusiones del trabajo cabe destacar las siguientes:

- En cuanto a la caracterización del residuo obtenido a escala de laboratorio se concluye que es un sólido rico en lignina (75,4% p/p) con bajo contenido en celulosa y hemicelulosa. EN cuanto a su composición cabe destacar que contiene más lignina ácido insoluble (LAI) que lignina ácido soluble (LAS) así como que tiene bajo contenido en cenizas y un elevado contenido en carbono e hidrógeno elemental, mientras que el contenido en azúcares estructurales (glucosa y xilosa) es bastante bajo. Tiene un poder calorífico muy elevado (PCI: 6407 kcal/kg) y PCS: 6809 kcal/kg) lo que interesa desde el punto de vista de valorización energética mediante procesos de combustión.
- Respecto a las alternativas de valorización del residuo mediante la obtención de bioproductos y bioenergía, se concluye que la alternativa más viable es la combustión puesto que las otras alternativas analizadas, a pesar de tener un futuro muy prometedor, están limitadas técnicamente en la actualidad. EL objetivo de la combustión del residuo es la obtención de energía para cubrir parte de la demanda energética de una biorrefinería basada en el uso de bagazo de cerveza como materia prima para producir biobutanol.
- En relación con el aprovechamiento energético de este residuo, se ha dimensionado una planta con una capacidad de tratamiento de 22867,4 t/año que produce energía en forma de calor que transporta el agua. Para poder quemar el residuo sólido se requiere de un secado previo ya que el residuo sale del proceso de producción de biobutanol con un 90% de humedad. Por ello, se selecciona una planta formada por un filtro prensa, un secadero rotatorio y una peletizadora. Finalmente, el residuo entra en la caldera con una humedad del 7%, lo que facilita la combustión teniendo en cuenta su elevado poder calorífico (PCI: 6407 kcal/kg).
- El estudio económico realizado en el TFG para analizar la viabilidad económica de la alternativa seleccionada y el análisis de sensibilidad planteado permite concluir que si la energía es vendida a precio de mercado (0,15 €/kW) el tiempo de retorno de la inversión sería de 5 años, a partir del cual se empezarían a obtener beneficios. Además, se concluye también que el punto débil del proceso es, como era de esperar, el precio y la capacidad de ventas.

Por lo tanto, y como principal conclusión del TFG, hay que destacar que la valorización del residuo sólido obtenido en la producción de biocarburantes de segunda generación (biobutanol) mediante la obtención de bioenergía a partir de su combustión sería un proceso económicamente viable que aportaría un valor añadido al proceso de producción de biobutanol a partir de bagazo de cerveza, aportando energía en forma de calor en el marco de una biorrefinería.

8. Bibliografía

- [1] I. E. A. «The global authority on energy,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.iea.org/>. [Último acceso: 1 Marzo 2019].
- [2] S. Morales De La Rosa, «Hidrólisis Ácida de Celulosa y Biomasa Lignocelulósica Asistida con Líquidos Iónicos,» Memoria para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Madrid-Facultad de Ciencias, Departamento de Química-Física Aplicada. [Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=47433>], 2015.
- [3] ONU, «Naciones Unidas,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.un.org/es/sections/what-we-do/promote-sustainable-development/>. [Último acceso: 20 Marzo 2019].
- [4] J. Chew y V. Doshi, «Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4212-4222, 20 September 2011.
- [5] D. Ram Nhuchhen, P. Basu y B. Acharya, «A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction,» *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, vol. 2014, pp. 1-56, 30 April 2014.
- [6] M. del Prado García, «Biorrefinerías: Situación Actual y Perspectivas de Futuro,» Edición: Cintia Refojo (Genoma España), 2008.
- [7] E. Barrio Hernández, «Alternativas de obtención de etanol a partir de paja de caña,» Trabajo de Diploma, Universidad Central "Marta Abrelí" de las Villas, Santa Clara-Facultad de Química-Farmacia, Departamento de Ingeniería Química. [Available: <http://dspace.uclv.edu.cu/handle/123456789/144?show=full>], 2014.
- [8] P. E. Plaza Lázaro, «Valorización de bagazo de la industria cervecera mediante su transformación en biocombustibles avanzados: biobutanol,» Trabajo Fin de Máster en Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas Industriales, Universidad de Valladolid-Escuela de Ingenierías Industriales. [Available: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/24612>], 2017.
- [9] P. Alvira Iráizoz, «Estudio y formulación de nuevos cócteles enzimáticos para la mejora de la producción de etanol a partir de paja de trigo,» Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid-Facultad de Farmacia, Departamento de Microbiología. [Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=94454>], 2011.

- [10] P. Prinsen, «Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas,» Memoria de proyecto desarrollado durante el período de investigación del Master en Estudios Avanzados en Química, Universidad de Sevilla-Departamento de Biotecnología Vegetal. [Available: <http://www.irnase.csic.es/users/delrio/repository%20theses/2010-Prinsen-MsC.pdf>], 2010.
- [11] BIOLOGÍA SUR, «Pared celular en células vegetales,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.biologiasur.org/index.php/145-apuntes-de-biologia/procariotica-y-eucariotica/334-2-3-2-pared-celular-en-celulas-vegetales>. [Último acceso: 26 Abril 2019].
- [12] N. Qureshi, *Biorefineries: Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels*. Chapter 5: Integrated Processes for Product Recovery, 1st Edition ed., H. D. V. A. Qureshi N, Ed., Peoria, Illinois: Elsevier BV, 2014, pp. 101-118.
- [13] L. E. Arteaga-Pérez, C. Segura y K. Diéguez Santana, «Procesos de torrefacción para valorización de residuos lignocelulósicos. Análisis de posibles tecnologías de aplicación en Sudamérica,» *AFINIDAD LXXIII*, n° 573, pp. 60-68, Marzo 2016.
- [14] R. Rinaldi y F. Schüth, «Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes,» *ChemSusChem*, vol. 2, pp. 1096-1107, 2009.
- [15] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink y A. Bohn, «Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material,» *Angewandte Chemie*, vol. 44, pp. 3358-3393, 2005.
- [16] M. Á. Medina-Morales, L. Lara-Fernández, C. N. Aguilar y H. de la Garza-Toledo, «Aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol como carburante,» *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, Acta Química Mexicana (AQM)*, vol. 3, n° 6, 2011.
- [17] M. Barroso Casillas, «Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería,» Proyecto Fin de Carrera, Universidad Politécnica de Madrid-Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal. [Available: <http://oa.upm.es/10559/>], 2010.
- [18] L. Wade, QUÍMICA ORGÁNICA, 7 ed., vol. 2, Pearson Education, Inc., 2012, pp. 1-656.
- [19] E. Primo Yufera, QUÍMICA ORGÁNICA BÁSICA Y APLICADA: de la molécula a la industria. Vol. 1, Editorial Reverté, 1993.
- [20] A. Domene Vico, «Valorización de residuos Ligno-celulósicos mediante vías termoquímicas,» Memoria para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química,

- Universidad de Alicante-Departamento de Ingeniería Química. [Available: www.eltallerdigital.com], 2014.
- [21] R. Macarrón Larumbe, «Purificación y caracterización de Endoglucanasas III de *Trichoderma reesei* QM9414,» Tesis Doctoral, Madrid-Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Complutense de Madrid-Departamento de Bioquímica y Biología Molecular I. [Available: <https://eprints.ucm.es/3700/1/T17943.pdf>], 1992.
- [22] T. A. Niklitschek Contente, «Selección de condiciones de fermentación de residuos de lenga para la producción de bioetanol,» Memoria para optar al título de Ingeniero Civil en Biotecnología, Santiago de Chile-Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile-Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. [Available: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/103642>], 2010.
- [23] V. A. Cortínez Villalobos, «Comparación de Pretratamientos en residuos forestales para la producción de bioetanol de segunda generación: Hidrólisis ácida y líquidos iónicos,» Tesis para optar al grado de Magister en ciencias de la Ingeniería Mención Química y Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico, Universidad de Chile, Santiago de Chile-Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de ciencias físicas y matemáticas. [Available: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/102377>], 2010.
- [24] «Energías renovables,» 10 Enero 2015. [En línea]. Available: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/>. [Último acceso: 15 Abril 2019].
- [25] E. Pires Ezquerro, *Valorización de residuos*, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH). CSIC-Universidad de Zaragoza: Foro tecnológico empresarial. [Available: http://www.forotecnologicoyempresarial.com/wp-content/uploads/2008/12/documentos_foro_valorizacion2_0204_ElisabetPiresISQCH.pdf], 2013.
- [26] Sang Yup Lee, Jun Hwan Park, Seh Hee Jang, Lars K. Nielsen, Jaechyun Kim y Kwang S. Jung, «Fermentative Butanol Production by Clostridia,» *Biotechnology and bioengineering*. Wiley Interscience, vol. 101, nº 2, 1 Octubre 2008.
- [27] G. Cristóbal Manchado, «Biocombustibles a partir de residuos agroalimentarios: aumento de la sostenibilidad del proceso mediante el desarrollo de estrategias de separación,» Trabajo de Fin de Grado, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid-Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del medio ambiente. [Available: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/25418>], 2017.
- [28] R. Díez Antolínez, «Producción de biobutanol mediante fermentación ABE a partir de suero lácteo. (Efecto de suplementar el medio de fermentación con nutrientes esenciales),» Proyecto Fin de Máster, Universidad de Valladolid-Máster investigación

- en ingeniería para el desarrollo agroforestal. [Available: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/4420>], 2013.
- [29] E. contributors, «Butanol,» 16 Octubre 2014. [En línea]. Available: <https://www.ecured.cu/index.php?title=Butanol&oldid=2352652>. [Último acceso: 27 Febrero 2019].
- [30] S. E. Montero De La Cruz, «Análisis de Ciclo de Vida de la Producción de Biocombustibles líquidos (BUTANOL) a partir de Subproductos Lignocelulósicos (Pulpa de Remolacha),» Trabajo de Fin de Máster, Máster Oficial en Ingeniería Ambiental. Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid-Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. [Available: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/25285>], 2017.
- [31] A. K. J. Rajeev Ravindran, «A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. BIORESOURCE TECHNOLOGY 199,» ELSELVIER, n° DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.106>, pp. 92-102, 2016.
- [32] S. W. G. J. A. Hassan, «Emerging Technologies for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. Review,» *Bioresource Technology*, 2018.
- [33] Ó. J. Sánchez y C. Ariel Cardona, «Producción biotecnológica de alcohol carburante I: Obtención a partir de diferentes materias primas,» *Interciencia. Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal. Universidad Autónoma del Estado de México*, vol. 30, n° 011, pp. 671-678, 2005.
- [34] T. T. Teeri, «Crystalline cellulose degradation: new insight into the function of cellobiohydrolases. Cell Press,» *Trends in Biotechnology*, vol. 15, n° 5, pp. 160-167, Mayo 1997.
- [35] M. Jie Dong, «Butanol Production from Lignocellulosic Biomass and Agriculture Residues by Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation,» Dissertation. Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy in the Graduation School of The Ohio State University, Ohio-The Ohio State University. [Available: https://etd.ohiolink.edu/pg_10?0::NO:10:P10_ACCESSION_NUM:osu1404312445], 2014.
- [36] K. Murashima, A. Kosugi y R. H. Doi, «Synergistic Effects on Crystalline Cellulose Degradation between Cellulosomal Cellulases from *Clostridium cellulovorans*,» *Journal of Bacteriology*, vol. 184, n° 18, 17 Septiembre 2002.
- [37] L. V. Henao, «Modelado matemático y simulación para mejorar la producción de butanol en la fermentación ABE,» Trabajo de Fin de Máster, Universidad de Valladolid-

Máster en Investigación de sistema y procesos industriales. [Available: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/116111>], 2013-2014.

- [38] J. Z. H. W. R. C. Hongzhen Luo, «Effectively enhancing acetone concentration and acetone/butanol ratio in ABE fermentation by a glucose/acetate co-substrate system incorporating with glucose limitation and *C. acetobutylicum*/*S. cerevisiae* co-culturing.,» *Biochemical Engineering Journal*, n° doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.12.003>, 2016.
- [39] C. Daza Montaña, «Process Design And Evaluation of Butanol Production From Lignocellulosic Biomass,» Presented at Bioenergy 2009, 4th International Bioenergy Conference and Exhibition, Netherland-Energy Research Centre of the Netherlands. [Available: https://www.researchgate.net/publication/285370498_Process_design_and_evaluation_of_butanol_production_from_lignocellulosic_biomass], 2009.
- [40] S. I. Mussato y I. C. Roberto, «Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, pp. 268-274, 2006.
- [41] J. A. Robertson, J. J. l'Anson, J. Treimo , C. B. Faulds, T. F. Brocklehurst, V. G. Eijsink y K. W. Waldron, «Profiling brewers' spent grain for composition and microbial ecology at the site of production,» *LWT-Food Science and Technology*, 19 January 2010.
- [42] J. A. Rojas-Chamorro, C. Cara, I. Romero, E. Ruíz, J. M. Romero-García, S. I. Mussatto y E. Castro, «Biofuels and Biomass. ETHANOL PRODUCTION FROM BREWERS' SPENT,» *Energy&Fuels-American Chemical Society (ACS)*, n° DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00343, pp. 1-35, 7 March 2018.
- [43] FEDNA: Fundación Española para el Desarrollo de la, «Fundación Fedna. Bagazo de cerveza húmedo,» 2019. [En línea]. Available: http://www.fundacionfedna.org/subproductos_fibrosos_humedos/bagazo-de-cerveza-h%C3%BAmedo.
- [44] Y. Sun y J. Cheng, «Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review,» *Bioresource Technology*, vol. 83, pp. 1-11, 2002.
- [45] Cerveceros de España, Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Malteros de España y FEHR-Federación Española de Hostelería, «2017. Informe Socioeconómico del sector de la cerveza en España,» 2017.
- [46] J. Zhang y L. Zang, «Enhancement of biohydrogen production from brewers' spent grain. *Bioresource Technology*,» *Bioresource Technology-Elsevier*, vol. 209, n° doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.110>, pp. 73-79, 2016.

- [47] J. C. López Linares, M. T. García Cubero, S. Lucas, G. González Benito y M. Coca, «Microwave assisted hydrothermal as greener pretreatment of brewer's spent grains for biobutanol production,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 368, pp. 1045-1055, 2019.
- [48] M. E. Mujica G y Y. S. Escalona B, «Propuesta de diseño de una planta piloto para la producción de Acetona-Butanol-Etanol a partir de la fermentación de biomasa haciendo uso de la bacteria *Clostridium acetobutylicum*,» Trabajo Especial de Grado presentado al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" como requisito parcial para optar al título de Ingeniero Químico., Guayana, Venezuela-Universidad nacional experimental politécnica "Antonio José De Sucre". [Available: <https://juanrodriguez.wordpress.com/2017/11/24/trabajos-investigativos/>], 2017.
- [49] V. F. Eliseo Antonini y L. Zuccoli Bergomi, «Manual de Combustibles de Madera,» Avebiom-Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa.
- [50] PRTR y Ministerio para la transición ecológica, «PRTR España: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes-CLORO Y COMPUESTOS INORGÁNICOS (COMO HCL),» 2017. [En línea]. Available: <http://www.prtr-es.es/Cloro-y-compuestos-inorganicos-como,15667,11,2007.html>. [Último acceso: 20 Mayo 2019].
- [51] G. González Yánquez, «Diseño de una planta de peletización en Castilla y León,» Proyecto de Fin de Carrera, Madrid-Ingeniería Técnica Industrial Mecánica-Universidad Carlos III-Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería química. [Available: <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/14463>], 2012.
- [52] I. Air Products and Chemicals, «Carburos Metálicos. Grupo Air Products,» 1996-2019. [En línea]. Available: <http://www.carburos.com/Industries/Energy/Bioenergy/Cellulosic-Biofuels/product-list/combustiongasification-of-hydrolysis-lignin-cellulosic-biofuels.aspx?itemId=8F399214FA4A462FA14588FE4F86D3C2>. [Último acceso: 29 Abril 2019].
- [53] G. U. a. Björn Rößiger, «Base-Catalyzed Depolymerization of Lignin: History, Challenges and Perspectives,» *Lignin-Trends and Applications*, n° DOI: 10.5772/intechopen.72964, 2018.
- [54] M. Brebu y C. Vasile, «Thermal degradation of lignin-A review,» *Cellulose chemistry and technology*353, pp. 1-11, 2009.
- [55] C. S. Marvin y M. E. Domine, «Lignina, Estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, n° 4, pp. 15-46, Octubre/Diciembre 2013.

- [56] R. García San José, «Combustión y Combustibles-Teoría de la combustión,» Ingeniero Industrial, [Available: <https://docplayer.es/16557272-Combustion-y-combustibles.html>], 2001.
- [57] E. Riegelhaupt, «Curso Biocombustibles Sólidos-RTB-Morelia. 7. Pelletización,» Material para Curso Biocombustibles Sólidos, [Available: <http://rembio.org.mx/wp-content/uploads/2015/01/Curso-BCS-3-Y-4.pdf>], 2014.
- [58] X. Erdocia Iriarte, M. d. I. Á. Corcuera Maeso y J. Labidi Bouchrika, «Nuevo Procedimiento de Despolimerización de la lignina». País Vasco, España Patente WO 2015/075290, 28 05 2015.
- [59] A. T. M. A. Gutiérrez, «Mecanismo de biodegradación de la lignina,» *Revista Iberoamericana de Micrología*, nº 13, pp. 18-23, 1996.
- [60] N.-E. El Mansouri, «Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas,» Memoria para optar al Título de Doctor en Ingeniería Química y de Procesos., Tarragona-Escuela Técnica Superior d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili-Departamento d'Enginyeria Química. [Available: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/8538/TesisNourEddineElMansouriTDX1.pdf?sequence=1>], 2006.
- [61] IDAE, «Guía técnica de instalaciones de bioamsa térmica en edificios,» Madrid, España, 2009.
- [62] IDAE y Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, «Área Tecnológica: BIOMASA Y RESIDUOS. Mapa tecnológico: Calor y Frío Renovables,» 2012.
- [63] E. ENG, «Envites, spol, s.r.o.,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.envites.cz/en/>. [Último acceso: 2 Junio 2019].
- [64] S. Dazhang, «Filtrate Equipment CO., LTD,» 2019. [En línea]. Available: <http://www.filter-press.cn/Filter-Press/show/22.html>. [Último acceso: 3 Junio 2019].
- [65] E. Moretón Vázquez, «Filtración de lodos industriales,» eoi: escuela de negocios, Máster en Ingeniería Medioambiental y Gestión del Agua-Módulo: Aguas Residuales. [Available: <https://www.eoi.es/es/savia/publicaciones/20073/filtracion-de-lodos-industriales>], 2007/2008.
- [66] R. H. Perry y D. W. Green, «Perry's chemical engineers' handbook,» 8th edition ed.

- [67] W. F. TECHNOLOGY, «WFT. Website by The Online Nut Company,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.wft.be/es/filtros-prensa/filtro-prensa-de-membrana/>. [Último acceso: 1 Junio 2019].
- [68] F. Castaño, F. Rubio y M. Ortega, «Modelado de Secaderos Rotatorios en Isocorriente,» *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial-Comité Español de Automática (CEA)*, vol. 6, nº 4, pp. 32-43, Octubre 2009.
- [69] A. Trigueros García, «Planta piloto de secado de sólidos: calibrado de sensores NIR, Supervisión y modelado. Volumen 1-Capítulo 2: planta de secado de sólidos,» Proyecto para la titulación de Automática y Electrónica Industrial, Universidad de Sevilla-Escuela superior de ingenieros-Departamento de Ingeniería de Sistemas y Automática. [Available: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/50034/direccion/>].
- [70] D. W. Green y R. H. Perry, «Perry's Chemical Engineer's handbook,» 8 th edition ed., McGraw-Hill.
- [71] D. A. Flórez, W. Arias Ramírez y L. B. Varela, «Diseño conceptual de una máquina peletizadora de alimentos para aves de corral,» Medellín-Ingeniería Mecánica-Facultad de Minas-Universidad Nacional de Colombia. , 2010.
- [72] Intelligent Energy y Comunidad de Madrid, «Sistemas Automáticos de calefacción con biomasa enedificios y viviendas.-Guía práctica,» Guía Práctica, Madrid-Dirección general de Industria, Energía y Minas-Consejería de economía e innovación tecnológica. [Available: <http://www.madrid.org/bvirtual/BVCM005638.pdf>].
- [73] M. Sánchez McLaughlin, «Planta de producción de pellets,» Trabajo Fin de Grado de Ingeniería Química, Sevilla-Escuela Técnica Superior de Ingeniería-Departamento de Ingeniería de la Construcción y Poryectos de Ingeniería. [Available: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/91415/>], 2017.
- [74] «plantas peletizadoras,» [En línea]. Available: <http://www.plantaspeletizadoras.com/planta-de-peletizado.html>.
- [75] «Mahou-San Miguel,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.mahou-sanmiguel.com/es-es/nosotros>. [Último acceso: 15 Mayo 2019].
- [76] J. Richardson, J. Harker y J. Backhurst, Capítulo 6: Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Paricle Technology and Separation Processes, Fifth Edition ed., vol. 2, 2002.
- [77] W. Mc Cabe, J. Smith y P. Harriot, Unit Operations of Chemical Engineering. Mc Graw Hill1s, 4th edition ed., 2005.

- [78] J. R. Sper Bernal y I. X. Torres Córdova, «Diseño de una Planta Deshidratadora de Banano usando Secador Rotatorio,» Proyecto de Graduación previo a la obtención del Título de Ingeniero Mecánico, Guayaquil-Ecuador-Escuela Superior Politécnica del Litoral-Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción. [Available: www.researchgate.net/publication/45108944_Disenos_de_una_Planta_Deshidratadora_de_Banano_usando_Secador_Rotatorio], 2009.
- [79] D. C. Chamorro Sangoquiza, «Construcción de una máquina secadora de pellets de balanceado,» Trabajo previo a la obtención del Título de Ingeniero en Mecatrónica, Ibarra-Universidad Técnica del Norte-Facultad de Ingeniería en Ciencias Aplicadas-Carrera de Ingeniería en Mecatrónica. [Available: <https://docplayer.es/47657852-Construccion-de-una-maquina-secadora-de-pellets-de-balanceado.html>], 2012.
- [80] Henan Kingman M&E Complete Plant Co., LTD, «KMEC-Engineering-Expertos en peletización y calefacción con biomasa,» 2019. [En línea]. Available: <http://www.plantaspeletizadoras.com/>. [Último acceso: 6 Junio 2019].
- [81] Coulson y Richardson, «Chemical Engineering Design,» 4 ed., vol. 6, Elsevier, 2005.
- [82] A. P. Gerard, «Diseño de una central de biomasa de 1 MW aplicable a 2 MW,» Memoria para el grado en Ingeniería Técnica Industrial Eléctrica, Escola Técnica Superior Enginyeria-Universitat Rovira I Virgili-Departamento de ingeniería electrónica, eléctrica y automática. [Available: <http://deeea.urv.cat/public/PROPOSTES/pub/pdf/1531pub.pdf>].

9. Anexos

9.1. Anexo I: Datos Experimentales

En este apartado se muestran los datos recogidos experimentalmente durante la parte de laboratorio de este TFG y que son necesarios para los correspondientes cálculos con el fin de caracterizar el residuo sólido agotado tras la hidrólisis enzimática y un pretratamiento asistido con microondas hidrotérmico.

	MUESTRAS	Crisol (g)	ESTUFA 24h (105°C)		MUFLA 24h (550°C)
			Muestra Húmeda	Muestra Seca	
			Crisol+ 1 g muestra (g)	Crisol+ 1 g muestra (g)	Crisol + cenizas (g)
1	Residuo sólido agotado tras HE	18,0775	19,0766	19,0502	18,1062
2	Residuo sólido agotado tras HE	18,2015	19,2005	19,1733	18,2296
3	Residuo sólido agotado tras HE	19,5081	20,5055	20,4788	19,5369

Tabla 68- Datos para el cálculo de humedad y cenizas de las muestras de residuo sólido agotado tras la HE y el pretratamiento MW con agua en condiciones óptimas.

Con los datos recogidos en la Tabla 68 se comprobó que el peso tras el secado en la estufa a 105°C fuera menor que tras el secado a 50-60°C, y que el valor tras el horno mufla fuera menor que éste último. Con estos resultados de esta tabla se conoce el contenido en cenizas y humedad de las 3 muestras de sólido.

	MUESTRAS	Crisol (g)	Filtro (g)	ESTUFA 24 h (105°C)	MUFLA 24 h (550°C)
				Crisol+LAI+filtro +cenizas (g)	Crisol+CAI (g)
1	Fracción sólida (residuo sólido agotado tras HE)	19,2158	0,0479	19,4736	19,2238
2	Fracción sólida (residuo sólido agotado tras HE)	16,6419	0,0497	16,9136	16,6487
3	Fracción sólida (residuo sólido agotado tras HE)	16,8105	0,047	17,0684	16,8183

Tabla 69- Caracterización del sólido agotado tras la HE y el pretratamiento MW con agua en condiciones óptimas para el cálculo de LAI y CAI.

Con los datos recogidos en la Tabla 69 se conoce el contenido en LAI (Lignina ácido insoluble) y CAI (cenizas ácido insoluble), comprobando previamente que no hay errores experimentales. Si se hace una comparativa entre el contenido en cenizas (Tabla 68) y la cantidad de cenizas ácido insoluble (Tabla 69) que contiene el sólido agotado, se puede observar que aproximadamente un 26,4%

de las cenizas totales del residuo son CAI, lo cual está dentro de lo esperado por experimentos anteriores.

ESPECTROFOTOMETRÍA		
	MUESTRAS	A _{205 nm}
1	Sólido tras Doble Hidrólisis +filtrado	0,398
2	Sólido tras Doble Hidrólisis +filtrado	0,396
3	Sólido tras Doble Hidrólisis +filtrado	0,421

Tabla 70- Resultados espectrofotometría absorbancias sobre el sólido tras la HE y el pretratamiento MW con agua en condiciones óptimas.

En numerosos experimentos anteriores se estimó que la absorbancia de estas muestras ha de estar entre los valores de 0,2-0,7. Como se puede comprobar todos los datos recogidos en la Tabla 70 lo están, por lo que se prosigue con el experimento.

CROMATOGRAFÍA: HPLC				
Concentraciones azúcares libres (g/L)				
MUESTRA		GLUCOSA	XILOSA	ARABINOSA
Fracción líquido tras HE		15,174	2,113	0
Fracción líquida (residuo sólido agotado tras HE)	P1	0,096	0,055	0
	P2	0,064	0,039	0
	P3	0,085	0,039	0
Patrón Glucosa	P4	3,431	0	0
	P5	3,421	0	0
	P6	3,341	0	0
Patrón Xilosa	P7	0	3,044	0
	P8	0	3,042	0
	P9	0	3,022	0

Tabla 71- Resultados del HPLC para la determinación de la cantidad de azúcares presentes en el líquido y el sólido agotado obtenidos tras la HE y el pretratamiento MW con agua en condiciones óptimas.

Como era de esperar, los datos de la Tabla 71 muestran que el líquido tras la hidrólisis enzimática contiene prácticamente toda la celulosa que se ha transformado en glucosa. Sin embargo, la fracción líquida del residuo sólido agotado tras la HE contiene muy poco de glucosa y xilosa puesto que estará formado prácticamente todo por lignina. Con estos valores y las concentraciones iniciales de los patrones de azúcares se comprobará la degradación de estos que haya tenido lugar y se corregirán los valores obtenidos por cromatografía del sólido agotado.

9.2. Anexo II: Cálculos y resultados para la caracterización del sólido agotado tras HE y pretratamiento hidrotérmico

9.2.1. Contenido en humedad y cenizas

Debería hacerse una corrección en el volumen por los gramos perdidos en el autoclave, es decir, se han de restar los gramos perdidos a 87 ml. En este experimento las pérdidas en el autoclave fueron mínimas por lo que no se consideran como tal. Los resultados se muestran en la Tabla 72.

	Muestra húmeda (g)	Muestra seca (g)	Cenizas tras mufa (g)	% sólidos	% humedad	% cenizas
1	0,9991	0,9728	0.0287	97,37	2,63	2,95
2	0,9990	0,9718	0.0281	97,28	2,72	2,89
3	0,9974	0,9707	0.0288	97,32	2,68	2,97
			media	97,32%	2,68%	2,94%
				desviación		0,04%

Tabla 72-Resultados de humedad y cenizas residuo sólido agotado tras HE y pret MW-Agua.

9.2.2. Degradación de los patrones de azúcar y factores de corrección:

GLUCOSA	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Peso Patrón (g)	0,3013	0,2961	0,3002
Glucosa Inicial (g/L) (teórica)	3,463	3,403	3,451
Glucosa final (g/L) (experimental)	3,431	3,421	3,341
Corrección	1,009	-	1,033
Factor de corrección MEDIO		1,021	

Tabla 73-Degradación de glucosa y corrección sólido agotado tras HE y pret MW-Agua.

XILOSA	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Peso Patrón (g)	0,3076	0,9086	0,3046
Xilosa Inicial (g/L) (teórica)	3,536	3,547	3,501
Xilosa final (g/L) (experimental)	3,044	3,042	3,022
Corrección	1,162	1,166	1,159
Factor de corrección MEDIO		1,162	

Tabla 74-Degradación de la Xilosa y corrección tras HE y pret MW-Agua.

La Tabla 73 y la Tabla 74 recopilan los resultados del factor de corrección para la degradación de los azúcares que ha tenido lugar durante el experimento. Si se realiza una pequeña comparativa entre la degradación de la glucosa y la xilosa se puede ver como que la degradación de la xilosa es mayor. Esto se

debe a que es más lábil que la glucosa y, por lo tanto, el factor de corrección será mayor.

9.2.3. Corrección del contenido en azúcares simples

En la Tabla 75 se realiza la corrección de la glucosa con el factor previamente calculado, obteniendo un valor en g glucosa/100g de sólido agotado que es la media de las tres muestras medidas. De manera análoga, se realiza la corrección de la degradación de xilosa de las tres muestras en la Tabla 76. En ambos casos también se calcula la desviación típica.

GLUCOSA	Muestra-1	Muestra-2	Muestra-3
Glucosa (HPLC) g/L	0,096	0,064	0,085
Factor de corrección	1,021	1,021	1,021
Glucosa g/L teóricos	0,098	0,065	0,087
Peso muestra exp (g)	0,2932	0,3009	0,3038
Sólidos Totales	0,9732	0,9732	0,9732
Peso muestra seca (g)	0,2854	0,2928	0,2957
Glucosa g/100g sólido agotado seco tras la HE y pret MW-Agua en condiciones óptimas (105°C)	2,99	1,94	2,55
MEDIA (g Glucosa)/(100g sólido agotado)	2,49		
Desviación	0,53		

Tabla 75-Contenido en glucosa corregido del sólido agotado tras la HE y el pretratamiento MW-Agua.

XILOSA	Muestra-1	Muestra-2	Muestra-3
Xilosa (HPLC) g/L	0,055	0,039	0,039
Factor de corrección	1,162	1,162	1,162
Xilosa g/L teóricos	0,064	0,045	0,045
Peso muestra exp (g)	0,2932	0,3009	0,3038
Sólidos Totales	0,9732	0,9732	0,9732
Peso muestra seca (g)	0,2854	0,2928	0,2957
Xilosa g/100g sólido agotado seco tras la HE y pret MW-Agua en condiciones óptimas (105°C)	1,95	1,35	1,33
MEDIA (g Glucosa)/(100g sólido agotado)	1,34		
Desviación	0,01		

Tabla 76-Contenido en xilosa corregido del sólido agotado tras la HE y el pretratamiento MW-Agua.

En la Tabla 76, para calcular la media de g xilosa/100 g sólido agotado, no se tuvo en cuenta el valor de 1,95 porque los otros dos valores son mucho más parecidos. Se puede deber a un error experimental.

9.2.4. Contenido en Lignina y Cenizas Ácido Insoluble (LAI) (CAI):

Con los datos recogidos en el laboratorio se puede calcular el contenido en lignina y cenizas ácido insoluble (LAI y CAI) obteniendo los resultados recogidos en la Tabla 77.

Muestra	Muestra seca (g)	LAI + cenizas (g)	Cenizas tras la mufla (g)	%LAI	%CAI
1	0,2854	0,21	0,0080	70,76	2,80
2	0,2928	0,22	0,0068	73,49	2,32
3	0,2957	0,21	0,0078	68,69	2,64
MEDIA				70,98	2,59
Desviación				2,40	0,24

Tabla 77-Contenido en Lignina Ácido Insoluble y Cenizas Ácido Insoluble del sólido agotado tras la HE y pretrato MW-Agua.

9.2.5. Contenido en Lignina Ácido Soluble (LAS):

A continuación, se puede realizar el cálculo para la obtención del contenido en lignina ácido soluble del sólido (LAS) que se muestra en la Tabla 78.

Muestras	Dilución	%LAS
1	40	4,41
2	40	4,28
3	40	4,50
MEDIA		4,40
Desviación		0,11

Tabla 78-Contenido en Lignina Ácido Soluble del sólido agotado tras la HE y pretratamiento MW-Agua.

9.2.6. Contenido en celulosa y lignina

Atendiendo a las expresiones que relacionan el contenido en azúcares del sólido agotado con el contenido en celulosa y hemicelulosa se calculan los porcentajes (%p/p) de estos últimos en el residuo sólido agotado. Este sólido solo contiene glucosa y xilosa, por lo que el resto de los valores de azúcares serán 0. La Tabla 79 recopila los valores de celulosa y hemicelulosa en g/100g de residuo sólido, es decir, en % en peso.

	%
Celulosa	2,27
Hemicelulosa	1,19

Tabla 79- Contenido en % de celulosa y hemicelulosa del residuo sólido agotado tras la HE y un pretratamiento MW-Agua.

9.3. Anexo III: Resultados Método Kjeldahl y contenido de Nitrógeno y proteínas de las muestras

En la Tabla 80 se recogen los resultados experimentales del método Kjeldahl, gracias a los cuales se podrá calcular el contenido en nitrógeno de los residuos y del bagazo de cerveza inicial tal y como se explica a continuación:

$$\% \text{ Nitrógeno} = \frac{(\text{Normalidad sulfúrico} \cdot \text{Volumen consumido (ml)}) \cdot 14}{10 \text{ g}}$$

	Peso (g)	Normalidad sulfúrico (N)	Volumen sulfúrico consumido (ml)
MATERIA PRIMA BSG MAHOU	0,0549	0,2	9,05
	0,0597	0,2	9,5
SÓLIDO AGOTADO TRAS LA HE Y MW AGUA ÓPTIMO	0,053	0,2	9,9
	0,0522	0,2	9,53
SÓLIDO DESPUÉS DE LA HE (sin tampón citrato) CON SULFÚRICO ÓPTIMO	0,0546	0,2	13,58
	0,0505	0,2	11,96

Tabla 80-Método Kjeldahl para la determinación de nitrógeno orgánico.

Los resultados del contenido en nitrógeno de las muestras se recopilan en la Tabla 81.

	% Nitrógeno
MATERIA PRIMA BSG MAHOU	4,54
SÓLIDO AGOTADO TRAS LA HE Y MW AGUA ÓPTIMO	5,21
SÓLIDO DESPUÉS DE LA HE (sin tampón citrato) CON SULFÚRICO ÓPTIMO	6,8

Tabla 81-Cantidad de Nitrógeno (%) presente en el BSG sin pretratar, y en los sólidos agotados tras la HE con pretratamiento hidrotérmico y ácido en condiciones óptimas.

Finalmente, existe una relación entre el contenido en nitrógeno y el contenido en proteína del sólido que es la siguiente: Proteína (%) = Nitrógeno (%) · 6,25

Así, se puede calcular el contenido en proteína del bagazo de cerveza inicial que se muestra en la Tabla 82. Sin embargo, no se realiza este cálculo para los residuos sólidos ya que han sido sometidos a tantos tratamientos que probablemente esta relación no sea correcta.

	% Proteína
MATERIA PRIMA BSG MAHOU	28,35

Tabla 82-Contenido en proteínas del BSG.

9.4. Anexo IV: Recuperaciones gravimétricas

Para expresar los resultados referidos a la materia prima (BSG) del proceso se deben calcular las recuperaciones gravimétricas (RTG) que se refieren a la recuperación de sólidos en cada fase.

En la Tabla 83 se recogen los datos de cantidades y humedades analizadas experimentalmente, datos que se utilizarán para la obtención de las recuperaciones gravimétricas tanto húmedas como secas, tal y como se explica a continuación.

Etapa		Pretratamiento			Hidrólisis enzimática	
Corriente		Bsg inicial	Wis	Líquido prehidrolizado	Wis	Sólido agotado
Sólido	Cantidad (g)	41,04	20	-	32	17,9
	Humedad (% p/p)	2,53	3,01	-	3,01	2,68
líquido	Cantidad (ml)	-	-	320	-	-

Tabla 83-Resumen Balance de materia residuo sólido agotado pretratamiento hidrotérmico.

- RTG húmedo:

El RTG húmedo del pretratamiento tiene en cuenta la materia prima, así como la cantidad de WIS obtenida en el mismo.

$$\text{RTG}_{\text{húmedo}} \text{ Pretratamiento } (\%) = \frac{\text{g WIS o g SLURRY tras pretratamiento}}{\text{g materia prima húmeda}} \cdot 100$$

El RTG de la hidrólisis enzimática se calcula atendiendo al WIS en el caso del pretratamiento hidrotérmico o el SLURRY en el caso del pretratamiento ácido introducido en el pretratamiento y al residuo sólido agotado que sale de la misma:

$$\text{RTG}_{\text{húmedo}} \text{ HE } (\%) = \frac{\text{g sólido agotado húmedo tras HE}}{\text{g WIS o g SLURRY introducidos HE}} \cdot 100$$

- RTG seco:

Para obtener el dato de RTG seco (%), es necesario introducir la corrección de la humedad sobre dato del peso húmedo.

Corrección humedad para el BSG (humedad 2,53%), WIS (humedad 3,01%) o SLURRY y sólido agotado tras la HE (humedad 2,68%):

$$\text{g sólido seco} = \text{g sólido húmedo} \cdot \frac{[(100 - \% \text{humedad sólido})] \text{g sólido seco}}{100 \text{ g sólido húmedo}}$$

Pretratamiento:

$$\text{RTG}_{\text{seco}} \text{ pretrat (\%)} = \frac{\text{g WIS o g SLURRY tras pretrat seco}}{\text{g BSG seco}} \cdot 100$$

Hidrólisis enzimática

$$\text{RTG}_{\text{seco}} \text{ HE (\%)} = \frac{\text{g sólido seco agotado tras HE}}{\text{g WIS o SLURRY seco introducidos HE}} \cdot 100$$

A continuación, se puede expresar, con ayuda de la ecuación mostrada a continuación, el contenido del sólido agotado en g/ 100 g BSG:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{g}}{100\text{g materia prima}} = \\ & = \frac{\text{g}}{100\text{g sólido agotado tras HE}} \cdot \text{RTG HE}_{\text{seco}} \cdot \text{RTG pret}_{\text{seco}} \cdot 100 \end{aligned}$$

9.4.1. Sólido agotado tras la HE y pretratamiento hidrotérmico

- RTG húmedo:

$$\text{RTG}_{\text{húmedo}} \text{ Pretratamiento} = 48,73\%$$

$$\text{RTG}_{\text{húmedo}} \text{ HE} = 55,94\%$$

- RTG seco:

En cuanto al pretratamiento, ya se le hizo la corrección de humedad a la materia prima introduciendo 5,13 g de BSG húmedo que equivalen a 5 g de BSG seco. Sin embargo, la cantidad de WIS obtenido sí que tiene humedad, por lo que la corrección será:

$$\text{g WIS seco tras pretratamiento} = 20 \text{ g WIS tras pretrat} \cdot \frac{[(100 - 3,01)]\text{g seco}}{100 \text{ g húmedo}}$$

$$\text{RTG}_{\text{seco}} \text{ pretrat} = \frac{19,398 \text{ g WIS tras pretratamiento}}{40\text{g materia prima}} \cdot 100 = 48,5\%$$

$$\text{RTG}_{\text{seco}} \text{ pretrat} = \frac{48,5 \text{ g WIS seco tras el pretratamiento}}{100\text{g MP seca}}$$

En el caso de la hidrólisis enzimática, hay que corregir el peso del sólido agotado tras la misma y el del WIS tras el pretratamiento que se introduce en dicha etapa debido a su humedad:

$$\text{g sólido agotado seco tras HE} = 17,9 \text{ g WIS tras pretrat} \cdot \frac{[(100 - 2,68)]\text{g seco}}{100 \text{ g húmedo}}$$

$$\text{g WIS seco introducen HE} = 32 \text{ g WIS tras pretrat} \cdot \frac{[(100 - 3,01)] \text{g seco}}{100 \text{ g húmedo}}$$

$$\text{RTG}_{\text{seco HE}} = \frac{17,42 \text{g sólido agotado tras HE}}{31,04 \text{ g WIS tras pretratamiento}} \cdot 100 = \mathbf{56,13\%}$$

$$\text{RTG}_{\text{seco HE}} = \frac{\mathbf{56,13 \text{ g sólido agotado seco tras la HE}}}{\mathbf{100 \text{g WIS seco tras el pretratamiento}}}$$

9.4.2. Sólido agotado tras HE y pretratamiento ácido

Utilizando las mismas expresiones que para el proceso que utiliza MW-Agua, se obtienen los siguientes valores de rendimientos gravimétricos (RGH):

$$\text{RTG}_{\text{seco pretrat}} = \mathbf{52,88\%} = \frac{52,88 \text{g SLURRY seco tras el pretratamiento}}{100 \text{g MP seca}}$$

$$\text{RTG}_{\text{seco HE}} = \mathbf{35,68\%} = \frac{35,68 \text{ g sólido agotado seco tras la HE}}{100 \text{g SLURRY seco tras el pretratamiento}}$$

9.5. Anexo V: Diagrama de flujo y tablas de corrientes

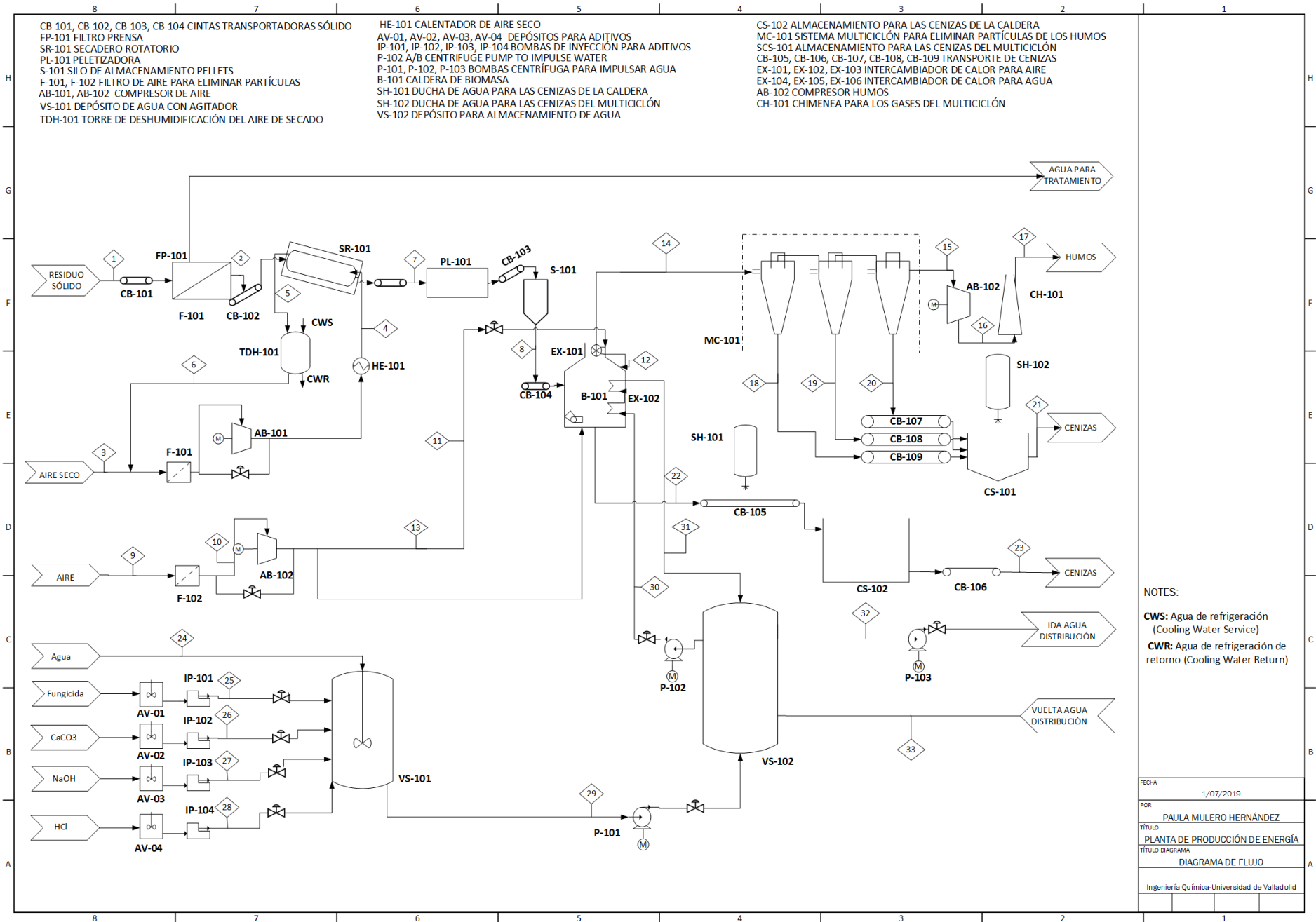


Figura 38–Diagrama de flujo del proceso de producción de energía a partir del residuo sólido en una biorrefinería.

Número corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NOMBRE	SÓLIDO AGOTADO	SÓLIDO AGOTADO	AIRE SECO	AIRE SECO	AIRE HÚMEDO	AIRE SECO	SÓLIDO AGOTADO	SÓLIDO AGOTADO	AIRE TOTAL	AIRE TOTAL	AIRE SECUNDARIO	AIRE SECUNDARIO
DE	Hidrólisis enzimática	FP-101	FUERA	HE-101	SR-101	TDH-101	SR-101	PL-101	FUERA	F-101	AB-101	EX-101
A	FP-101	SR-101	HE-101	SR-101	TDH-101	HE-101	PL-101	B-101	F-101	AB-101	EX-101	B-101
G (kg/h)	2858,420	952,807	NNF	11433,68	12068,886	11433,68	317,602	307,357	4233,06	4233,06	973,603	976,603
G(kg/h)	C	1778,223	592,741	-	-	-	-	197,580	191,207	-	-	-
	H	222,671	74,224	-	-	-	-	24,741	23,943	-	-	-
	O	583,118	194,373	NNF	2648,727	2637,727	2648,727	64,791	62,701	990,535	990,535	227,823
	N	176,365	58,788	NNF	8670,618	8634,612	8670,618	19,596	18,964	3342,522	3342,522	745,780
	S	15,150	5,05	-	-	-	-	1,683	1,629	-	-	-
	Cl	0,257	0,086	-	-	-	-	0,029	0,028	-	-	-
	CENIZAS	84,038	28,013	-	-	-	-	9,338	9,036	-	-	-
	H₂O	2000,894	476,403	NNF	114,337	796,546	114,337	31,76	21,515	-	-	-
	CO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SÓLIDO AGOTADO	2858,42	952,807	-	-	-	-	317,602	307,357	-	-	-	

Tabla 84-Balance de materia de las corrientes 1-12 correspondientes al proceso de producción de energía a partir del residuo sólido.

Número corriente		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
NOMBRE		AIRE PRIMARIO	GASES SALIDA	HUMOS LIMPIOS	HUMOS LIMPIOS	HUMOS LIMPIOS	CENIZAS	CENIZAS	CENIZAS	CENIZAS +AGUA	CENIZAS	CENIZAS +AGUA
DE		AB-101	B-101	MC-101	AB-102	CH-101	MC-101	MC-101	MC-101	CS-101	B-101	CS-102
A		B-101	MC-101	AB-102	CH-101	FUERA	SCS-101	CS-101	CS-101	FUERA	CS-102	FUERA
G (kg/h)		3259,454	3563,737	3342,712	3342,712	3342,712	73,675	73,675	73,675	276,281	3,074	3,842
G (kg/h)	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	O	762,712	127,119	127,119	127,119	480,102	-	-	-	-	-	-
	N	2496,742	2496,742	2496,742	2496,742	9429,690	-	-	-	-	-	-
	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CENIZAS	-	221,025	-	-	-	73,675	73,675	73,675	221,025	3,074	3,074
	H₂O	-	164,512	164,512	164,512	960,010	-	-	-	55,256	-	0,768
	CO₂	-	551,884	551,884	551,884	3143,774	-	-	-	-	-	-
	SO₂	-	2,456	2,456	2,456	12,106	-	-	-	-	-	-
SÓLIDO AGOTADO		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 85-Balance de materia de las corrientes 13-23 correspondientes al proceso de producción de energía a partir del residuo sólido.

Número corriente		24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
NOMBRE		AGUA	FUNGICIDA	CaCO ₃	NaOH	HCl	AGUA+ADITIVOS	AGUA	AGUA	AGUA	AGUA
DE		FUERA	AV-01	AV-02	AV-03	AV-04	VS-101	VS-102	EX-102	VS-102	DISTRIBUCIÓN
A		VS-101	VS-101	VS-101	VS-101	VS-101	VS-102	EX-102	VS-102	DISTRIBUCIÓN	VS-102
G (kg/h)		NNF	0,5	0,5	0,5	0,8	100	78898	78898	78898	78898
G (kg/h)	H₂O	NNF	-	0,45	0,45	0,72	96	78898	78898	78898	78898
	CaCO₃	-	-	0,05	-	-	1	-	-	-	-
	HCl	-	-	-	-	0,5	1	-	-	-	-
	NaOH	-	-	-	0,5	-	1	-	-	-	-
	Fungicida	-	0,5	-	-	-	1	-	-	-	-

Tabla 86-Balance de materia de las corrientes 24-33 correspondientes al proceso de producción de energía a partir del residuo sólido.