



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Química**

**Análisis tecno-económico para la  
producción de ectoína a partir de biogás  
empleando bacterias metanotróficas.**

**Autor:**

**Hontiyuelo Lomas, Gorka**

**Tutor(es):**

**Muñoz Torre, Raúl**

**Pérez Martínez, Víctor**

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

**Valladolid, Mayo 2023.**



## **RESUMEN Y PALABRAS CLAVE**

El biogás producido por digestión anaerobia se ha utilizado tradicionalmente para generar energía, pero su rentabilidad es baja en comparación con la energía eólica y solar. En este trabajo de fin de grado, se ha analizado la conversión del biogás en ectoína (99% p/p) mediante el proceso de ordeño bacteriano y purificación mediante cromatografía de intercambio iónico y cristalización con metanol. Los resultados demostraron que es viable producir 20,6 ton/año de alta pureza a partir de 100 Nm<sup>3</sup>/h de biogás. A pesar de los costes de capital y operativos, se obtuvo una alta rentabilidad debido al margen entre el precio de equilibrio de la ectoína y su valor actual. El análisis reveló un alto valor presente neto (29,53 M€) y una tasa interna de retorno (37,84%). En comparación con su uso actual, la bioconversión de biogás en ectoína demostró una mayor viabilidad con un valor añadido de 14,89 €/Nm<sup>3</sup> biogás.

**Palabras clave:** Análisis técnico-económico, bacterias metanótrofas, biogás, ectoína, ordeño bacteriano.

Biogas produced by anaerobic digestion has traditionally been used to generate energy, but its profitability is low compared to wind and solar energy. In this final degree project, the conversion of biogas into ectoine (99% w/w) by bacterial milking and purification by ion exchange chromatography and methanol crystallisation was analysed. The results showed that it is feasible to produce 20,6 ton/year of high purity ectoine from 100 Nm<sup>3</sup>/h of biogas. Despite the capital and operational costs, high profitability was achieved due to the margins between the break-even price of ectoine and its present value. The analysis revealed a high net present value (29,53 M€) and internal rate of return (37,84%). Compared to its current use, the bioconversion of biogas to ectoine showed a higher viability with an added value of 14,89 €/Nm<sup>3</sup> biogas.

**Keywords:** Bacterial biomilking, biogas, ectoine, methanotrophic bacteria, techno-economic analysis



## ÍNDICE

1.	Introducción.....	9
1.1.	Biogás .....	9
1.1.1.	Digestión anaerobia .....	11
1.1.2.	Usos.....	19
1.2.	Ectoína .....	21
1.2.1.	Producción.....	22
1.2.2.	purificación.....	26
1.2.3.	Usos.....	27
2.	Metodología .....	31
2.1.	Proceso de obtención de ectoína, balances de materia y dimensionado de equipos .....	31
2.1.1.	Producción.....	33
2.1.2.	Purificación.....	39
2.2.	Balance de energía .....	47
2.2.1.	Requerimiento eléctrico de equipos .....	47
2.2.2.	Requerimiento calorífico de equipos .....	50
2.3.	Costes del proceso.....	52
2.3.1.	Costes de operación.....	52
2.3.2.	Costes de capital .....	55
2.4.	Análisis económico .....	58
3.	Resultados.....	63
3.1.	Proceso de obtención de ectoína, balances de materia y dimensionado de equipos .....	63
3.1.1.	Producción.....	63
3.1.2.	Purificación.....	67

3.2.	Balance de energía .....	74
3.2.1.	Requerimiento eléctrico de los equipos .....	74
3.2.2.	Requerimiento calorífico de los equipos .....	77
3.3.	Costes del proceso.....	79
3.3.1.	Costes de operación.....	79
3.3.2.	Costes de capital .....	84
3.4.	Análisis económico .....	88
4.	Seguridad .....	91
5.	Conclusiones.....	93
6.	Bibliografía .....	95

## ANEJOS

Anejo 1: Balance de materia a las corrientes intermedias.

Anejo 2: Balance de materia global.

Anejo 3: Diagrama de flujo del proceso detallado.

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado y tipo de tecnología.....	10
Tabla 2. Entalpías de los compuestos utilizados. ....	52
Tabla 3. Costes unitarios de reactivos. ....	53
Tabla 4. Parámetros de diseño de equipos.....	57
Tabla 5. Variables del análisis económico.....	60
Tabla 6. Composición de la corriente de medio mineral.....	64
Tabla 7. Composición de la corriente producto del proceso de producción.....	66
Tabla 8. Dimensiones de los equipos de producción.....	67
Tabla 9. Condiciones de las corrientes de la etapa de acidificación. ....	69
Tabla 10. Condiciones de las corrientes de entrada. ....	69
Tabla 11. Condiciones de la corriente de salida. ....	70
Tabla 12. Condiciones de las corrientes. ....	70
Tabla 13. Dimensiones de los equipos cilíndricos de purificación. ....	73
Tabla 14. Dimensiones de los equipos de purificación. ....	73
Tabla 15. Consumo energético de los equipos del proceso. ....	74
Tabla 16. Consumo eléctrico de bombas y compresores. ....	76
Tabla 17. Valores para el requerimiento energético. ....	78
Tabla 18. Costes de materias primas.....	79
Tabla 19. Costes del agua. ....	80
Tabla 20. Costes de utilities.....	81
Tabla 21. Trabajadores necesarios para el proceso.....	82
Tabla 22. Costes relativos a equipos. ....	85
Tabla 23. Costes de bombas y compresores.....	87

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Distribución sectorial de las plantas productoras de biogás en España.....	11
Ilustración 2. Etapas de la digestión anaerobia.....	13
Ilustración 3. Reactores sin retención de biomasa. ....	17
Ilustración 4. Reactores con retención de biomasa. ....	18
Ilustración 5. Estructura de la L-ectoína y S,S-hidroxectoína.....	21
Ilustración 6. Vías de biosíntesis y biodegradación de la ectoína. .....	23
Ilustración 7. Diagrama de flujo del proceso de obtención de ectoína. ....	32
Ilustración 8. Costes de operación.....	83
Ilustración 9. Análisis económico. ....	89



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Biogás

El biogás, es el principal subproducto de la digestión anaerobia de residuos orgánicos junto con el digestato y el que presenta un mayor potencial de valorización. Químicamente, se trata de una mezcla de gases que se compone, principalmente, de metano ( $\text{CH}_4$ ) (40-75%v/v) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (25-60%v/v). En función del sustrato orgánico utilizado, así como de la tecnología de digestión anaerobia empleada, es habitual que el biogás presente concentraciones variables de otros compuestos como sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (0,005-2 %v/v), oxígeno ( $\text{O}_2$ ) (0-1 %v/v), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) (0-2 %v/v) y otros minoritarios como amoníaco, siloxanos, monóxido de carbono y vapor de agua [1].

La relación entre el sustrato orgánico utilizado en el proceso de digestión anaerobia y la composición del biogás resultante ha sido objetivo de estudio durante las últimas décadas (Tabla 1) [2].

Tabla 1. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado y tipo de tecnología.

Compuesto	Residuos agrícolas	Lodos de depuradora	Residuos industriales	Gas de vertedero
Metano	50-80%	50-80%	50-70%	45-65%
Dióxido de carbono	30-50%	20-50%	30-50%	34-55%
Agua	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
Hidrógeno	0-2%	0-5%	0-2%	0-1%
Sulfuro de hidrógeno	100-700 ppm	0-1%	0-8%	0,5-100 ppm
Amoniaco	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Monóxido de carbono	0-1%	0-1%	0-1%	Trazas
Nitrógeno	0-1%	0-3%	0-1%	0-2%
Oxígeno	0-1%	0-1%	0-1%	0-5%
Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas

El mayor atractivo del biogás es su alto poder calorífico (12.500 kJ/kg), variable en función de su contenido en metano [3]. Esta característica puede ser explotada industrialmente para la producción de energía eléctrica y/o térmica. Otra alternativa viable de utilización del biogás es su *upgrading* a biometano, un combustible de características comparables al gas natural [4].

Actualmente, en Europa se encuentran en operación cerca de 19.000 plantas dedicadas a la producción de este gas renovable, de las cuales 725 inyectan biometano en la red de gas natural [5]. Estas plantas cuentan con una producción de energía asociada de algo menos de 200 TWh [6].

En España existen aproximadamente 150 instalaciones de producción de biogás, en las que se producen 2,74 TWh de energía anualmente [5].

De estas plantas, casi un tercio están relacionadas con vertederos, y en menor medida se encuentran las plantas asociadas a la depuración de aguas residuales o al sector agropecuario. La distribución de estas plantas en función del sector se muestra en la Ilustración 1 [5].

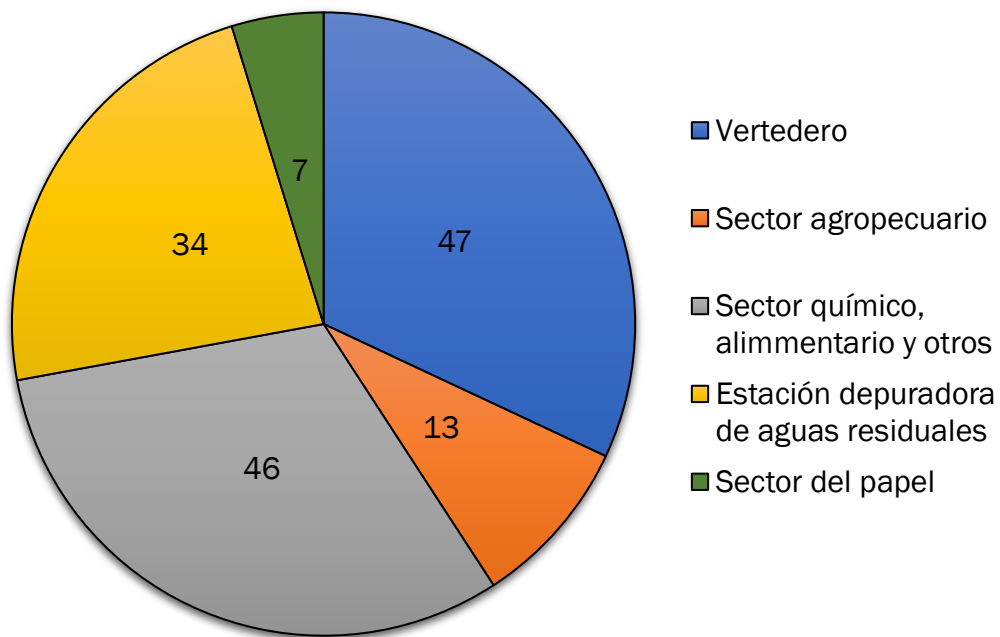


Ilustración 1. Distribución sectorial de las plantas productoras de biogás en España.

### 1.1.1. Digestión anaerobia

El biogás se obtiene a partir de un proceso denominado digestión anaerobia, cuyo concepto fue desarrollado a finales del siglo XIX por Jean-Louis Mouras [7]. Su objetivo se fundamenta en la reducción de residuos sólidos enviados a vertedero por medio del tratamiento y estabilización de residuos orgánicos, teniendo la ventaja de que se produce biogás, el cual se puede utilizar de múltiples formas para mejorar la rentabilidad económica del proceso.

Este proceso se realiza por medio de microorganismos en ausencia de oxígeno (anaerobio), ofreciendo ventajas en lo relativo a la producción de energía renovable al producirse biogás, un potente vector energético dado su alto contenido en metano.

Este gas de efecto invernadero (GEI) puede capturarse y valorizarse ayudando a la reducción de emisiones de esta clase de compuestos. Cabe destacar que la digestión anaerobia dedicada a la producción de biogás es considerada la forma más sostenible para el aprovechamiento de la energía presente en los residuos orgánicos.

Este proceso se divide en tres fases sucesivas claramente diferenciadas entre sí: hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis. En estas etapas intervienen hasta cinco poblaciones de microorganismos, diferenciadas por su velocidad de crecimiento y por la sensibilidad hacia ciertos compuestos inhibidores.

En la primera etapa de este proceso se produce la hidrólisis o ruptura de cadenas largas de la materia orgánica produciéndose cadenas de menor tamaño por la acción de bacterias hidrolíticas-acidogénicas que hidrolizan las moléculas solubles en agua, convirtiendo los polímeros en sus monómeros correspondientes. En esta etapa se produce dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como resultado.

Durante la segunda etapa del proceso, conocida como acidogénesis, los productos de la primera etapa son convertidos en ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). En esta etapa intervienen las mismas bacterias que en la primera y las bacterias acetogénicas para hidrolizar y fermentar las cadenas complejas de la materia orgánica. Durante esta etapa se producen algunos gases como sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

Durante la última etapa de este proceso, conocida como metanogénica, se transforman el ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono en metano y dióxido de carbono, lo que tiene gran importancia ya que permite la no acumulación de carbono. Se encargan de realizarlo las bacterias metanogénicas [8].

Para que alguna de las reacciones que intervienen en este proceso se puedan realizar es necesario crear agregados de bacterias de diferentes poblaciones.

La velocidad del proceso, la cual por lo general es lenta, viene marcada por la cinética de su etapa más lenta, que depende de la composición del residuo utilizado. Por ejemplo, para los residuos solubles la etapa más lenta es la metanogénesis, mientras que en el caso de los residuos particulados la etapa limitante es la hidrólisis debido a que la velocidad de este proceso enzimático es función de la superficie específica de las partículas.

En la Ilustración 2 se muestra una representación esquemática de este proceso con sus tres etapas y las poblaciones de microorganismos responsables del proceso [9]:

- 1: bacterias hidrolíticas-acidogénicas.
- 2: bacterias acetogénicas.
- 3: bacterias homoacetogénicas.
- 4: bacterias metanogénicas hidrogenófilas.
- 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas.

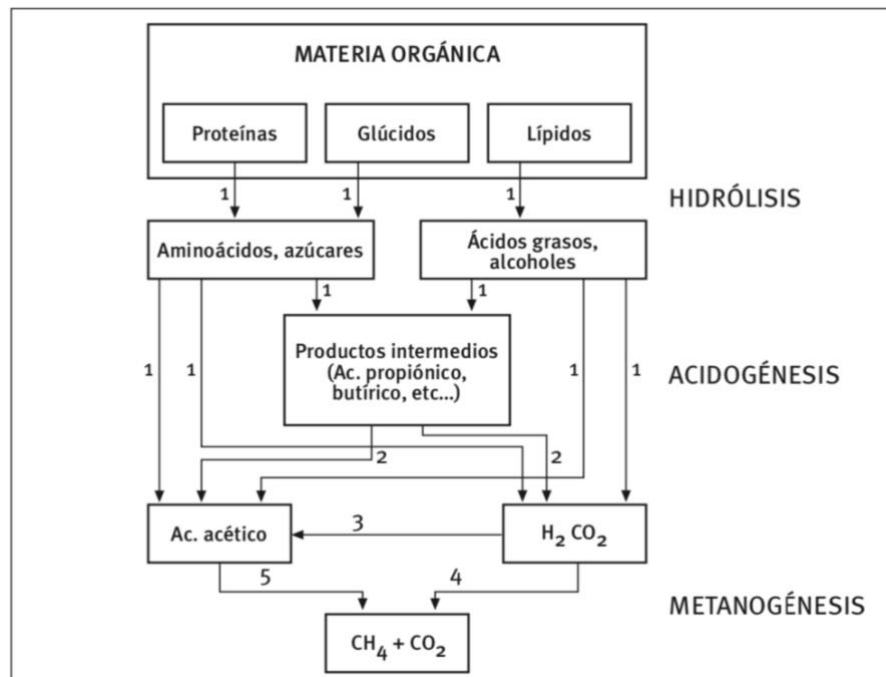


Ilustración 2. Etapas de la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia se ha postulado como una alternativa rentable económicamente y sostenible medioambientalmente para la producción de energía, tanto por sus ventajas medioambientales (ya que se utilizan como materias primas residuos e incluso cualquier sustrato que tenga carbohidratos, proteínas y grasas), como por el bajo coste en comparación con otras tecnologías, como la incineración y la eliminación en vertederos [7].

Las materias primas de este proceso se caracterizan por tener una elevada carga orgánica, así como: cultivos agrícolas, residuos orgánicos y aguas residuales.

Los sustratos con mayor uso en Europa podrían englobarse en la biomasa agrícola, cultivos de residuos municipales y residuos lignocelulósicos, así también los lodos, aguas residuales o el estiércol.

El estiércol se identifica como el sustrato con mayor uso, además desde 2011 se ha aumentado el uso de algas y residuos alimentarios como materia prima para la digestión anaerobia [7].

La tecnología de digestión anaerobia ha sido ampliamente estudiada y optimizada a lo largo de las últimas décadas. Existen diversas variantes de esta tecnología en función de importantes parámetros de operación como pueden ser la humedad del sustrato o el modo de operación del digestor.

En función de la humedad de la materia orgánica a tratar se diferencian dos clases de procesos dentro de la digestión anaerobia:

- Digestión anaerobia en vía seca: caracterizada por un porcentaje de materia seca mayor al 15 %p/p. Esta tecnología es aplicada especialmente en casos en los que la materia prima a utilizar provenga principalmente de residuos agrícolas, la fracción orgánica de residuos urbanos o residuos verdes, generalmente aquellos residuos orgánicos biodegradables originados en un ambiente residencial o de pequeño comercio [10].
- Digestión anaerobia en vía húmeda: caracterizada por un porcentaje de materia seca inferior al 15 %p/p, principalmente para el tratamiento de purines de animales o aguas residuales.

Este proceso también se puede clasificar a través del reactor en el que tenga lugar, dividiéndose así en continuos, discontinuos y en otros sistemas. A su vez, también se pueden dividir en función de la capacidad de cada reactor para mantener en el mismo altas concentraciones de microorganismos.

Los reactores continuos se dividen en:

- Reactor de mezcla completa sin recirculación: se caracterizan por un reparto uniforme de la concentración de sustrato y microorganismos mediante un sistema de agitación, mecánica o neumática. El tiempo de retención es alto, superior a 12 días [11], y la concentración de cualquier compuesto es la misma que en el efluente. Es el reactor más utilizado para el tratamiento de residuos [11].
- Reactor de mezcla completa con recirculación: gracias a introducir la recirculación, en este reactor es posible obtener tiempos de retención hidráulica menores que para el caso anterior, aunque sea necesario aumentar el tiempo de retención de los microorganismos. Este sistema solo es útil para aguas residuales de alta carga (aguas de azucareras o cerveceras) debido a que es necesario separar los microorganismos en un decantador, antes del cual se debe implantar un sistema de desgasificación para que la decantación no se vea impedida.
- Reactor de flujo pistón: cuentan con la peculiaridad de que el crecimiento microbiano es mayor a la entrada como consecuencia de la mayor concentración de sustrato en esta zona, produciendo que la concentración media, y a la salida, sea superior al reactor de mezcla completa con un tiempo de retención menor. Este reactor es utilizado con diferentes tipos de residuos orgánicos, residuos porcinos y bovinos.

- Reactor con retención de biomasa sin recirculación: consiguiendo la retención de bacterias se puede obtener un valor del tiempo de retención hidráulico inferior al conseguido en el reactor de mezcla completa. La retención se puede dar mediante dos métodos: inmovilización sobre soporte (filtros anaerobios y lechos fluidizados) o floculación de biomasa y retención por gravedad (reactores de lecho de lodos).
- Filtro anaerobio: las bacterias se pueden fijar a diferentes superficies, pudiendo ser un material cerámico o plástico. Este tipo de reactores pueden ser configurados de múltiples maneras. Se aplica para el tratamiento de aguas residuales del sector agroalimentario.
- Lecho fluidizado: las bacterias se encuentran fijadas sobre pequeñas partículas de material inerte formando una biopelícula. Para que el lecho se encuentre correctamente fluidizado es necesario mantener un caudal adecuado por medio de la recirculación del caldo de cultivo o de biogás. Este sistema es utilizado en los mismos casos que el filtro anaerobio, aunque su uso es más limitado.
- Reactor de lecho de lodos: en este reactor las bacterias se agrupan formando gránulos, manteniéndose en el interior del sistema por sedimentación siempre que exista un buen separador en la parte superior. Esta configuración es ampliamente utilizada para el tratamiento de aguas residuales agroalimentarias, debido a que el diseño es el más simple de los mencionados.

Los sistemas discontinuos se caracterizan porque la curva temporal de la producción de biogás sigue la misma tendencia que la curva de crecimiento microbiano, existiendo como variable el tiempo de digestión por carga de sustrato. Para que la producción se realice de manera continua es necesario combinar varios reactores que operen de forma secuencial. Este tipo de reactores son utilizados con residuos de alta concentración de sólidos como residuos de ganado vacuno.



Existen otro tipo de sistemas que se basan en la combinación de los anteriores para conseguir sistemas más eficientes:

- Sistemas de dos etapas: un primer reactor con un tiempo de retención alto seguido de un segundo reactor de bajo tiempo de retención. Se utilizan para el tratamiento de residuos sólidos cuya fase limitante es la hidrólisis.
- Sistemas de dos fases: consta de dos reactores en serie en los que se realizan las fases de acidogénesis y metanogénesis, con el objetivo de obtener un tiempo de retención global inferior al de un único reactor de mezcla completa. Utilizados en la digestión de residuos con alta concentración de azúcares y bajo contenido en sólidos.

Además de esta configuración, los digestores anaerobios se pueden dividir en reactores con o sin retención de biomasa, como se muestran en las ilustraciones 3 y 4 [9].

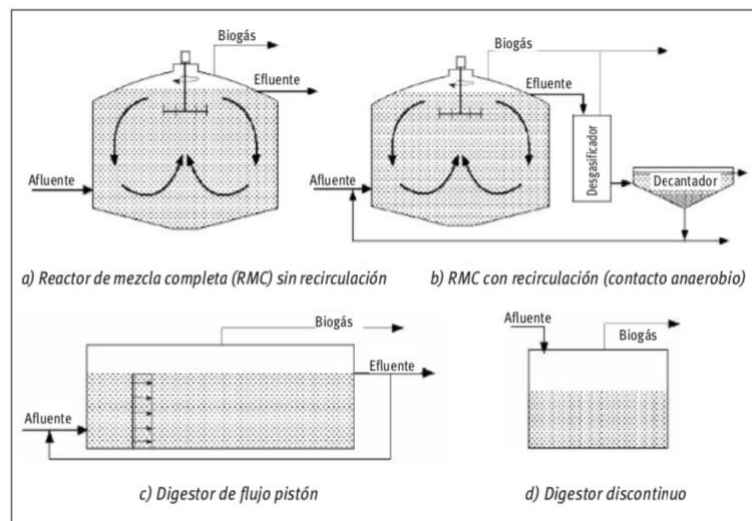


Ilustración 3. Reactores sin retención de biomasa.

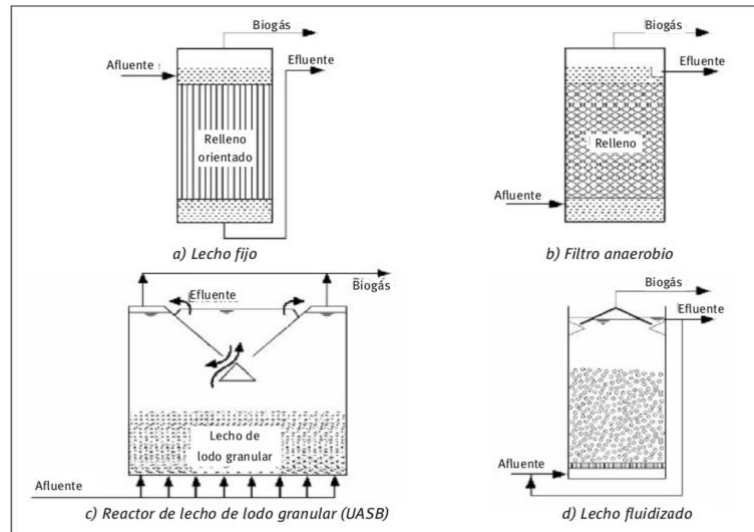


Ilustración 4. Reactores con retención de biomasa.

El tratamiento de los residuos mediante digestión anaerobia habitualmente viene precedido por un proceso de pretratamiento para la eliminación de compuestos impropios (no orgánicos), tales como metales, plásticos o piedras, y que disminuyen la eficiencia del proceso de producción de biogás.

El pretratamiento se puede dividir igualmente en tres tipos, químico, físico y biológico, los cuales pueden darse de forma individual o conjuntamente. Tienen como objetivo disminuir el tiempo del proceso acelerando su etapa más lenta, siendo generalmente la hidrólisis por la gran cantidad de sólidos que pueden contener los residuos, debido al gran contenido en materiales lignocelulósicos.

Además, ya que el producto obtenido es una mezcla de gases, será necesario una etapa final de purificación eliminando componentes como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), siloxanos, materia particulada o agua, para que no se den futuros problemas en caso de que el biogás se utilice en la producción in-situ de calor o electricidad.

Si el biogás va a ser utilizado con otro fin diferente, ya sea como combustible de vehículos o para su inyección en la red de gas natural, es necesario convertirlo en biometano, proceso que conlleva unos costes muy elevados por la necesidad de eliminar CO<sub>2</sub> y el resto de contaminantes del biogás a niveles traza.

Por último, la producción de biogás podría ayudar a diferentes países en el cumplimiento de metas fijadas por la Unión Europea. Entre estas medidas cabe destacar la obtención del 20% de la energía consumida a través de fuentes renovables y que el 10% del transporte opere con este tipo de energías [7].

### **1.1.2. Usos**

Debido a su alto contenido en metano, el poder calorífico del biogás se asemeja al del gas natural, lo que le otorga unas propiedades adecuadas para un correcto uso como vector energético pudiendo llegar a otorgar 5,5-7 kWh/m<sup>3</sup> biogás.

Este ha sido su uso principal hasta los últimos años gracias a lo cual, se ha podido reducir la dependencia del petróleo. En 2013 la producción de biogás fue comparable a 13,4M de toneladas de este compuesto, además de disminuir la contaminación debido a su bajo impacto medioambiental. Otros ejemplos de usos del biogás podrían ser la producción de electricidad y su uso para pilas de combustible, aunque estos son minoritarios debido a su limitado nivel de desarrollo tecnológico.

Mientras tanto, en países del norte de Europa como Dinamarca o Suecia, se encuentra muy extendido su uso en plantas de cogeneración o como combustible para vehículos mediante un proceso de purificación eliminando el dióxido de carbono [7].

La producción de hidrógeno mediante reformado del biogás también se postula como uno de los usos importantes del biogás, ya que este compuesto se puede considerar como fuente de energía con cero emisiones de carbono usado en pilas de combustible o motores de combustión interna de hidrógeno. Para la producción de hidrógeno verde renovable se debe configurar la digestión de forma que se aumente la obtención del hidrógeno, aunque esta tecnología no se encuentra muy desarrollada, a través del reformado al vapor del metano.

Existen varias configuraciones para aumentar el rendimiento de la producción de biohidrógeno, entre las que destacan las siguientes [12].

- Integración de la digestión anaerobia con la electrodiálisis o con el proceso de reformado.
- Realizar un pretratamiento a los residuos acelera la etapa de hidrólisis, lo que mejora la utilización de la materia orgánica acortando la fase de latencia.

Pese a todas las ventajas que presenta la obtención de energía con el proceso de digestión, en los últimos años esta tecnología ha sufrido un descenso importante en su uso debido a dos factores principales: la poca rentabilidad actual de la producción de energía y calor mediante biogás por los altos costes de capital y mantenimiento y el descenso de estos costes para las energías solar y eólica.

Los costes de producción a partir de biogás han alcanzado un valor entre 400-1.100 €/kW mientras que en las otras fuentes han descendido sus costes, en el caso de la energía solar un 82% y un 39% para la energía eólica, alcanzando valores de 1.122 €/kWh y 1.391 €/kWh para las energías solar y eólica, respectivamente [13].

Debido a esta diferencia de costes y a la poca rentabilidad obtenida mediante el proceso de digestión anaerobia, se han investigado nuevas rutas de valorización del biogás que conlleven la obtención de varios productos de alto valor añadido como polihidroxibutirato (PHB), metanol, proteína unicelular o ectoína.

Esta transformación se basa en el uso de diversos cultivos bacterianos metanótrofos mixtos que realizan la conversión del metano del biogás en los productos citados anteriormente, además este tipo de tecnologías son limpias con el medio ambiente ya que conllevan bajas emisiones de gases de efecto invernadero y de compuestos tóxicos a la atmósfera y una muy reducida contaminación de las masas acuáticas [1].

## 1.2. Ectoína

La ectoína representa el producto de mayor valor añadido que es posible producir con bacterias metanótrofas. La ectoína es uno de los solutos compatibles con mayores capacidades de protección bacteriana frente a la deshidratación osmótica y un estabilizador eficaz de enzimas y ácidos nucleicos. Destaca sobre todo por el alto valor de su precio de venta, en torno a 1.000 €/kg, con una tasa de producción mundial mayor a las 15.000 toneladas anuales [14].

Químicamente, se trata de un aminoácido heterocíclico o un derivado de la pirimidina parcialmente hidrogenado (ácido 1,2,4,6-tetrahidro-2-metil-4-pirimidinecarboxílico), su estructura se muestra en la ilustración 5 [15].

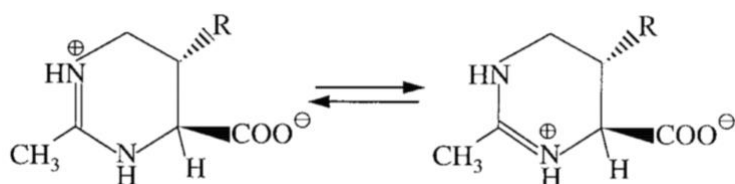


Ilustración 5. Estructura de la L-ectoína y S,S-hidroectoína.

Este compuesto fue descubierto por primera vez en *Halorhodospira halochloris*, bacteria fototrófica extremadamente halófila, y fue caracterizada por espectrometría de masas y espectroscopia infrarroja [16].

### 1.2.1. Producción

La obtención de este producto se puede realizar por diversos métodos en los que destacan la ruta biosintética o el ordeño bacteriano o biomilking.

#### 1.2.1.1. Ruta biosintética

La producción de ectoína a través de esta vía utiliza la  $\gamma$ -proteobacteria halófila *Halomona elongata*. Esta bacteria posee un mecanismo osmoregulador que otorga una tolerancia a la sal suficientemente alta como para poder sintetizar el producto de interés. La ectoína se sintetiza en tres pasos a partir de aspartato-semialdehído, siendo el intermediario central en su síntesis.

Inicialmente el aspartato se transamina a ácido 2,4-diaminobutírico (DABA) con glutamato, que le otorga el grupo amino. Esta reacción es catalizada por la DABA EctB, proteína que requiere del catión  $K^+$  para su actividad y estabilidad. En segundo lugar, la DABA EctA traspassa el grupo acetilo al DABA por medio del acetil-coA sintetizando ácido N $\gamma$ -acetil-L-2,4-diaminobutírico. Finalmente, la ectoína EctC cataliza la condensación del ácido sintetizado en el segundo paso previo a la producción de ectoína.

También, puede darse el caso en el que *Halomonas elongata* convierta la ectoína en hidroxectoína si se encuentra en condiciones de estrés a través de la ectoína EctD. Este proceso se ve fuertemente regulado por la actividad enzimática de Ect A, Ect B y Ect C, que a su vez sufre una dependencia directa con la concentración de sal en el medio en el que se encuentre [17].

El proceso de obtención descrito se muestra en la Ilustración 6 [18].

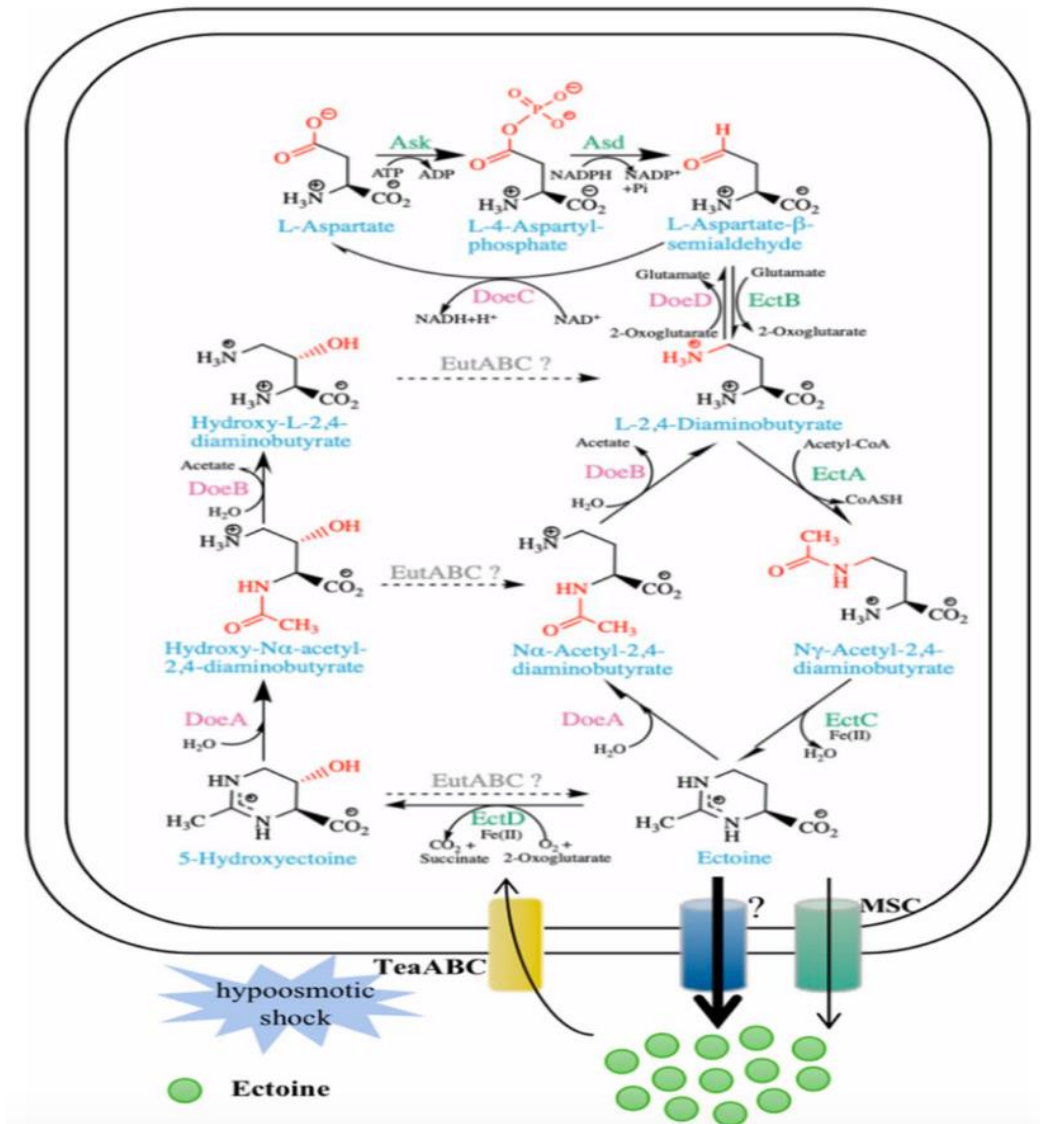


Ilustración 6. Vías de biosíntesis y biodegradación de la ectoína.

#### 1.2.1.2. Ruta biológica

Ciertas bacterias halófilas, así como *Halomonas elongata*, son capaces de acumular ectoína en el interior de sus células en caso de que se encuentren en un medio con una alta concentración de sal.

En estos casos, las células producen internamente la ectoína como medio de protección.

La excreción de ectoína hacia el medio se debe principalmente a que la célula se encuentra con una osmolaridad mayor a la del entorno provocando una entrada de agua y la liberación del producto deseado para evitar la rotura de su citoplasma, basándose en el proceso de ordeño bacteriano o biomilking [17].

El método de ordeño bacteriano se basa en la excreción de ectoína de la célula debido a un choque hiposmótico por el descenso repentino de salinidad, reportando los mejores rendimientos de recuperación de ectoína.

Esta operación se considera del proceso más exitoso y utilizado para la producción de ectoína, ya que se encuentra desarrollado y permite una producción adecuada al consumo anual. Este método también cuenta con algunos inconvenientes difíciles de evitar, tales como la corrosión de los equipos debido a la gran concentración de sal, la baja tasa de crecimiento microbiano y la dificultad de un tratamiento posterior debido a la salinidad y el modo de operación en discontinuo. Cabe destacar también los altos costes que son necesarios a la hora de realizar este proceso provenientes de, principalmente, la necesidad de utilizar fuentes de carbono de gran calidad [19].



Se basa en una fermentación en discontinuo con concentraciones variables de sal. Primeramente, el cultivo bacteriano se encuentra en un medio con gran cantidad de NaCl (6-9% p/p) para iniciar la síntesis de ectoína y posteriormente se le transfiere a una segunda etapa con bajo contenido en sal para producir un choque hiposmótico e incitar a la excreción de la ectoína por parte de la población microbiana al medio, en ambas etapas las bacterias se mantienen durante un periodo de 24 horas. Una vez esté la ectoína en el medio se puede separar para enviarla a un proceso de purificación con la función de hacerla útil para los usos industriales.

El nombre de este proceso viene dado por la reutilización de las bacterias después de la excreción de ectoína. Una vez ha transcurrido la segunda etapa, las células aún tienen la capacidad de seguir acumulando y excretando el producto a obtener en torno a unas 9 veces por lo que, por medio de una recirculación, se recogen aguas abajo del proceso productivo y se recircula al proceso para un nuevo aprovechamiento, consiguiendo una disminución de los costes relativos a materias primas.

A la hora de seleccionar el tipo de bacteria a utilizar en este proceso los criterios de selección son la tolerancia que posea frente a la salinidad así como la fuente de carbono y energía necesaria. La bacteria metanotrófica *Methylomicrobium alcaliphilum* 20Z ha destacado por la utilización de metano como única fuente de carbono y energía obteniendo unos resultados prometedores [16][14].

### 1.2.2. PURIFICACIÓN

Una vez producida la ectoína es de suma importancia el diseño de su proceso de purificación que lleve a este compuesto a un alto porcentaje de pureza. Esto es debido sobre todo a los diferentes usos a los que se destina la ectoína, ya que en ellos es necesario que el producto de interés tenga un porcentaje cercano al 99% de pureza.

En este proceso se debe tener muy en cuenta el agua o el cloruro sódico (NaCl), principales componentes de la corriente que sale del proceso de producción en la que se encuentra la ectoína.

El proceso con mejores resultados consta de dos etapas principalmente importantes, la primera con una resina de intercambio iónico y la segunda consta de una etapa de cristalización de ectoína mediante metanol [20].

En primer lugar, la ectoína se lleva a una etapa de electrodiálisis para eliminar la sal disuelta en la corriente.

Este proceso constituye una operación unitaria de separación por membranas en la que ciertos iones se mueven a través de la membrana por la aplicación de una corriente eléctrica [21].

Las resinas de intercambio iónico cuentan con una alta selectividad para diversos compuestos, en este caso selectiva para la ectoína, por lo que pueden resultar importantes para su purificación.

Cabe destacar que estas resinas tienen además un elevado coste, sumado al coste total del proceso de purificación, por lo que el precio final de la ectoína purificada estará alrededor de 1.000 €/kg,

Además de las resinas de intercambio, son necesarias etapas para la eliminación prácticamente total del agua, secadores, y la sal, como la etapa de electrodiálisis explicada anteriormente.

Para llevar a cabo la eliminación casi total de agua, la corriente final de ectoína puede contener un 2-3% p/p en agua, se cuenta con dos secadores que, por medio de una corriente de aire, consigue evaporar gran cantidad de agua.

### 1.2.3. Usos

Las propiedades de la ectoína le otorgan diversas funciones entre las que destacan la protección y estabilización de diversos compuestos [22].

#### 1.2.3.1. Protección de macromoléculas

La ectoína es capaz de anular los efectos negativos, demostrando ser el compuesto estabilizador más eficaz, que causan en estas moléculas el estrés térmico, congelación, desecación, salinidad elevada y otros agentes desnaturizantes. Estas propiedades han permitido su aplicación en la estabilización de macromoléculas como las enzimas, el ADN y las proteínas

##### Estabilización de enzimas

Esta propiedad de la ectoína se ha comprobado en diversos procesos enzimáticos estudiándose mediante la calorimetría diferencial de barrido. Esta propiedad convierte tanto a la ectoína como a la hidroxectoína en un gran estabilizador en procesos biotecnológicos enzimáticos en presencia de desnaturizantes o grandes temperaturas.

##### Efectos sobre el ADN

La ectoína es capaz de provocar un cambio en la estructura del ADN de tal manera que aumenta su estabilidad térmica y disminuye su temperatura de fusión.

### Efectos sobre las proteínas

Hay ciertos casos donde las proteínas se pueden desnaturalizar. Es el caso de las proteínas insolubles o que se encuentren mal plegadas, esto producirá que se vuelvan a plegar cuando se encuentran en un medio con osmolitos. La ectoína se puede utilizar ayudando a evitar estos procesos, siempre evitando el uso de inhibidores de la proteasa.

#### 1.2.3.2. Potencial biomédico

### Estabilización de proteínas

Se ha descubierto que el mal plegamiento de las proteínas puede asociarse al desarrollo de enfermedades, ya que induce a la formación de agregados llamados amiloides. Estos agregados son clave en el desarrollo de algunas enfermedades, como el Alzheimer. La ectoína ha demostrado ser un inhibidor eficaz de la formación de los amiloides.

### Protección sobre enfermedades

Debido a la mayor industrialización en nuestra sociedad, el ambiente se encuentra cada vez más cargado de nanopartículas que pueden resultar un riesgo ya que podrían derivar en diversas enfermedades respiratorias por la inflamación de las células pulmonares. Por este hecho se podrían llegar a desarrollar enfermedades tales como: enfisema, fibrosis, trastornos sistémicos en el sistema cardiovascular e inmunitario e incluso cáncer. La administración de ectoína inhibe los efectos que pueden llegar a causar estas partículas encontradas en el ambiente.

Además, cabe destacar que la ectoína también tiene influencia positiva para evitar el desarrollo del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) mientras que la hidroxectoína permite el almacenamiento a largo plazo de herramientas usadas en la terapia genética.

### Protección celular

La presencia de ectoína e hidroxectoína en el medio de cultivo de diversas células pueden ayudar a estas a funciones como el crecimiento debilitado por el estrés osmótico o térmico, el secado y encapsulado de diversos tipos de bacterias, pueden servir como osmoprotector de bacterias lácticas.

### Protección cutánea

Varios estudios han concluido que la ectoína tiene la función de proteger y estabilizar también las células cutáneas ante el efecto dañino de diversos factores.

La ectoína funciona como hidratante con una eficacia a largo plazo. A mayores, la ectoína también puede proteger de los efectos nocivos que provoca la exposición a los rayos UVA. Estos hechos provocan que la ectoína sea utilizada en productos de protección solar y antienvjecimiento.

Además de los usos indicados anteriormente, en la década de 2010, se demostró que la suplementación de ectoína incrementa la producción de biodiesel mediante la conversión enzimática de triglicéridos en aceite de semilla de algodón a través de lipasas inmovilizadas.



## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. PROCESO DE OBTENCIÓN DE ECTOÍNA, BALANCES DE MATERIA Y DIMENSIONADO DE EQUIPOS

El objetivo de este trabajo de fin de grado es comprobar la viabilidad de la producción de ectoína mediante del proceso de biomilking, explicado en el apartado 1.2.1.2, por medio de la bacteria metanotrófica *Methylomicrobium alcaliphilum* 20Z a través del aporte de biogás desulfurado como materia prima. Para la realización de este estudio, se ha considerado un biogás con una concentración de 70% v/v CH<sub>4</sub> y 30% v/v CO<sub>2</sub>. La ectoína se debe obtener con un grado de pureza lo suficientemente alto para sus futuros usos industriales, para ello se ha planteado un sistema de purificación del producto que se explican en detalle a continuación.

El diagrama del proceso para la producción y purificación de ectoína a partir de biogás se muestra en la Ilustración 7. En ella aparecen dos tipos diferentes de líneas: la línea punteada representa las corrientes gaseosas mientras que la línea sin puntear hace referencia a las corrientes que se encuentran en fase líquida.

Además, en esta sección se ha realizado el dimensionado de todos los equipos del proceso partiendo de los datos obtenidos del balance de materia realizado y de parámetros de diseño seleccionados en base a literatura científica para cada equipo de proceso. Ciertos equipos de este tipo (reactor de burbujeo, tanque de excreción, etapas de acidificación y neutralización, extractor con metanol y cristalizador) han sido sobredimensionados, aplicando un porcentaje de seguridad de un 20% sobre la altura de líquido, suponiendo que todos ellos tienen formas cilíndricas. Para el correcto dimensionado de los equipos se han utilizado las ecuaciones del volumen de equipos cilíndricos ( $V_{\text{reactor}}$ ), el tiempo de residencia ( $HRT$  o  $EBRT$ ) y la relación altura/diámetro ( $H/D$ ).

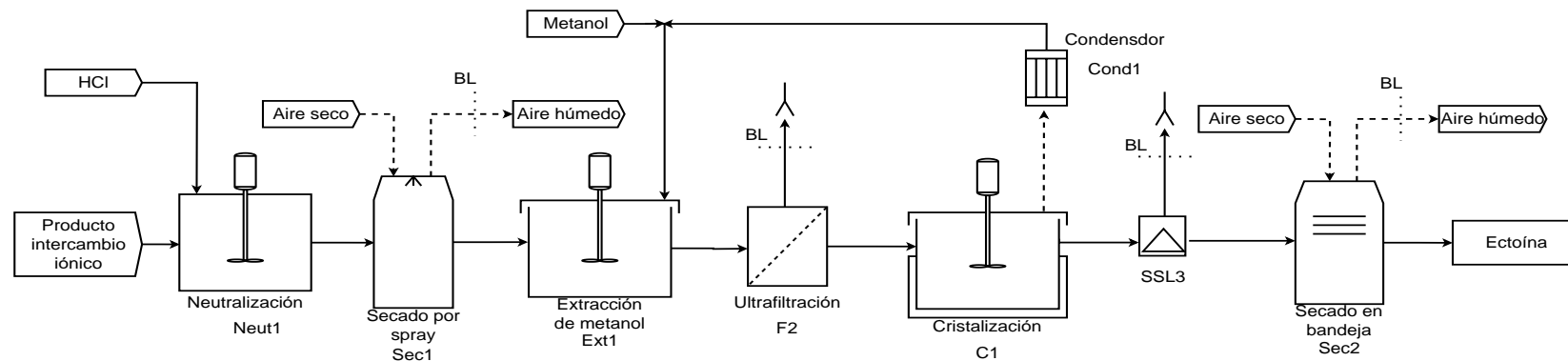
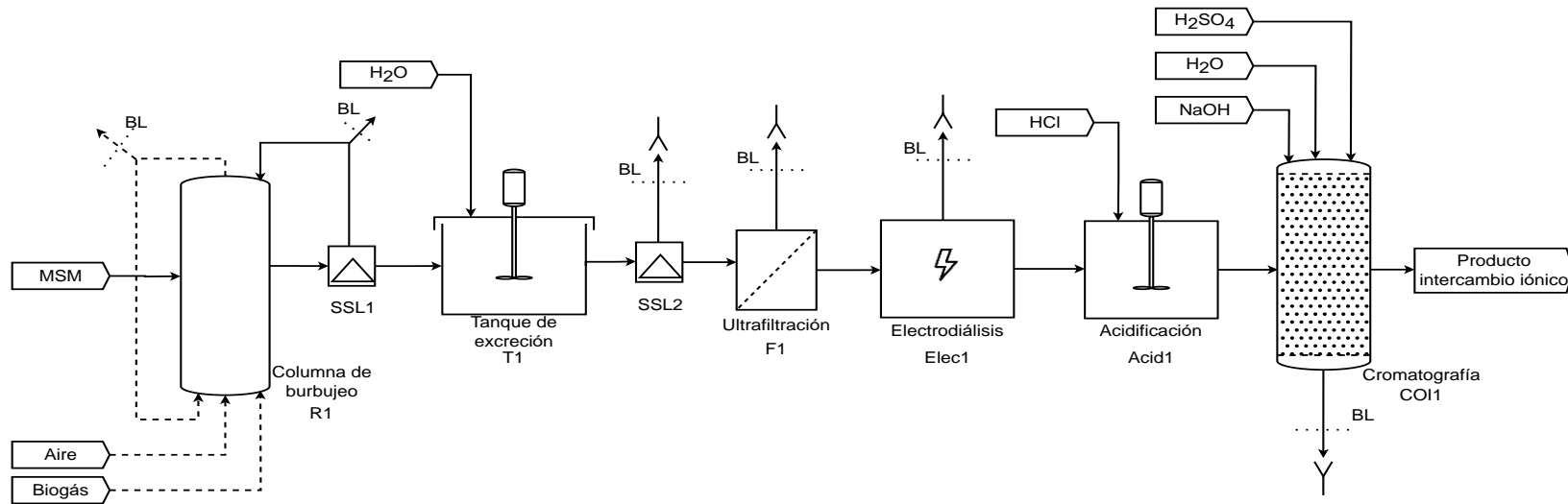


Ilustración 7. Diagrama de flujo del proceso de obtención de ectoína.



### 2.1.1. PRODUCCIÓN

Esta primera parte del proceso consta de cuatro etapas en serie: reactor de burbujeo, centrífuga 1, tanque de excreción, centrífuga 2.

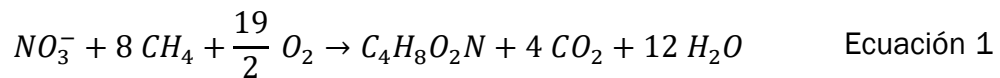
#### 2.1.1.1. Reactor de burbujeo

En esta etapa se introducen dos corrientes gaseosas y una líquida, de forma continua, para llevar a cabo la reacción de bioconversión del metano contenido en el biogás a ectoína, realizada a partir de la acción de bacterias metanotróficas en presencia de alta concentración de sal. Estas bacterias se encuentran suspendidas en un reactor tipo columna de burbujeo.

- Corriente gaseosa de biogás: se ha fijado una base de cálculo de 100 Nm<sup>3</sup>/h, lo que supone 70 Nm<sup>3</sup>/h de CH<sub>4</sub> y 30 Nm<sup>3</sup>/h de CO<sub>2</sub>.
- Corriente gaseosa de aire: esta corriente se ha calculado considerando la operación por debajo del límite inferior de explosividad del metano en mezclas con presencia de oxígeno. Este valor marca el valor máximo de metano que debería de haber en una corriente que contiene también oxígeno, siendo consideradas como explosivas las mezclas con un 4,5 %v/v de metano. Las proporciones en las que entran las dos corrientes gaseosas son las adecuadas para realizar la oxidación del metano. Dando una relación metano/oxígeno (p/p) de 0,27.

- Corriente líquida de medio mineral: esta corriente se compone de fosfato monopotásico ( $KH_2PO_4$ ), nitrato potásico ( $KNO_3$ ) y cloruro sódico ( $NaCl$ ) disueltos en agua como fuente de macronutrientes, principalmente nitrógeno, potasio y fósforo, asegurando el crecimiento de la población bacteriana y la alta salinidad necesaria para favorecer la acumulación de ectoína. La concentración de nitrato potásico en la entrada se ha fijado en 8 g/L.

Tanto el crecimiento de la biomasa bacteriana ( $C_4H_8O_2N$ ) como las necesidades de metano, oxígeno y nitrato ( $NO_3^-$ ) han sido ajustados con la siguiente biorreacción (Ecuación 1).



La operación de este equipo de proceso se ha diseñado en base a dos parámetros de operación: el tiempo de residencia en lecho vacío ( $EBRT$ ), que indica el tiempo de contacto de las corrientes gaseosas dentro del reactor, y la tasa de dilución, parámetro que indica el porcentaje de renovación del caldo de cultivo en el reactor. Estas definiciones vienen dadas por las Ecuaciones 2 y 3, respectivamente.

$$EBRT = \frac{V_{reactor}}{Q_{gas}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $EBRT$  se refiere al tiempo de residencia en lecho vacío,  $V_{reactor}$  se refiere al volumen de líquido en el reactor y  $Q_{gas}$  indica el caudal volumétrico de entrada de la mezcla de gases.

$$D = \frac{Q_{salida}}{V_{reactor}}$$

Ecuación 3

Donde  $D$  indica la tasa de dilución del reactor,  $Q_{salida}$  el flujo volumétrico de salida de líquido y  $V_{reactor}$  el volumen de líquido en el reactor.

Para este cálculo se han supuesto unos valores tomados de literatura de 1 h para el tiempo de residencia en lecho vacío y de 0,1 1/d para la tasa de dilución. Además, se ha considerado un valor de eliminación de metano de 90 %, definido como el porcentaje de metano que no continua en el proceso por medio de la etapa realizada en el reactor (Ecuación 4) [23].

$$RE = \frac{CH_{4,in} - CH_{4,s}}{CH_{4,in}} \cdot 100\%$$

Ecuación 4.

Donde  $RE$  indica el rendimiento de eliminación del metano, y  $CH_{4,in}$  y  $CH_{4,s}$  hacen referencia a los flujos máxicos de entrada y salida, respectivamente, del reactor.

Por medio de estos dos factores, siguiendo las Ecuaciones 1, 2 y 3, se han obtenido los valores del volumen del reactor y, posteriormente, el caudal de la corriente de salida del mismo.

Dado el vigoroso burbujeo en el reactor se han considerado condiciones de mezcla completa, por lo que las concentraciones de los compuestos en el reactor y la corriente de salida son equivalentes. La mezcla completa es garantizada mediante la recirculación interna del gas de salida que contribuye a aumentar la turbulencia en el caldo de cultivo del biorreactor.

La corriente de salida del reactor cuenta con unas concentraciones de 10,85 g/L para la biomasa y de 60 g/L para el cloruro sódico. Los flujos unitarios de la corriente de medio mineral entrante se han fijado en función de la corriente de salida líquida del reactor, que posteriormente se conduce a la primera centrífuga.

El volumen del reactor se obtiene de la Ecuación 2, mediante los datos de *EBRT* y caudal de fase gas. A través este volumen se puede obtener las dimensiones del equipo suponiendo una relación altura/diámetro,  $H/D$ , de 10.

Una vez obtenidas las dimensiones, se aplica el factor de seguridad sobre la altura para que el equipo quede completamente diseñado. El reactor cuenta con el mayor volumen debido a que se encuentra aguas arriba del proceso y eso le hace recibir unos flujos mayores al resto de los equipos.

#### 2.1.1.2. Centrífuga 1

La corriente de salida de líquido del reactor conteniendo la biomasa rica en ectoína, es enviada a una primera etapa de centrifugación con el fin de concentrar la corriente de biomasa previamente al proceso de biomilking. Este tipo de separadores sólido-líquido son efectivos a la hora de la separación de corrientes obteniéndose una corriente mayoritaria en fase líquida con una baja concentración de sólidos (sobrenadante) y una corriente minoritaria con alto contenido en sólidos (espesado) mediante la acción de la fuerza centrífuga producida por el giro rápido del tambor de la centrífuga. La corriente de salida del reactor se introduce en esta etapa con el objetivo de concentrar la corriente de biomasa hasta 200 g/L.

Para el diseño de esta operación se ha supuesto una concentración de sólidos en la corriente de espesado de 200 g/L y un rendimiento de recuperación de sólidos ( $R_s$ ) del 95%, siguiendo la Ecuación 5.

$$R_s = \frac{M_{S_{\text{espesado}}}}{M_{S_{\text{in}}}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $R_s$  indica el porcentaje de recuperación de sólidos, y  $M_{S_{\text{espesado}}}$  y  $M_{S_{\text{in}}}$  representan los flujos máxicos de biomasa en las corrientes de espesado y de entrada, respectivamente.

La corriente que pasa a la siguiente etapa, entrando en el tanque, tiene un alto contenido en biomasa. Por su parte, la corriente mayoritaria en fase líquida se separa nuevamente en otras dos corrientes; una se recircula al reactor anterior para el nuevo aprovechamiento del medio y la segunda es purgada del sistema, garantizando la renovación del medio mineral y evitando la posible acumulación de metabolitos secundarios que puedan llegar a inhibir la acción bacteriana. El porcentaje de la recirculación viene dado por el balance a la biomasa en el reactor y esta centrífuga, obteniéndose un valor de un 31%.

#### 2.1.1.3. Tanque de excreción

En esta etapa el objetivo es disminuir la concentración salina en la corriente cargada de biomasa para la excreción de la ectoína con el fin de purificarla aguas abajo en el proceso. La operación se realiza en un reactor continuo de tanque agitado equipado con agitación mecánica. Para conseguir la excreción de ectoína, entran al equipo la corriente de espesado procedente de la centrífuga anterior y una corriente de agua con un flujo que viene dado por la relación 4/1,5 con la corriente de entrada a la centrífuga 1, por lo tanto la corriente de agua será 2,67 veces mayor a la corriente de entrada a la primera centrífuga. Este valor óptimo de adición de agua ha sido obtenido experimentalmente en estudios anteriores a escala de laboratorio en el Instituto de Procesos Sostenibles de la Universidad de Valladolid.

Esta cantidad de agua provoca que la concentración de cloruro sódico en el tanque sea de 6,79 g/L, valor casi 10 veces menor a la concentración del reactor. Esta operación ha sido diseñada considerando un tiempo de retención hidráulico de 0,5 h (Ecuación 6) y una relación  $H/D$  en el tanque de 1. Se ha considerado un rendimiento de excreción de 66,9 mg de ectoína por cada gramo de biomasa, por lo que se obtiene un flujo de ectoína disuelta algo superior a los 4 kg/h a la salida del tanque.

$$HRT = \frac{V_{reactor}}{Q_{líquido}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $HRT$  se refiere al tiempo de residencia en lecho vacío,  $V_{reactor}$  se refiere al volumen de líquido en el reactor y  $Q_{líquido}$  indica el caudal volumétrico de entrada de la mezcla de líquidos.

#### 2.1.1.4. Centrifuga 2

La corriente de salida del tanque, rica en ectoína disuelta, entra en una segunda centrifuga con el objetivo de separar la ectoína de la biomasa. Este equipo cuenta con el mismo mecanismo de separación que la centrifuga anterior. Con la diferencia de que en este caso la corriente mayoritaria en la fase líquida, disuelta en ella la ectoína, se envía al proceso de purificación mientras que la corriente de espesado, con una concentración de 200 g/L de biomasa, se descarta del sistema. En esta etapa también se opera con una eficiencia teórica de separación de sólidos del 95%. En este estudio preliminar se ha considerado que la corriente con alto contenido en biomasa se purga del sistema mientras que a una escala industrial sería posible recircular parte de esta biomasa al reactor, llevando a cabo el proceso de biomilking. Por otra parte la corriente con la ectoína, fase líquida, disuelta con una concentración de 1,51 g/L, se lleva a un proceso de purificación.

## 2.1.2. PURIFICACIÓN

La corriente que entra al proceso de purificación se compone mayoritariamente de agua, además contiene pequeñas cantidades de biomasa, fosfato monopotásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), resultante de la parte no asimilada del nitrato potásico y cloruro sódico, que es necesario eliminar para conseguir una ectoína con pureza de nivel industrial. Con este fin se ha confeccionado un proceso con once etapas en serie para conseguir el objetivo propuesto.

### 2.1.2.1. Membrana de ultrafiltración 1

Estos equipos se componen de una membrana selectiva con un tamaño de poro concreto para la correcta eliminación de materiales suspendidos o partículas con un tamaño al diámetro del poro. Mediante este mecanismo de separación se introduce en la membrana la corriente resultante del proceso de producción, proveniente de la centrífuga dos, con un contenido relativamente elevado en biomasa, siendo este un compuesto a eliminar.

La corriente que se elimina, retenido, cuenta con la totalidad de la biomasa gracias al porcentaje de eliminación de sólidos ( $E_s$ ) considerado, fijando este valor en 100%. Mientras que la corriente de permeado se envía a una etapa posterior compuesta por el 90% de la fase líquida.

$$E_s = \frac{S_{\text{retenido}}}{S_{\text{in}}} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $S_{\text{retenido}}$  hace referencia a los sólidos de la corriente de espesado y  $S_{\text{in}}$  a los sólidos presentes en la corriente de entrada a la membrana de ultrafiltración.

La concentración de ectoína en el retenido y en el permeado se han considerado equivalentes a la corriente de entrada, al encontrarse esta disuelta en la fase líquida.

La corriente de ectoína disuelta se envía a la siguiente etapa una vez hecha efectiva la total separación de la biomasa y la ectoína.

Para el diseño de este equipo ha sido necesario dimensionar el área de membrana que servirá para separar los sólidos de la corriente de entrada. Con este fin se ha considerado un flujo de permeado ( $P_f$ ) de 15 L/m<sup>2</sup>h. El área de membrana ha sido calculada mediante la Ecuación 8.

$$A_{membrana} = \frac{Q_{entrada}}{P_f} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $A_{membrana}$  corresponde al área de la membrana,  $Q_{entrada}$  representa el caudal volumétrico de la corriente de entrada y  $P_f$  indica el flujo de permeado a través de la membrana.

#### 2.1.2.2. Electrodiálisis

El objetivo de esta operación es la eliminación de la mayor parte de la sal disuelta en la fase líquida, aumentando la proporción de ectoína en la corriente. Con este propósito se introduce el factor de *concentración* ( $C_f$ ), definido como el cociente entre las concentraciones de sal de retenido y permeado, tomando un valor de 25. Por lo que la concentración de la corriente de retenido será 25 veces mayor a la corriente de permeado. De nuevo, la corriente de permeado, que continua en el proceso, se compone del 90% de la fase líquida de la corriente de entrada en esta etapa (Ecuación 9).

$$C_f = \frac{C_{s\text{permeado}}}{C_{s\text{retenido}}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $C_f$  representa el factor de concentración y  $C_s$  representa la concentración de sal en las corrientes de permeado y retenido.

Para dimensionar el área de esta membrana se sigue la Ecuación 8, con un flujo de permeado en este caso de 45 L/m<sup>2</sup>h.



### 2.1.2.3. Acidificación

El objetivo de esta etapa es el descenso del pH mediante la adición de ácido clorhídrico 10 M. Este proceso es necesario para el correcto funcionamiento de la etapa sucesiva, ya que la corriente de entrada a la columna de intercambio iónico debe tener un pH ácido de valor 2. Se ha considerado que la corriente que entra en la etapa, la corriente de permeado en la etapa de electrodiálisis, tiene un valor de pH de 7. Dado que el pH se puede definir como el logaritmo negativo de la concentración de hidrógeno, y se conoce la concentración de protones tanto en la corriente de entrada como en la de salida, se puede conocer el volumen necesario que se ha de añadir en la etapa para conseguir el pH objetivo por medio de la Ecuación 10.

$$[H_3O^+]_{salida} = \frac{M_{in} \cdot Q_{in} + M_{HCl} \cdot Q_{HCl}}{Q_{in} + Q_{HCl}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Siendo  $M$  el valor de la molaridad (mol/L) y  $Q$  el volumen correspondiente a cada corriente (L/h), de los flujos de entrada ( $in$ ) y de la corriente de ácido clorhídrico ( $HCl$ ).

Esta etapa se ha considerado que tiene lugar en un reactor continuo de tanque agitado con una configuración cilíndrica. Para el diseño de esta etapa se ha considerado un HRT de una hora y una relación H/D de 1. El cálculo del volumen de este equipo se ha realizado de acuerdo a la Ecuación 6.

### 2.1.2.4. Cromatografía de intercambio iónico

Este método se basa en la separación de componentes mediante la adsorción selectiva de la ectoína sobre la superficie de una resina de intercambio iónico empacada en una columna. De forma secuencial, la resina con la ectoína adsorbida es lavada con diferentes compuestos para eliminar posibles impurezas.

La resina considerada para esta operación tiene una capacidad de adsorción de 0,1 kg ectoína por cada kg de resina y una densidad de 800 kg/m<sup>3</sup>. Por tanto, el volumen necesario de resina viene dado por la Ecuación 11.

$$V_{resina} = \frac{C_{ad}}{m_{ectoína}} \quad \text{Ecuación 11.}$$

Donde  $V_{resina}$  representa el volumen necesario de resina en el equipo,  $C_{ad}$  la capacidad de adsorción de la resina, con el valor citado anteriormente, y  $m_{ectoína}$  a la cantidad de ectoína en kilogramos que entra a la operación por hora.

En primer lugar, la corriente acidificada se introduce en la etapa para la eliminación total de los compuestos de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{NaCl}$  por medio del lavado con ácido sulfúrico 98% p/p ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), agua e hidróxido de sodio 1,3 mol/L ( $\text{NaOH}$ ), en el orden mencionado. Partiendo del volumen de resina se conocen los volúmenes necesarios de los compuestos con los que se realizara el lavado de la resina, siendo dos veces el volumen de la resina para el ácido sulfúrico y para el agua y seis veces para el hidróxido sódico. De estos volúmenes, únicamente se mantendrá en el sistema 2/6 del volumen de lavado de  $\text{NaOH}$ . De esta manera, se produce una eliminación del 100% de los compuestos mencionados anteriormente y la corriente de salida estará compuesta por ectoína, con un porcentaje de recuperación del 90%, agua e hidróxido de sodio. El cálculo de las dimensiones del equipo se hace en base al HRT de una hora, considerándose en este caso una configuración cilíndrica y una relación H/D de 10 (Ecuación 6).

#### 2.1.2.5. Neutralización

De manera contraria a la etapa de acidificación, es necesario volver a recuperar un pH neutro de valor 7, para la corriente de ectoína. En este caso se utilizará para ello una corriente de ácido sulfúrico concentrado al 98% p/p.

El cálculo del volumen necesario para realizar este proceso se obtiene de igualar la concentración de iones  $\text{OH}^-$  presentes en la corriente de entrada a los iones de  $\text{H}^+$  de la corriente de ácido. Una vez obtenida la concentración de iones necesaria se obtiene el caudal de esta corriente que para cubrir las necesidades de la concentración objetivo. La introducción de la corriente de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  promueve la formación de un nuevo compuesto, el sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), y agua al reaccionar con  $\text{NaOH}$ . Por lo tanto, la corriente de salida de este proceso estará compuesta mayoritariamente por agua y concentraciones menores de sulfato de sodio y ectoína (17,34 g/L).

Para obtener las dimensiones de esta etapa se ha tomado un HRT de 1 h y una relación H/D de 1. Siguiendo la Ecuación 6 se calculan los valores para las dimensiones de este equipo.

#### 2.1.2.6. Secado por spray

Esta etapa para la eliminación de agua se lleva a cabo mediante un secado por spray. Este proceso se basa en la pulverización de la corriente líquida con una corriente de aire a  $15^\circ\text{C}$  que deshidrata la corriente tratada obteniéndose una corriente de aire cargada de pequeñas partículas con un bajo contenido en agua que son posteriormente recuperadas en un ciclón. El tiempo de residencia de estas etapas suele ser de pocos segundos [24]. Se ha considerado una solubilidad de agua en el aire, en las condiciones dadas, de 0,15 kg de agua por cada kg de aire. Por lo tanto, la corriente líquida se introduce en el secadero con un flujo de aire de 10,15 kg/h con el fin de secar la corriente hasta que el porcentaje de humedad en el producto sea de 5% p/p.

El volumen del secador ( $m^3$ ) es función de la masa de agua a evaporar (kg/h) y el flujo de evaporación específico, fijado en  $100 \text{ kg}/m^3h$ , siguiendo la Ecuación 12.

$$V_{\text{secador}} = \frac{m_{\text{evap}}}{F_{\text{evap}}} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde  $V_{\text{secador}}$  simboliza el volumen del equipo, la variable de  $m_{\text{evap}}$  toma el valor del flujo de agua que es necesaria evaporar y  $F_{\text{evap}}$ , el flujo de evaporación específico marcado para este equipo.

#### 2.1.2.7. Extracción con metanol

Previo a la cristalización de la ectoína, es necesario la adición de metanol para permitir la precipitación de compuestos insolubles en él, como el sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), el cual se eliminará en una posterior etapa de ultrafiltración. La cantidad de metanol necesaria ha sido calculada con una relación de metanol/ectoína de  $10 \text{ kg}/\text{kg}$ . Para el cálculo de las dimensiones de este equipo se ha tomado un HRT de 1 hora y una relación H/D de 1, que han sido obtenidas mediante la Ecuación 6.

#### 2.1.2.8. Membrana de ultrafiltración 2

Las características principales de esta membrana, así como el mecanismo de separación, son idénticas a la primera membrana de ultrafiltración mencionada con anterioridad. Para esta segunda membrana, el objetivo es la eliminación del sulfato de sodio insoluble en metanol. Esta separación tiene un porcentaje de eliminación del 100% (Ecuación 7), por lo que la corriente de permeado que continua en el proceso de purificación se encuentra libre de sulfatos. El porcentaje teórico de recuperación de la fase líquida en la corriente de permeado se ha considerado de 90%.

#### 2.1.2.9. Cristalización:

La etapa de cristalización se basa en la precipitación de la ectoína presente en el metanol mediante la aplicación de calor para la evaporación de los compuestos volátiles. Esta etapa se lleva a cabo en un tanque agitado y encamisado con un HRT de 1 h y una relación H/D de 1. A través de estos parámetros y de la Ecuación 6 se ha conseguido dimensionar este equipo. La corriente de entrada al cristalizador se compone únicamente de ectoína disuelta en metanol con una pequeña cantidad de agua. Por medio de la aplicación de calor proveniente de vapor saturado (presión 2 bar) se logra evaporar el 99% del metanol presente en la corriente. El metanol en fase gas se envía a un condensador donde por medio de agua de refrigeración a 15°C se condensa en su totalidad para ser recirculado nuevamente a la etapa de extracción. Debido a las pérdidas de metanol que se producen en la etapa de centrifugación, es necesaria una reposición de metanol fresco para mantener la relación entre los flujos de metanol y ectoína. La corriente de salida de la cristalización se envía a las dos últimas etapas de purificación para la eliminación casi completa de agua y metanol, y la obtención de un producto sólido de alta pureza.

#### 2.1.2.10. Centrifuga 3

La corriente de ectoína cristalizada es enviada a una última centrifuga del proceso para separar en dos fases la corriente mediante el mismo mecanismo que las centrifugas presentes en el proceso de producción. Esta centrifuga tiene un rendimiento de recuperación de sólidos del 95% (Ecuación 5), mientras que la corriente de purga cuenta con un 60% de la fase líquida. La recuperación de la fase líquida sigue la estructura de la Ecuación 5. En este caso la recuperación es del 60% y referida a la fase líquida.

Por lo tanto, la corriente que se envía al secado final cuenta con ectoína sólida (89,2% p/p) y pequeñas trazas de agua y metanol que se evaporan en la última etapa.

#### 2.1.2.11. Secado en bandejas

Del mismo modo que en el secado anterior, esta etapa tiene como objetivo la evaporación casi completa de los compuestos líquidos presentes en la corriente de entrada. La corriente de entrada se acumula en bandejas con una altura de producto de 2 cm y por medio de una corriente de aire a 15°C, con una solubilidad de 0,15 kg de agua por cada kg de aire, se consigue la deshidratación de la ectoína. Para el dimensionamiento de este equipo se ha utilizado la altura de las bandejas mencionada anteriormente, siguiendo la Ecuación 13.

$$A_{\text{secadero}} = \frac{Q_{in}}{H_{\text{bandejas}}} \quad \text{Ecuación 13.}$$

Donde  $A_{\text{secadero}}$  representa el área del secadero para realizar la operación,  $Q_{in}$  el flujo volumétrico que entra en el equipo y  $H_{\text{bandejas}}$  la altura que se ha fijado para las bandejas del secadero.

Dado que la temperatura de ebullición del metanol, compuesto aún presente en la corriente de ectoína, es menor que la temperatura de ebullición del agua y por lo tanto es más volátil, se ha considerado una eliminación del 100% del metanol en la corriente final de producto. Finalmente, se obtiene una corriente de ectoína con un grado de pureza del 99% p/p y un flujo de 2,29 kg/h que posteriormente será utilizada para cualquiera de los usos mencionados en el apartado 1.2.3.

## 2.2. BALANCE DE ENERGÍA

En este apartado se va a determinar el consumo energético del proceso de obtención de la ectoína. Para el cálculo energético se han considerado tanto el requerimiento eléctrico como la demanda térmica de los equipos.

### 2.2.1. REQUERIMIENTO ELÉCTRICO DE EQUIPOS

No todos los equipos detallados en el proceso de obtención requieren de un suministro eléctrico para su correcto funcionamiento. En cambio, existen ciertos equipos de proceso que debido a sus características si necesitan de este suministro. Entre ellos están el reactor de acumulación y el tanque de excreción, debido a que son equipos que cuentan con agitación, las tres centrífugas que necesitan electricidad para obtener la fuerza que separe las dos fases de la corriente, el equipo de electrodiálisis, donde es necesario aplicar una corriente eléctrica para provocar la migración de los iones, y todas las bombas y compresores.

Para el cálculo de la energía necesaria para la operación de los agitadores se ha supuesto un parámetro de 0,2 kWh/m<sup>3</sup>, el cual marca el consumo de energía de cada agitador en función del volumen de líquido en el tanque agitado [23][25][26]. Estos agitadores se encuentran únicamente en las dos etapas de acumulación y excreción de ectoína. Al igual que para los agitadores, se ha supuesto un parámetro de consumo energético de las centrífugas en función del caudal a tratar de 1 kWh/m<sup>3</sup>, por lo que el mayor consumo se situará aguas arriba del proceso, ya que es donde se encuentra el mayor caudal a centrifugar [23][25][26].

Para el caso de la membrana de la etapa de electrodiálisis se han fijado dos parámetros a partir de los cuales se ha obtenido su consumo. El voltaje supuesto para esta etapa es de 0,8 V, mientras que la intensidad se da en función del área de la membrana con un valor de 400 A/m<sup>2</sup> [1]. El cálculo del área de la membrana de este equipo viene detallado en el apartado 2.1.2.

El consumo de la etapa de electrodiálisis viene dado por la Ecuación 14.

$$C_{elec} = V \cdot I \cdot A_{membrana} \quad \text{Ecuación 14.}$$

Donde  $C_{elec}$  indica el consumo eléctrico de la etapa de electrodiálisis (kWh/año) mientras que  $V$  e  $I$  hacen referencia a los valores de voltaje e intensidad, respectivamente, y  $A_{membrana}$  corresponde al valor del área de este equipo.

Además de estos equipos, es necesario un sistema de bombas, y compresores que impulsen las corrientes hasta las etapas correspondientes. Con el fin de cumplir este objetivo, se han visto diseñado 22 bombas y 5 compresores.

Para obtener el consumo de cada uno de ellos se ha estimado el producto entre la potencia de cada uno de estos equipos y las horas anuales, dando un valor de consumo eléctrico de kWh/año. Se ha asumido una operación continua de 24 h/d y de 365 d/año.

La potencia de cada equipo viene dada por la Ecuación 15 [23][25][26].

$$P = \frac{Q \cdot \Delta P}{\eta} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde  $Q$  representa el caudal ( $m^3/s$ ),  $\Delta P$  indica la caída de presión que ha de vencer la bomba o el compresor para impulsar la corriente (kPa), y  $\eta$  indica el rendimiento eléctrico de bombas y compresores (70 %).



El cálculo de las caídas de presión se ha realizado con la Ecuación 16.

$$\Delta P = \Delta h \cdot \rho_{agua} \cdot g \quad \text{Ecuación 16}$$

En esta ecuación la variable  $\Delta h$  representa la diferencia de altura entre el equipo donde será introducida la corriente y la bomba o compresor, situados a una altura de 0 metros, que impulsa la corriente (m),  $\rho_{agua}$  indica la densidad del agua en condiciones de 25°C y 1 atmósfera ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), y  $g$  hace referencia al valor de la gravedad ( $9,81 \text{ m}/\text{s}^2$ ).

Por lo tanto, el cálculo se realizará de la manera indicada para todos los equipos. Existen excepciones, mencionadas a continuación, en las que la presión interna del equipo es mayor a la presión de la corriente, suponiendo la diferencia de presión a vencer, o en las cuales la corriente a impulsar no sea de base acuosa.

Para los equipos que impulsen corrientes de otros compuestos, tanto gaseosas como líquidas, la caída de presión viene dada por la Ecuación 17.

$$\Delta P = \Delta h \cdot \frac{\rho_c}{\rho_{agua}} \cdot g \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde  $\rho_c$  representa la densidad que tiene la corriente a impulsar ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ). Además, hay ciertos equipos que se encuentran a una presión de operación superior a la de las corrientes de entrada a estos. En ellos, la caída de presión de las bombas y compresores se ha supuesto como la diferencia entre la presión operación del equipo y la presión de las corrientes de entrada, que se encuentran por lo general a presión atmosférica.

Estos equipos son:

- Membrana de ultrafiltración 1 y 2: esta operación se realiza a una presión de 1,3 atm. La caída de presión de la bomba que impulsa la entrada a este equipo será de 0,3 atm.
- Electrodialisis: para que se realice correctamente la separación de los iones se da una presión en el interior del equipo de 1,2 atm, con una caída de presión de 0,2 atm.
- Secado por spray: esta operación se da a 1,3 atm por lo que la caída de presión de la bomba de la corriente líquida y el compresor de la corriente gaseosa toma un valor de 0,3 atm.
- Secado en bandejas: en esta operación, las corrientes de entrada, tanto líquida como gaseosa, tienen que superar una caída de presión de 100 mbar, mientras que la corriente de salida tiene una caída de presión diferente de 0,2 kPa.

### 2.2.2. REQUERIMIENTO CALORÍFICO DE EQUIPOS

En este apartado se recogen los cálculos necesarios para el consumo calorífico de aquellos equipos que precisen de este gasto para llevar a cabo su operación. Este flujo de calor viene dado por vapor de agua saturado o a través de refrigeración, para el caso de necesitar retirar calor. En el proceso existen tres equipos en los que es necesario un aporte calorífico: el secador rápido, el cristizador y el condensador. Para el cálculo energético de estas corrientes, se han realizado balances de entalpía. Los datos de entalpías han sido obtenidos de la base de datos *NIST* [27].

En el caso del secador rápido es necesario aportar un flujo de vapor de agua saturada a 2 bar para conseguir la evaporación necesaria del agua en la corriente de ectoína.

Para ello se ha fijado un parámetro de consumo de vapor en función del agua evaporada de 2 MW/(ton evaporada/h). La cantidad de agua que se debe evaporar viene fijada por el balance de materia realizado a este equipo. La cantidad de energía aportada por el vapor de agua viene dada por la variación de entalpía de cambio de estado, según marca la Ecuación 18.

$$\Delta H_{sat} = \Delta H_{liq} - \Delta H_{vap} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde  $\Delta H_{sat}$  marca la variación de entalpía y  $\Delta H$  la entalpía en condiciones de saturación para el líquido y el vapor, respectivamente, en kJ/kg.

El flujo de vapor necesario ( $F_v$ ) viene dado por el cociente entre la energía necesaria para evaporar la cantidad de agua marcada y la variación de entalpía, siguiendo la Ecuación 19.

$$F_v = \frac{E_n}{\Delta H_{sat}} \cdot 3.600 \quad \text{Ecuación 19}$$

En esta ecuación aparecen las variables de  $F_v$  referenciando al flujo de vapor necesario para realizar la operación en kg/h,  $E_n$  indica la energía necesaria, en kJ/kg,  $\Delta H_{sat}$  indica la variación de entalpía definida por la Ecuación 18 y 3.600 representa el factor de conversión de horas a segundos, s/h.

En la etapa del cristalizador se realiza la evaporación del metanol mediante el aporte de un flujo de vapor de agua saturado a 2 bar, mismas condiciones que en la etapa de secado por spray. En este caso la energía necesaria viene dada por el cambio de estado de la corriente de metanol, con un flujo obtenido a través del balance de materia a esta operación, y su entalpía de cambio de estado a su temperatura de evaporación, obtenida de la misma manera que en la Ecuación 18. El cálculo se realiza de igual forma que para la etapa anterior, siguiendo las Ecuaciones 18 y 19.

Para la etapa del condensador, se ha de retirar la misma cantidad de calor que se ha aportado en la etapa de cristalización, ya que el objetivo de esta etapa es licuar el metanol que sale del cristizador. Para ello se utiliza agua de refrigeración a presión atmosférica, cuya entrada se ha fijado a 15°C y su salida a 50°C, con ello se marca su entalpía como la diferencia entre las entalpías a 50°C y 15°C. Por lo tanto, la masa de agua que es necesaria aportar viene dada por la Ecuación 19.

Los datos de entalpías necesarias se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Entalpías de los compuestos utilizados.

Entalpía (kJ/kg)	Vapor agua (2bar)	Metanol ( $T_{\text{evap}}=64,48^{\circ}\text{C}$ )	Agua refrig. (1atm)
$H_{\text{vap}}$	2529,1	1101,1	-
$H_{\text{liq}}$	505,49	$1,65 \cdot 10^{-13}$	-
$H_{50^{\circ}\text{C}}$	-	-	209,32
$H_{15^{\circ}\text{C}}$	-	-	65,97
$\Delta H$	2023,61	1101,1	146,35

### 2.3. COSTES DEL PROCESO

En este apartado se resumen todos los gastos necesarios para la correcta operabilidad de la planta y el proceso, con el objetivo de conseguir la ectoína al nivel de pureza marcado. Estos costes se dividen en costes de operación y de capital.

#### 2.3.1. COSTES DE OPERACIÓN

Para el cálculo de los costes de operación se ha considerado el precio de compra de los reactivos, el coste de las *utilities* (electricidad, agua, vapor de agua y agua de refrigeración), mano de obra, transporte y costes de mantenimiento.

### 2.3.1.1. Reactivos

En este apartado se recoge el coste de todos los reactivos utilizados en el proceso, además de las resinas de intercambio iónico. Se ha supuesto que el coste de adquisición del biogás es cero, ya que se entiende que el proceso diseñado opera en paralelo con una planta de obtención de biogás a partir de residuos. El coste unitario de los reactivos se ha obtenido de proveedores nacionales en proyectos europeos a escala piloto (Tabla 3).

Tabla 3. Costes unitarios de reactivos.

Compuesto	Fórmula	Precio (€/kg)
Fosfato monopotásico	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	4,50
Nitrato potásico	$\text{KNO}_3$	1,90
Cloruro sódico	$\text{NaCl}$	0,24
Ácido clorhídrico	$\text{HCl}$	0,34
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,20
Sulfato sódico	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,11
Metanol	$\text{MeOH}$	0,43
Hidróxido sódico	$\text{NaOH}$	0,83
	Resina	343,00

Para obtener el coste total anual de los reactivos se han recogido las necesidades anuales de cada uno de los reactivos (kg/año) y el precio unitario de cada uno de ellos (€/kg). El sumatorio de los productos de estos dos valores, más el coste de la resina, compone este apartado de gastos.

Por su parte, la resina tiene unas características que le permiten el funcionamiento durante 80 horas, mientras que su coste unitario es de 343 €/kg [1]. En base al balance de materia realizado con anterioridad, se ha obtenido la cantidad necesaria de resina para la operación, que a su vez se utilizará para obtener el coste total anual referido a la resina.

### 2.3.1.2. Utilities

Este tipo de gasto recoge las variables del proceso de electricidad, calefacción, agua de refrigeración y agua. Los requerimientos eléctricos de la planta se han recogido en el apartado 2.2.1, donde se ha obtenido un consumo total anual de todo el proceso. Se ha considerado un precio medio de la electricidad de 0,3356 €/kWh correspondiente al coste de la electricidad en Europa en el año 2022. El coste relativo al agua proviene de dos conceptos diferentes: agua de entrada al proceso y el tratamiento de aguas residuales.

Para ambos casos se han cuantificado el requerimiento total y se ha fijado un precio unitario de 1,26 €/m<sup>3</sup> [28], para el agua del proceso, y 0,2€/m<sup>3</sup>, para el tratamiento de aguas residuales [29]. En el apartado 2.2.2 se han recogido los flujos de vapor de agua y de agua de refrigeración necesarios para la buena operabilidad de la planta. Se ha supuesto un precio del vapor de agua de 0,14 €/kg y del agua de refrigeración de 0,006 €/kg [1].

### 2.3.1.3. Mano de obra

Para la estimación de los costes de mano de obra, se han definido dos perfiles de trabajadores necesarios: operarios encargados de las tareas de la planta e ingenieros. Se han fijado dos ingenieros y un número de operarios para que la planta se encuentre cubierta en todo momento. Se ha estimado la jornada de un operario como completa, con un número de 40 horas semanales, y las horas semanales como el producto entre las horas diarias y los días semanales.

Por lo tanto, el número necesario de operarios viene dado por la Ecuación 20.

$$N_{op} = \frac{h_s}{h_j} \quad \text{Ecuación 20.}$$

Donde  $N_{op}$  se refiere al número de operarios, fijado el entero superior al valor dado por la Ecuación 20, y  $h_s$  y  $h_j$  como las horas de una semana y de la jornada del operario, respectivamente.

Para cada uno de estos perfiles se ha fijado un salario mensual de 2.318,33€ para los operarios y 2.977,64€ para los ingenieros [30].

#### 2.3.1.4. Transporte

Debido a que la ectoína no se utiliza dentro de la planta, es necesario trasportarla hasta el punto de uso. Este coste se ha estimado en 60 €/tonelada de ectoína. El coste de transporte de los reactivos se ha considerado incluido en el coste de adquisición de los mismos.

#### 2.3.1.5. Mantenimiento

El mantenimiento de los equipos es una operación necesaria para el correcto funcionamiento de los mismos. Los costes de mantenimiento se han estimado como un porcentaje anual de los costes de capital (5%/año) [31].

### 2.3.2. COSTES DE CAPITAL

Este concepto de coste hace referencia a todos los activos que son necesarios para llevar a cabo el proceso de obtención de ectoína. Se tratan como activos referidos a estos procesos toda la lista de equipos previamente diseñados. La duración del proyecto se ha estimado en 20 años, coincidiendo con el tiempo de vida útil de la mayoría de equipos industriales. Se ha tenido en cuenta que algunos equipos sensibles, requieren una renovación cada 5 años, entre ellos se encuentran las membranas de filtración, electrodiálisis y la de la etapa de intercambio iónico y el equipo del secado spray.

Todos los costes de los equipos se obtuvieron a través de la base de datos *Matches' Process Equipement Cost Estimates* [32], a excepción del reactor de burbujeo, las dos membranas de ultrafiltración y de intercambio iónico, el equipo de electrodiálisis y el secador rápido, que se obtuvieron por medio de parámetros explicados a continuación.

A través de esta base de datos es posible conocer el precio de los equipos en función a ciertas características de los mismos como las dimensiones, calculadas en el apartado 2.1, el material usado para su construcción o la presión interna a la que operan.

El valor del coste dado por la base de datos se expresa en un valor de \$ en 2014. Se ha realizado el cambio de moneda de \$ en 2014 a € en 2022 y posteriormente se ha aplicado la inflación que ha sufrido el euro desde 2014 hasta 2022. La relación €2022/\$2014 es de 0,84 [33].

Para el coste del reactor de burbujeo es necesario realizar el producto entre el volumen total del propio equipo y el coste unitario del metro cúbico (3.000 €/m<sup>3</sup>). Para las membranas de filtración e intercambio iónico, el coste de estas viene dado por el producto entre el área de las membranas por el precio unitario del metro cuadrado (50 €/m<sup>2</sup>), mientras que el precio del metro cuadrado de la membrana de electrodiálisis es inferior (40 €/m<sup>2</sup>). Para el secador rápido, el coste viene dado por el producto entre el volumen del equipo y el precio unitario del metro cúbico (4.500 €/m<sup>3</sup>) [1].

Para el resto de equipos (centrífugas, tanque de excreción, etapa de acidificación, etapa de neutralización, extracción con metanol, cristizador, condensador, secador en bandejas), al igual que para bombas y compresores, se ha utilizado la base de datos para obtener su valor. En esta base de datos se ha introducido el tipo de equipo y su medida correspondiente, material y presión interna correspondiente a cada uno de ellos.



Tabla 4. Parámetros de diseño de equipos.

Equipo	Medida
Centrífugas	Diámetro (m)
Tanque de excreción	Volumen (m <sup>3</sup> )
Acidificación	Volumen (m <sup>3</sup> )
Neutralización	Volumen (m <sup>3</sup> )
Extracción MeOH	Volumen (m <sup>3</sup> )
Cristalizador	Volumen (m <sup>3</sup> )
Condensador	Área (m <sup>2</sup> )
Secador en bandejas	Área secado (m <sup>2</sup> )
Bombas	Área tubería (m <sup>2</sup> )
Compresores	Flujo (m <sup>3</sup> /s)

El cálculo del coste de las bombas se realizó mediante la base de datos, introduciendo el tipo de equipo, tipo blower (centrífuga pequeña) y se ha adquirido el valor de cada uno de los equipos en función del flujo volumétrico que ha de impulsar (m<sup>3</sup>/s). Seleccionando también acero al carbono como material de construcción y una presión interna igual a la atmosférica. Para las bombas, el parámetro de diseño ha sido el área de tubería ( $A_{tub}$ ) definido por la Ecuación 21:

$$A_{tub} = \frac{Q}{u_f} \quad \text{Ecuación 21.}$$

Donde  $A_{tub}$  hace referencia al área de la tubería que sale de la bomba (m<sup>2</sup>),  $Q$  indica el flujo volumétrico que se ha de impulsar (m<sup>3</sup>/s) y  $u_f$  representa la velocidad de la corriente, fijada en 1 m/s.

Además de este parámetro, el tipo de equipo seleccionado ha sido una bomba horizontal ANSI de una etapa fabricada en hierro fundido.

Una vez calculado los costes de adquisición de cada uno de los equipos es necesario obtener el coste de instalación de cada uno de ellos. Este coste se obtiene a partir del método de Lang, que permite relacionar el coste de adquisición y el de instalación. Este factor, que típicamente varía entre 3,5 y 4,5 permite extrapolar a partir del coste de adquisición de un equipo, los verdaderos costes de instalación del mismo, incluyendo costes indirectos, instrumentación, posible obra civil, etc. En este estudio se ha supuesto un valor promedio del factor de Lang de 4,1 [34].

Este factor se le ha de aplicar a todos los equipos a excepción del reactor de burbujeo, en cuyo cálculo ya viene contemplada la instalación del mismo. Los costes de capital por lo tanto, se calculan como el sumatorio de todos los costes de instalación y adquisición de los equipos.

#### 2.4. ANÁLISIS ECONÓMICO

Una vez contabilizados todos los costes es necesario realizar un análisis económico para medir la rentabilidad del proceso. Cabe destacar que se ha evaluado el proceso con un horizonte temporal de 20 años [1]. La demanda de ectoína se ha considerado total y constante a lo largo de los años, con un precio promedio de 650 €/kg. Para este análisis se han considerado los siguientes parámetros económicos:

- Valor neto actual (VAN): hace referencia a la diferencia entre el coste actual de los activos necesarios y el valor actual de los productos del proceso en un periodo de tiempo, en este caso fijado en 20 años. Este parámetro mide la rentabilidad de realizar la inversión. Se ha calculado por medio de la Ecuación 22.

$$VAN = \sum_{t=0}^{t=20} \frac{FCL_t}{(1+r)^t} \quad \text{Ecuación 22}$$

En esta ecuación,  $FCL_t$  hace referencia al flujo de caja libre en el año  $t$  (€) y la variable  $r$  representa el tipo de interés que se ha fijado (5%).

- Tasa interna de retorno (TIR): este parámetro señala el valor de la tasa de interés que consigue que el VAN tenga un valor de 0, calculado a través de la Ecuación 21. Da a conocer el rendimiento de los intereses a la hora de realizar una inversión, en caso de que la inversión a realizar sea arriesgada el valor del TIR será próximo al tipo de interés supuesto, mientras que si la inversión es segura el valor del TIR ha de ser superior a  $r$ . Se obtiene mediante la Ecuación 23.

$$0 = \sum_{t=0}^{t=20} \frac{FCL_t}{(1 + TIR)^t} \quad \text{Ecuación 23}$$

- Precio de equilibrio: se define como el valor del producto a vender (€/kg) mediante el cual el proceso empezaría a ser rentable al finalizar el último año del proyecto. Es decir, al finalizar la explotación del proyecto se hubiera recuperado la inversión inicial en su totalidad. Este parámetro se emplea habitualmente en análisis tecno-económicos, como el realizado en el presente estudio, como indicativo de los verdaderos costes de producción de un producto.

Para poder calcular los flujos de caja en cada año se ha seguido la siguiente metodología por medio de las variables introducidas en la Tabla 5.

Tabla 5. Variables del análisis económico.

Nomenclatura	Variable	Concepto	Año	Signo
A1	Costes de capital		Solo año 0	(-)
A2	Capital circulante	5% de A1	Solo año 1	(-)
A	Fondos invertidos	A1+A2		
B1	Ingresos por ventas	Venta de producto	A partir año 1	(+)
B2	Costes operación		A partir año 1	(-)
B	Margen bruto	B1+B2		
C1	Amortización	A1/(años proyecto)	A partir año 1	(-)
C	Beneficio previo a impuestos	B+C1		
D1	Impuestos	30% de C		(-)
D	Beneficios después de impuestos	C+D1		
E	Flujo de caja	A+D-C1		
E2	Flujo de caja actualizado	$E/(1+r)^t$		
F	Flujo de caja acumulado	$E2_t+F_{t-1}$		

La variable A2, capital circulante, se puede definir como la cantidad inicial que es necesaria para que el proceso opere diariamente de forma correcta. Esta variable se representa como un porcentaje de los costes de capital, entre el 2% y 5%, aplicado en el año 1, como se indica en la Tabla 5 [1].

Los resultados económicos de este análisis se han complementado con una comparativa con el actual desempeño económico de una planta de biogás dedicada a la obtención de energía eléctrica. Este trabajo resulta de intentar aumentar la rentabilidad del biogás convirtiéndolo en productos de alto valor añadido, tales como la ectoína. Para esta comparación se ha tomado como base de cálculo, al igual que para el proceso, 100 Nm<sup>3</sup>/h de biogás. Se ha estimado, que por cada m<sup>3</sup> de biogás se pueden llegar a producir 10 kWh de energía con un rendimiento del 35%, el valor total viene marcado por la Ecuación 24.

$$E = Q_{bg} \cdot P_p \cdot \eta_e \quad \text{Ecuación 24}$$

En la ecuación aparecen las variables  $E$ , referida a la energía que se produciría al utilizar el biogás para la producción eléctrica (kWh/h),  $Q_{bg}$ , como el caudal utilizado de biogás (100 Nm<sup>3</sup>/h),  $P_p$  indica el parámetro de producción de electricidad para el biogás, fijado en 10 kWh/m<sup>3</sup> y  $\eta_e$  como el rendimiento eléctrico del biogás en esta operación, con un valor de 35%.



### **3. RESULTADOS**

#### **3.1. PROCESO DE OBTENCIÓN DE ECTOÍNA, BALANCES DE MATERIA Y DIMENSIONADO DE EQUIPOS**

En este apartado se detallan los resultados de los balances de materia realizados al proceso, tanto a cada etapa individualmente como global, y las dimensiones y parámetros para el dimensionado de cada equipo necesario para la producción y purificación de ectoína,

##### **3.1.1. PRODUCCIÓN**

Esta primera parte del proceso se compone únicamente de: reactor de burbujeo, centrífuga 1, tanque de excreción y centrífuga 2.

###### **3.1.1.1. Reactor de burbujeo**

El proceso comienza con la entrada de una corriente de biogás, con un flujo volumétrico de 100 Nm<sup>3</sup>/h. En esta etapa se mezcla esta corriente de biogás con una corriente de aire fresco y también, entra al sistema una corriente de medio mineral, ambas descritas en el apartado 2.1.1, con un flujo másico total de 4.004,43 kg/h (Tabla 6). La composición del medio mineral, encargado de aportar salinidad para inducir la producción de ectoína y de aportar nutrientes para el crecimiento de la comunidad bacteriana, se encuentra reflejada en la Tabla 6. Siguiendo la Ecuación 1, el flujo de biomasa producida en esta etapa es de 62,66 kg/h mientras que el resto de biomasa de la corriente de salida, con una concentración fijada de 10,85 g/L y un flujo de agua de 5.855 kg/h, se obtiene de la recirculación líquida de la primera centrífuga.

Tabla 6. Composición de la corriente de medio mineral.

Compuesto	Fórmula	Flujo (kg/h)	Concentración (g/L)
Fosfato monopotásico	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,94	0,48
Nitrato potásico	KNO <sub>3</sub>	62,04	8,00
Cloruro sódico	NaCl	248,67	61,99
Agua	H <sub>2</sub> O	4.004,43	998,21

Se han tomado dos parámetros para el diseño de esta operación: la eliminación de metano, definida por la Ecuación 4, con un valor del 90% y la capacidad de eliminación definida por la Ecuación 25.

$$CE = \frac{CH_{4,in} - CH_{4,out}}{V_{reactor}} \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde *CE* indica la capacidad de eliminación de metano en esta etapa, con un valor de 55,94 mg/m<sup>3</sup>h, *CH<sub>4in</sub>* y *CH<sub>4out</sub>* hacen referencia a los flujos másicos de metano de entrada y salida, respectivamente, y *Vreactor* representa el volumen de líquido en el reactor de columna de burbujeo.

El reactor cuenta con una recirculación gaseosa interna, que ayuda a la mezcla completa en el interior del mismo y a desacoplar el tiempo de residencia del gas de la turbulencia en el caldo de cultivo, aumentando la transferencia gas-liquido de metano y oxígeno. El caudal de esta corriente ha sido fijado como 30 veces superior al caudal volumétrico de la corriente gaseosa de entrada al reactor (3.000 Nm<sup>3</sup>/h). También, se purga la cantidad no reaccionante de la corriente gaseosa, calculada mediante los parámetros de eliminación de metano, capacidad de eliminación y con la estequiometría de la reacción.



### 3.1.1.2. Centrifuga 1

Seguidamente, la corriente líquida de salida del reactor entra en esta centrifuga para separarse en dos corrientes. La corriente de espesado continúa en el proceso con un 95% de la fase sólida (biomasa) de entrada, 60,45 kg/h de biomasa, con una concentración de 200 g/L, lo que supone un flujo de agua de 301,75 kg/h, mientras que la corriente ligera representa la fracción resto de la corriente de entrada a este equipo.

Parte de la segunda de las corrientes compone la recirculación que se envía al reactor. La fracción que se recircula tiene un flujo másico total de 1.832,96 kg/h (0,98 kg/h de biomasa y 1.717,94 kg/h de agua) mientras que la parte que se purga cuenta con un flujo másico de 4.092,10 kg/h.

### 3.1.1.3. Tanque de excreción

La corriente mayoritaria en fase sólida que sale de la anterior centrifuga se introduce en un tanque agitado junto con una corriente de agua con un flujo de 2.365,24 kg/h para reducir la concentración de NaCl, lo que conlleva la excreción de ectoína intracelular.

El rendimiento de extracción de ectoína se ha fijado en 66,9 mg de ectoína por cada gramo de biomasa, de acuerdo a anteriores experimentos a escala de laboratorio. Por lo tanto, partiendo del flujo másico de biomasa procedente de la centrifuga se obtiene un flujo de ectoína de 4,04 kg/h. La corriente de salida del tanque cuenta con un flujo másico total de 2.747,48 kg/h, donde además de ectoína, se encuentran una gran cantidad de agua y fracciones menores de los residuos que se eliminan en las etapas siguientes, tales como restos de biomasa, fosfato monopotásico, potasio y cloruro sódico.

#### 3.1.1.4. Centrifuga 2

El mecanismo de separación es el mismo que para la etapa realizada en la primera centrifuga, pero en este caso la corriente que continúa en el proceso es la minoritaria en fase sólida, ya que la ectoína se encuentra disuelta. La corriente con el 95% de fase sólida y rica en biomasa, es purgada del proceso. La composición de la corriente de producto, con un flujo másico total de 2.423,98 kg /h, que se introduce en el proceso de purificación, se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición de la corriente producto del proceso de producción.

Compuesto	Fórmula	Concentración (g/L)	Flujo (kg/h)
Ectoína	$C_6H_{10}N_2O_2$	1,51	3,64
Biomasa	$C_4H_8O_2N$	1,17	2,82
Agua	$H_2O$	998,21	2.399,50
Fosfato monopotásico	$KH_2PO_4$	0,05	0,13
Potasio	$K^+$	0,65	1,57
Cloruro sódico	$NaCl$	6,79	16,32
Total			2.423,98

El dimensionado de los equipos para la etapa de producción de ectoína se ha realizado siguiendo los cálculos detallados en el apartado de metodología en base a los parámetros de EBRT o HRT. Los resultados de las dimensiones de estos equipos se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8. Dimensiones de los equipos de producción.

Equipo	HRT/EBRT (h)	Volumen (m <sup>3</sup> )	H/D (adim.)	H (m)	D (m)
Reactor	1,0	1.689,27	10	67,66	5,64
Tanque	0,5	1,60	1	1,43	1,19

Dado que la altura del reactor de burbujeo obtiene un valor demasiado grande, se ha considerado como posible solución introducir dos reactores en serie de igual diámetro con un valor para la altura de 33,83 metros.

Esta modificación no produce ningún cambio en el proceso, por lo que los cálculos realizados hasta el momento y los siguientes se mantienen de la misma manera.

### 3.1.2. PURIFICACIÓN

Una vez obtenida la corriente de ectoína, se envía al proceso de purificación para conseguir el producto con la pureza deseada. Este sistema cuenta con doce etapas, entre las que se encuentran: membrana de ultrafiltración, equipo de electrodiálisis, acidificación, cromatografía por intercambio iónico, neutralización, secador por spray, extracción con metanol, una segunda membrana de ultrafiltración, un cristizador seguido de un condensador, una tercera centrífuga y un secado en bandejas, de donde se obtiene el producto final.

### 3.1.2.1. Membrana de ultrafiltración 1

En esta etapa se realiza la completa separación de la biomasa de la corriente de ectoína disuelta. Esta biomasa es purgada junto con el 10% de la fase líquida de la corriente de entrada, en el retenido de la membrana. Por lo tanto, la corriente de permeado que sale de la primera membrana de ultrafiltración se compone de un flujo másico total de 2.179,05 kg/h entre los que se encuentran 3,27 kg/h de ectoína y 2.159,55 kg/h de agua con fracciones de los residuos introducidos por la corriente de medio mineral, así como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{NaCl}$ .

### 3.1.2.2. Electrodiálisis

La separación de la sal de la corriente de permeado de la primera etapa de ultrafiltración se lleva a cabo siguiendo la Ecuación 9, mediante ella se obtienen concentraciones de sal para las corrientes de retenido y permeado de 49,92 y 1,99 g/L, respectivamente. Estas concentraciones inducen una diferencia en los flujos de cloruro sódico entre la corriente de entrada, con un flujo másico de 14,69 kg/h, y de permeado, con un flujo másico de 3,89 kg/h, separando la mayoría de sal de la corriente de ectoína disuelta. La corriente de permeado también cuenta con el 90% de la fase líquida de la corriente de entrada, lo que conlleva que en la salida de esta etapa el flujo másico total sea de 1.951,82 kg/h, siendo agua como el componente mayoritario.

### 3.1.2.3. Acidificación

Para el correcto funcionamiento de la etapa de intercambio iónico, es necesario reducir el pH de la corriente a un valor de 2. Conocidos los datos de flujo volumétrico (1.947,08 L/h) y pH (7) de la corriente de entrada al proceso de acidificación es posible calcular la concentración de protones ( $\text{H}^+$ ) a añadir para alcanzar el pH objetivo. Como resultado, se calculan las necesidades de la corriente de entrada de HCl concentrado (10 mol/L) con la Ecuación 10. Los datos necesarios para este cálculo se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de las corrientes de la etapa de acidificación.

Corriente	pH	Flujo protones (mol/h)	Volumen (L/h)
Entrada	7	$1,95 \cdot 10^{-4}$	1.947,08
HCl	-	19,49	1,95
Salida	2	19,49	1.949,03

#### 3.1.2.4. Cromatografía de intercambio iónico

En este punto del proceso, la corriente de entrada cuenta con un flujo másico de ectoína de 2,95 kg/h, lo que por medio de la Ecuación 11 va a permitir conocer el volumen de resina necesaria para realizar esta operación correctamente, con un valor de 36,8 L. Con este valor de volumen de lecho de resina se han calculado los flujos con los que es necesario lavar la corriente de ectoína para eliminar la mayor parte de los residuos que contiene, indicados en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de las corrientes de entrada.

Corriente	% (p/p)	Caudal/V. resina	Flujo (kg/h)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	2	134,85
H <sub>2</sub> O	100	2	73,56
NaOH	2,48	6	464,25

De esta manera, la operación de intercambio iónico y los consiguientes lavados permiten la obtención de una corriente de salida con ectoína disuelta y sin las impurezas que contenía anteriormente. Las condiciones de la corriente de salida se recogen en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de la corriente de salida.

Compuesto	Fórmula	Concentración (g/L)	Flujo (kg/h)
Ectoína	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,55	2,65
Agua	H <sub>2</sub> O	998,21	150,92
Hidróxido sódico	NaOH	25,35	3,83
Total			157,40

Por medio de esta tabla se demuestra la importancia de esta etapa en el proceso de purificación de ectoína, ya que es capaz de eliminar todas las impurezas existentes en etapas anteriores. A continuación, para obtener una ectoína de alta pureza, se requiere la eliminación del hidróxido sódico utilizado como eluyente.

#### 3.1.2.5. Neutralización

El objetivo de esta etapa es llevar la corriente de salida nuevamente a un valor de pH 7, para ello es necesario igualar la concentración de los iones OH<sup>-</sup> de la corriente de entrada con los iones de la corriente de ácido sulfúrico (H<sup>+</sup>) concentrado al 98%. Los datos obtenidos del balance de materia se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de las corrientes.

Corriente	pH	Flujo (mol/h)	Volumen (L/h)
Entrada	13,80	95,80	151,19
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	95,80	2,62
Salida	7	191,6	153,01

Tal y como se indica en el apartado 2.1.2.5, la adición de ácido sulfúrico promueve la formación de agua y sulfato de sodio. Por lo tanto, la corriente de salida se compone por el mismo flujo másico de ectoína que la corriente anterior (Tabla 11), un flujo de agua algo mayor a la corriente anterior y el nuevo compuesto formado, sulfato de sodio, con un flujo de 6,8 kg/h.

#### 3.1.2.6. Secado por spray

El objetivo de la unidad de secado por spray es la eliminación de gran parte del agua, obteniendo una corriente de la salida de esta etapa con un porcentaje de humedad del 5% p/p. La corriente de entrada cuenta con un flujo másico de agua de 152,74 kg/h, por lo tanto se ha de eliminar 152,24 kg/h por medio de una corriente de aire con una solubilidad en las condiciones indicadas en el apartado 2.1.2.6 de 0,15 kg agua/kg aire.

De esta manera, el flujo de aire necesario es de  $1,01 \cdot 10^4$  kg/h para conseguir la eliminación del 95% del agua de la corriente de entrada al secador. Por lo tanto, el contaminante mayoritario de la corriente de ectoína es el sulfato de sodio con el flujo indicado en la etapa anterior.

#### 3.1.2.7. Extracción con metanol

La disolución en metanol permite principalmente eliminar el sulfato de sodio formado durante la etapa de neutralización. Este compuesto tiene la particularidad de ser soluble en agua, pero insoluble en metanol. Para esta etapa se ha estimado una relación de 10 kg metanol/kg ectoína. El flujo másico de ectoína en este punto es de 2,65 kg/h, por lo tanto el flujo de metanol que es necesario incorporar al sistema es de 26,53 kg/h.

#### 3.1.2.8. Membrana de ultrafiltración 2

Al igual que para la primera etapa de ultrafiltración, se busca la eliminación completa de los sólidos de la corriente de entrada, en este caso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , insoluble en metanol. Además, se recupera el 90% de la fase líquida, con la ectoína disuelta. De esta manera, la corriente de permeado cuenta con un flujo másico de ectoína de 2,39 kg/h, un flujo 10 veces mayor para el metanol y una parte mínima de agua, 0,45 kg/h.

### 3.1.2.9. Cristalización:

Por medio del cristalizador se busca eliminar el 99% del flujo de metanol contenido en la corriente de entrada para mandarlo posteriormente a un condensador donde recuperarlo para su nuevo uso en la etapa de extracción. El flujo a eliminar es de 23,64 kg/h, debido a que las necesidades de la etapa de extracción son mayores a este valor es necesario introducir metanol fresco al sistema con un flujo másico de metanol de 2,89 kg/h. En este punto, con la ectoína cristalizada, el flujo másico total de la corriente de salida es de 3,07 kg/h con un 0,78% p/p de ectoína y porcentajes menores para el agua y el metanol.

### 3.1.2.10. Centrífuga 3

La corriente que se introduce en la última centrífuga se separa en otras dos, la primera de ellas, que continúa en el proceso, recupera el 95% de la fase sólida donde se encuentra la ectoína, mientras que la segunda corriente purgará el 60% de la fase líquida. De tal manera que la corriente que se envía a la etapa del secador en bandejas va a contar con un flujo másico 5% menor para la ectoína que en la etapa anterior pero supondrá el 89,2% p/p de la corriente.

### 3.1.2.11. Secado en bandejas

El objetivo de la última etapa del proceso de purificación es elevar la concentración de la corriente de ectoína hasta un porcentaje en peso del 99%, siendo el porcentaje restante humedad remanente en el sólido. De igual manera que para la anterior etapa de secado por spray, se utiliza aire con la solubilidad indicada y, siendo el flujo másico de agua a eliminar de 0,16 kg/h, el flujo másico de aire necesario es de 10,42 kg/h. De esta manera la corriente final del proceso cuenta con un flujo másico total de ectoína sólida de 2,29 kg/h con un 99% de pureza. Por lo tanto, una vez realizados los balances de materia, se obtiene como resultado que el tratamiento de 100 m<sup>3</sup>/h de biogás, dan como resultado una producción de ectoína anual de 20,07 ton/año.



En la Tabla 13 se han recogido los datos del dimensionado de equipos de purificación que han seguido una geometría cilíndrica, mientras que en la Tabla 14 se encuentran aquellos que se han diseñado en base a un parámetro experimental.

Tabla 13. Dimensiones de los equipos cilíndricos de purificación.

Equipo	HRT (h)	Volumen (m <sup>3</sup> )	H/D (adim.)	H (m)	D (m)
Acidificación	1	2,34	1	1,62	1,35
Cromatografía IO	1	2,48	10	6,81	0,68
Neutralización	1	0,18	1	0,69	0,58
Extracción MeOH	1	0,04	1	0,42	0,35
Cristalización	1	0,04	1	0,40	0,03

Tabla 14. Dimensiones de los equipos de purificación.

Equipo	Parámetro	Valor	Dimensión	Valor
Membrana ultrafiltración 1	Flujo permeado	15 L/m <sup>2</sup> h	Área membrana	144,23 m <sup>2</sup>
Electrodialisis	Flujo permeado	45 L/m <sup>2</sup> h	Área membrana	48,08 m <sup>2</sup>
Secador spray	Flujo evaporación específico	100 kg/m <sup>3</sup> h	Volumen	1,52 m <sup>3</sup>
Membrana ultrafiltración 2	Flujo permeado	15 L/m <sup>2</sup> h	Área membrana	2,01 m <sup>2</sup>
Condensador	Flujo condensado específico	3 kg/m <sup>2</sup> h	Área condensador	7,88 m <sup>2</sup>
Secador bandejas	Altura bandeja	0,02 m	Área secador	0,11 m <sup>2</sup>

Tanto el balance de materia a las corrientes intermedias como el global se muestran en los Anejos 1 y 2, respectivamente.

### 3.2. BALANCE DE ENERGÍA

En el presente apartado se recogen los resultados obtenidos del balance de energía realizado a todos los equipos de proceso. Este balance de energía comprende tanto el requerimiento eléctrico de los equipos, como el requerimiento calorífico.

#### 3.2.1. REQUERIMIENTO ELÉCTRICO DE LOS EQUIPOS

Siguiendo el esquema propuesto en este mismo apartado en la sección de metodología, se ha dividido la obtención de resultados mediante el balance energético resumido en la sección correspondiente en la metodología en dos apartados: equipos de proceso y bombas y compresores.

Los equipos de proceso, resumidos en el apartado 2.2.1, que requieren suministro eléctrico son el reactor de burbujeo, el tanque de excreción de ectoína, los separadores centrífugos y el equipo de electrodiálisis. Para cada uno de estos equipos, a excepción de la etapa de electrodiálisis, se ha supuesto un parámetro de consumo en función del flujo volumétrico con el que operan. Para el cálculo del consumo anual, se ha considerado un número de horas anuales de operación de 8.760 h. Los parámetros de diseño, los caudales volumétricos y el consumo anual se recogen en la Tabla 15.

Tabla 15. Consumo energético de los equipos del proceso.

Equipo	Parámetro (kWh/m <sup>3</sup> )	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Consumo (kWh/año)
Reactor burbujeo	0,2	1.407,726	2.466.336,62
Centrífuga 1	1,0	5,866	4.680,95
Tanque	0,2	2,672	51.382,01
Centrífuga 2	1,0	2,672	23.404,74
Centrífuga 3	1,0	0,002	20,92
Total			2.545.825,24

Además de los equipos de proceso resumidos en la Tabla 15, el equipo de electrodiálisis también tiene un consumo asociado al área de su membrana. Como se explica en apartado 2.2.1, el consumo requerido por este equipo viene dado por el producto entre los valores supuestos para voltaje e intensidad, es necesario también el área de la membrana para obtener el valor del consumo (Ecuación 14). Por tanto, el consumo requerido por esta etapa es de 134.767,02 kWh/año.

En lo referido a las bombas y compresores, su consumo anual viene marcado por la potencia, definida mediante la Ecuación 15, que a su vez es función de la caída de presión, calculada a través de las Ecuaciones 16 o 17. También existen ciertas bombas o compresores que deben superar la presión interna de los equipos donde introducen las corrientes, siendo este el término mayoritario de la caída de presión. Por lo tanto no será necesario aplicar las ecuaciones mencionadas para su cálculo ya que la caída de presión definida en estas ecuaciones será despreciable. Estas excepciones, y sus valores, vienen recogidas en la sección correspondiente de metodología.

Por lo tanto, el cálculo del consumo es función del caudal, el rendimiento eléctrico de bombas y compresores (70%), la variación de altura, la densidad del agua (998,21 kg/m<sup>3</sup>) y la de la corriente y la gravedad (9,81 m/s<sup>2</sup>). El cálculo del consumo eléctrico de bombas y compresores queda recogido en la Tabla 16.

Tabla 16. Consumo eléctrico de bombas y compresores.

Código equipo	$\Delta P$ (kPa)	P (kW)	Consumo (kWh)
B1	676,59	1,08	9.435,10
B2	14,32	$1,72 \cdot 10^{-3}$	15,05
B3	676,59	1,49	$1,31 \cdot 10^{-4}$
B4	14,32	0,01	117,99
B5	30,40	0,03	254,00
B6	20,27	0,02	152,40
B7	16,24	0,01	109,93
B8	5,93	$4,59 \cdot 10^{-5}$	0,04
B9	68,07	0,05	460,72
B10	124,79	$3,65 \cdot 10^{-3}$	31,97
B11	68,07	$1,99 \cdot 10^{-3}$	17,44
B12	143,20	0,01	110,05
B13	6,93	$4,16 \cdot 10^{-4}$	3,64
B14	12,70	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0,12
B15	30,40	$1,85 \cdot 10^{-3}$	16,17
B16	4,19	$8,29 \cdot 10^{-7}$	0,01
B17	3,33	$4,81 \cdot 10^{-6}$	0,04
B18	30,40	$4,04 \cdot 10^{-4}$	3,54
B19	3,21	$3,84 \cdot 10^{-5}$	0,34
B20	3,33	$3,94 \cdot 10^{-5}$	0,35
B21	10,00	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,08
B22	0,20	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$
C1	0,85	0,03	294,52
C2	0,87	0,42	$3,64 \cdot 10^{+3}$
C3	0,43	5,63	$4,93 \cdot 10^4$
C4	30,40	94,90	$8,31 \cdot 10^5$
C5	10,00	0,03	280,66
Total			$9,09 \cdot 10^5$

En esta tabla aparecen las variables utilizadas para estos cálculos en las diferentes columnas. Los equipos han sido nombrados con una *B* para bombas y una *C* para compresores. La numeración viene reflejada en el diagrama del Anexo 3; la columna de la variable  $\Delta P$  refleja la caída de presión que es necesaria vencer (kPa), la columna de *P* muestra la potencia consumida por cada bomba o compresor (kW) y la última columna simboliza el consumo anual de cada uno de los equipos (kWh/año).

En resumen, el consumo de los equipos de proceso asciende a  $2,68 \cdot 10^6$  kWh/año, mientras que el de bombas y compresores es de  $9,09 \cdot 10^5$  kWh/año. En total, los requerimientos eléctricos de la planta ascienden a  $3,59 \cdot 10^6$  kWh/año. Los equipos más demandantes de electricidad son la bomba 3 (que conduce la corriente mayoritaria en fase líquida procedente de la primera centrífuga al reactor de burbujeo) y los compresores 3 (encargado de introducir la recirculación interna de gas del reactor de burbujeo) y 4 (el cual introduce la corriente de aire en la etapa de secador por spray), con unos consumos de  $1,31 \cdot 10^4$  kWh/año,  $4,93 \cdot 10^4$  kWh/año y  $8,31 \cdot 10^5$  kWh/año, respectivamente. Esto se justifica por los altos flujos (382,24 kg/h, 516.551,49 kg/h y 10.149,37 kg/h respectivamente) y la gran altura del reactor de burbujeo para la producción de ectoína (67,66 m) para la bomba y el compresor 3, mientras que el consumo del compresor 4 está justificado también por la presión interna del secador por spray (1,3 atm).

### **3.2.2. REQUERIMIENTO CALORÍFICO DE LOS EQUIPOS**

En este apartado se recogen los flujos necesarios tanto de vapor de agua, para las operaciones realizadas en el secado por spray y en el cristalizador, como el de agua de refrigeración, para el condensador. Los datos de entalpías de estos compuestos y del metanol se han recogido en la Tabla 2 y mediante las Ecuaciones 18 y 19 se han obtenido los flujos necesarios para cumplir los requerimientos caloríficos de la planta.

Como se ha mencionado en el apartado correspondiente en la metodología, la energía necesaria viene dada por un parámetro supuesto, en la etapa en el secador, y por la variación de entalpía y flujo del metanol, para las etapas del cristalizador y condensador. Las variables de cada una de las columnas han sido definidas para las Ecuaciones 18 y 19 en el apartado 2.2.2.

Por lo tanto, las variables mencionadas en el apartado de la metodología, y sus valores, se recogen en la Tabla 17.

Tabla 17. Valores para el requerimiento energético.

<b>Etapa</b>	<b>En (kW)</b>	<b><math>\Delta H</math> (kJ/kg)</b>	<b>Fv (kg/año)</b>
Secador por spray	304,48	2.023,61	$4,75 \cdot 10^6$
Cristalizador	7,23	2.023,61	$1,13 \cdot 10^5$
Condensador	7,23	146,35	$1,56 \cdot 10^6$

Como se recoge en esta tabla, la etapa realizada en el secado por spray es la que necesita de mayor energía calorífica para realizar su operación, debido al alto porcentaje de agua a eliminar de esta corriente, y, por lo tanto, el flujo de vapor que demanda es mayor al resto de equipos.

El flujo total de vapor viene dado por la suma de los flujos del secador y del cristalizador, con un valor total de  $4,86 \cdot 10^6$  kg/año mientras que el flujo de agua de refrigeración necesario para la refrigeración de la planta es de  $1,56 \cdot 10^6$  kg/año.

### 3.3. COSTES DEL PROCESO

#### 3.3.1. COSTES DE OPERACIÓN

##### 3.3.1.1. Reactivos

Como se ha explicado en la metodología, el coste asociado a este concepto viene dado por el producto entre las necesidades anuales de cada compuesto, obtenidas mediante el balance de materia recogido en el apartado 3.1.1, y el precio unitario de cada uno de ellos (Tabla 3). Los costes anuales de estos compuestos se indican en la Tabla 18.

Tabla 18. Costes de materias primas.

Compuesto	Fórmula	Necesidades (kg/año)	Coste (Miles €/año)
Fosfato monopotásico	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$6,71 \cdot 10^8$	76,56
Nitrato potásico	$\text{KNO}_3$	$9,05 \cdot 10^9$	1.032,55
Cloruro sódico	$\text{NaCl}$	$4,48 \cdot 10^9$	511,91
Ácido clorhídrico	$\text{HCl}$	$1,83 \cdot 10^7$	2,08
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2,10 \cdot 10^9$	239,76
Sulfato sódico	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$9,46 \cdot 10^7$	10,80
Metanol	$\text{MeOH}$	$9,54 \cdot 10^7$	10,89
Hidróxido sódico	$\text{NaOH}$	$3,06 \cdot 10^{10}$	3.496,82
Resina		8,84	1.107,08
Total			6.488,46

En esta tabla se recoge el coste total anual de los reactivos en el proceso de obtención de ectoína (6,49 M€/año). Cabe resaltar que este alto coste es derivado en gran medida, del alto consumo de hidróxido sódico y nitrato potásico y del alto coste de las resinas de intercambio iónico.

Para KNO<sub>3</sub> y NaOH este alto gasto se debe a que sus flujos másico anuales son grandes ya que se requieren para la entrada medio mineral, KNO<sub>3</sub>, y debido a las necesidades de la etapa de intercambio iónico, NaOH, mientras que la resina tiene un coste unitario muy elevado comparado con el resto de reactivos.

### 3.3.1.2. Utilities

Como se ha indicado en el apartado correspondiente de metodología, el concepto *utilities* engloba la electricidad, calefacción, agua de refrigeración y agua de proceso.

En el apartado 3.2.1, las Tablas 15 y 16, recogen las necesidades eléctricas de equipos, bombas y compresores con una necesidad total de  $3,59 \cdot 10^6$  kWh/año. Con un precio fijado para kWh de 0,3356€, correspondiente al coste de la electricidad en Europa en el año 2022, el coste total de la electricidad para la planta es de 1,2 M€.

El concepto de agua del proceso se divide en dos tipos diferenciados, agua que entra en el proceso y el que se envía para su tratamiento, con dos costes también diferentes. Del balance de materia realizado se han obtenido los flujos totales de cada uno de estos tipos.

Estos datos y sus costes vienen reflejados en la Tabla 19.

Tabla 19. Costes del agua.

Concepto	Flujo (m <sup>3</sup> /año)	Coste (€/año)
Entrada	27.582,17	34.753,54
Tratamiento	59.824,32	11.964,86
Total		46.718,40

Debido a que el precio del agua, en especial el que se envía a tratamiento, es inferior al precio de los demás conceptos que componen las *utilities*, el coste referido al agua es el menor de este tipo de costes de operación.



Los datos de calefacción se recogen en el apartado 3.2.2, Tabla 17. Para las etapas realizadas en el secado por spray y en el cristizador son necesarios  $4,86 \cdot 10^6$  kg/año de vapor, con un precio de 0,14 €/kg, mientras que el condensador necesita un flujo de agua de refrigeración de  $1,56 \cdot 10^6$  kg/año, con un precio de 0,006 €/kg. Por lo tanto, el coste anual asociado es de 0,69 M€, repartidos entre el concepto de calefacción y agua de refrigeración. El coste total para las *utilities* se recoge en la Tabla 20.

Tabla 20. Costes de utilities.

Concepto	Coste (€/año)
Electricidad	1.204.559,51
Agua de proceso	46.718,40
Calefacción	680.079,62
Agua de refrigeración	9.347,51
Total	1.940.705,03

El mayor gasto de las *utilities* está asociado a la electricidad debido a los altos requerimientos eléctricos de la planta para su buen funcionamiento.

### 3.3.1.3. Mano de obra

En el apartado de metodología se recogen las necesidades de personal para garantizar la buena operabilidad de la planta. Para ello se han fijado un número de operarios e ingenieros con su salario correspondiente.

Los datos asociados a la mano de obra se recogen en la Tabla 21.

Tabla 21. Trabajadores necesarios para el proceso

Perfil	Número	Coste unitario (€/mes)	Coste total (€/año)
Operario	5	2.318,33	139.099,85
Ingeniero	2	2.977,64	71.463,40
Total			210.563,25

Por tanto, la mano de obra tendrá un coste anual asociado de 210.563,25 €, distribuyendo los trabajadores como 5 operarios y 2 ingenieros, suponiendo un mayor gasto los cinco operarios debido a la gran diferencia en número de trabajadores en referencia al perfil de ingenieros.

#### 3.3.1.4. Transporte

Dado que este coste únicamente es referido al desplazamiento que es necesario realizar para los productos (ectoína), dependerá de su flujo másico anual. Es necesario trasladar 20,07 ton/año de ectoína a un precio de 60 €/ton, por lo que este gasto será de 1.204,2 €/año.

#### 3.3.1.5. Mantenimiento

Los costes de mantenimiento se calculan a partir del coste de adquisición de los equipos. Se han recogido a continuación en la Tabla 22. El total de este gasto es de 278 mil€/año.

#### 3.3.1.6. Costes totales de operación

El coste total anual asociado a los costes de operación es de 8,9 M€/año. La distribución de los costes se ha representado en la Ilustración 8, expresado en porcentaje, siendo el mayor coste el relativo a los reactivos debido a los grandes flujos necesarios para llevar a cabo la operación o el coste tan elevado de la resina en comparación al resto de costes de operación.

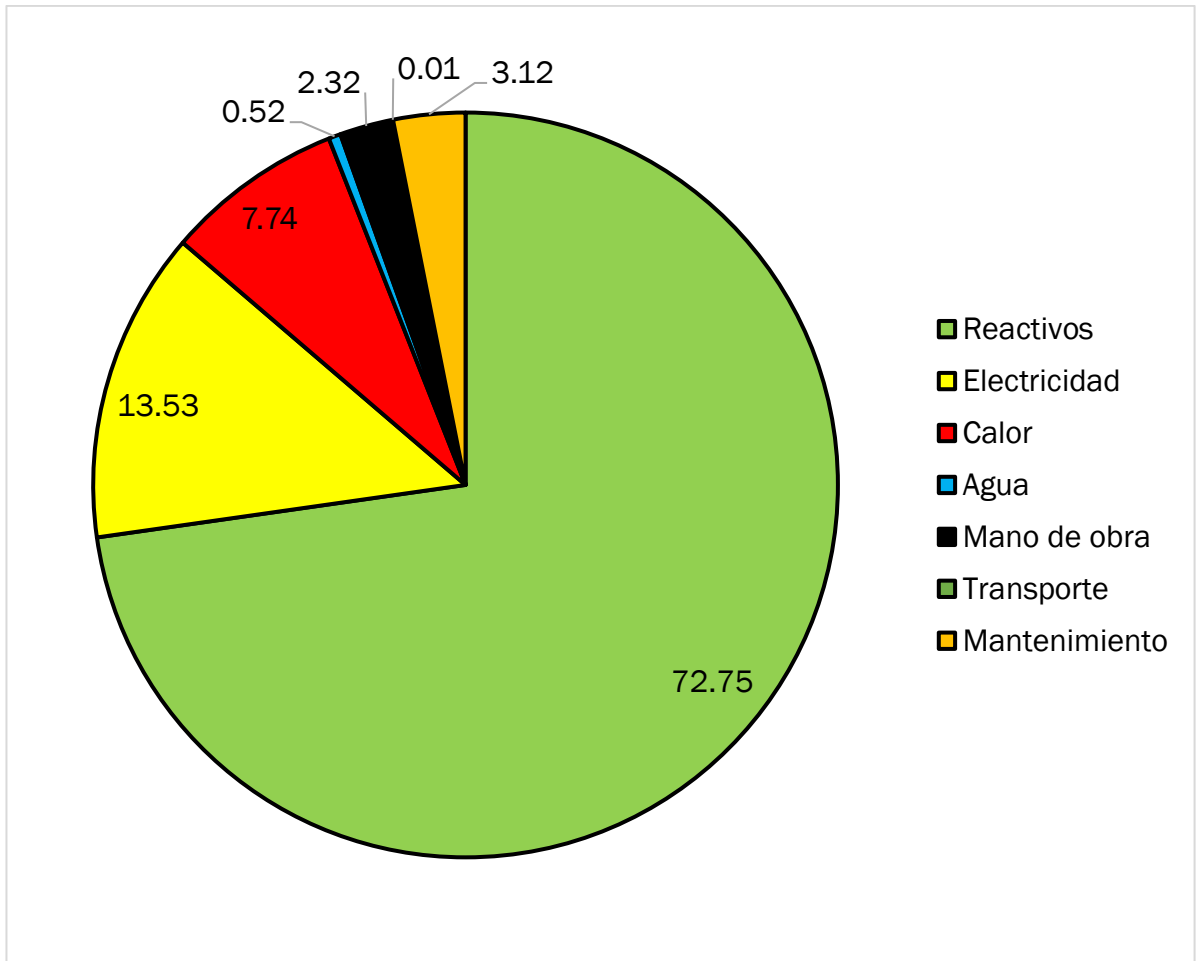


Ilustración 8. Costes de operación.

### 3.3.2. COSTES DE CAPITAL

Los costes de adquisición de los equipos se han calculado mediante la base de datos *Matches* o siguiendo los parámetros mencionados en la metodología.

A continuación, se han calculado los costes de instalación a partir del método de Lang, suponiendo que, para este proyecto, los costes de instalación tienen un valor del 4,1 del coste de adquisición. En la sexta columna, se incluye el coste de capital como la suma de los costes de adquisición e instalación. Por último, se han calculado los costes de mantenimiento como el 5% del coste de la adquisición del equipo, este concepto es un coste de operación y está resumido en el apartado 2.3.1.5. Los costes de los equipos utilizados en el proceso se recogen en la Tabla 22.

Tabla 22. Costes relativos a equipos.

Equipo	Parámetro	Valor	Coste (mil €)			
			Adquisición	Instalación	Capital	Mantenimiento
Reactor	Volumen (m <sup>3</sup> )	1,69·10 <sup>3</sup>	5.067,81		5.067,81	253,39
Centrífuga 1	Diámetro (m)	1,95	159,62	654,44	814,06	7,98
Tanque	Volumen (m <sup>3</sup> )	1,60	20,09	82,37	102,46	1,00
Centrífuga 2	Diámetro (m)	1,50	119,44	489,71	609,15	5,97
M. ultrafiltración 1	Área (m <sup>2</sup> )	144,23	28,85	118,27	147,11	1,44
Electrodiálisis	Área (m <sup>2</sup> )	48,08	7,69	31,54	39,23	0,38
Acidificación	Volumen (m <sup>3</sup> )	2,34	24,56	100,71	125,27	1,23
C. intercambio iónico	Área (m <sup>2</sup> )	4,63	0,93	3,80	4,73	0,05
Neutralización	Volumen (m <sup>3</sup> )	0,18	6,33	25,96	32,29	0,32
Secador rápido	Volumen (m <sup>3</sup> )	1,52	68,51	280,88	349,39	3,43
Extracción MeOH	Volumen (m <sup>3</sup> )	0,04	2,87	11,77	14,64	0,14
M. ultrafiltración 2	Área (m <sup>2</sup> )	2,01	0,40	1,65	2,05	0,02
Cristalizador	Volumen (m <sup>3</sup> )	0,04	30,64	125,63	156,27	1,53
Condensador	Área (m <sup>2</sup> )	7,88	16,29	66,79	83,08	0,81
Centrífuga 3	Diámetro (m)	0,14	8,95	36,68	45,63	0,45
Secador bandejas	Área secado (m <sup>2</sup> )	0,11	2,87	11,77	14,64	0,14
Total			5.565,85	2.041,96	7.607,81	278,15

El coste total de los equipos de proceso resumidos en la Tabla 22 asciende a 7,6 M€. Mientras que para el caso de bombas y compresores, los costes se recogen en la Tabla 23.

Tabla 23. Costes de bombas y compresores.

B/C	Medida	Valor	Coste (€)
B1	Área tub (m <sup>2</sup> )	1,11·10 <sup>-3</sup>	3.460,82
B2	Área tub (m <sup>2</sup> )	8,4·10 <sup>-5</sup>	1.603,79
B3	Área tub (m <sup>2</sup> )	1,55·10 <sup>-3</sup>	3.882,87
B4	Área tub (m <sup>2</sup> )	6,58·10 <sup>-4</sup>	2.954,36
B5	Área tub (m <sup>2</sup> )	6,68·10 <sup>-4</sup>	2.954,36
B6	Área tub (m <sup>2</sup> )	6,01·10 <sup>-4</sup>	2.869,95
B7	Área tub (m <sup>2</sup> )	5,41·10 <sup>-4</sup>	2.785,54
B8	Área tub (m <sup>2</sup> )	5,41·10 <sup>-7</sup>	337,64
B9	Área tub (m <sup>2</sup> )	5,41·10 <sup>-4</sup>	2.785,54
B10	Área tub (m <sup>2</sup> )	2,05·10 <sup>-5</sup>	1.012,92
B11	Área tub (m <sup>2</sup> )	2,05·10 <sup>-5</sup>	1.012,92
B12	Área tub (m <sup>2</sup> )	6,14·10 <sup>-5</sup>	1.434,97
B13	Área tub (m <sup>2</sup> )	4,20·10 <sup>-5</sup>	1.266,15
B14	Área tub (m <sup>2</sup> )	7,27·10 <sup>-7</sup>	422,05
B15	Área tub (m <sup>2</sup> )	4,25·10 <sup>-5</sup>	1.266,15
B16	Área tub (m <sup>2</sup> )	1,38·10 <sup>-7</sup>	253,23
B17	Área tub (m <sup>2</sup> )	1,01·10 <sup>-6</sup>	422,05
B18	Área tub (m <sup>2</sup> )	1,01·10 <sup>-6</sup>	422,05
B19	Área tub (m <sup>2</sup> )	8,37·10 <sup>-6</sup>	759,69
B20	Área tub (m <sup>2</sup> )	8,29·10 <sup>-6</sup>	759,69
B21	Área tub (m <sup>2</sup> )	6,3·10 <sup>-7</sup>	422,05
B22	Área tub (m <sup>2</sup> )	6,3·10 <sup>-7</sup>	422,05
C1	Flujo (m <sup>3</sup> /s)	0,028	506,46
C2	Flujo (m <sup>3</sup> /s)	0,333	2.447,89
C3	Flujo (m <sup>3</sup> /s)	9,130	253,23
C4	Flujo (m <sup>3</sup> /s)	2,185	8.525,43
C5	Flujo (m <sup>3</sup> /s)	0,002	84,41
Total			45.328,26

El gasto total de bombas es de 33.510€ mientras que para los compresores es de 11.817€.

Por lo tanto, los gastos de capital de este proceso tienen un valor de 7,65 M€. Este alto coste se debe, principalmente, al reactor de burbujeo. Este equipo supone el 66% de los costes en este concepto, la razón de este alto porcentaje está motivado a dos factores: un precio unitario del metro cúbico bastante alto en relación a los costes de los demás equipos (3.000€/m<sup>3</sup>) y un volumen también mayor al resto de equipos por el gran flujo a tratar ya que se encuentra aguas arriba del proceso.

### 3.4. ANÁLISIS ECONÓMICO

Una vez recogidos todos los gastos, tanto los operacionales como los de capital, se han calculado los parámetros del VAN y TIR, por medio de las Ecuaciones 22 y 23, y el valor del precio de equilibrio.

En este proceso, el valor del VAN alcanza los 29,54 M€ en los 20 años de vida que se ha dado a la planta, mientras que para el TIR se ha obtenido un valor del 37,84%. El precio al que habría que vender el producto final para no obtener beneficios ni pérdidas en el tiempo de vida del proceso es de 481,82 €/kg ectoína. Este precio se corresponde con el coste de producción del producto. Además, el precio de venta de la ectoína por otros métodos de producción se sitúa cerca de los 900 €/kg, lo que sugiere que los costes de producción mediante el proceso de bioconversión de biogás y posterior ordeño bacteriano son menores consiguiendo un beneficio mayor con un precio de venta idéntico al de otros procesos productivos.

El valor tan alto del VAN hace referencia a la rentabilidad del proceso productivo. Este valor indica que el beneficio que se ha obtenido es mayor comparándolo con haber invertido el capital en renta fija. En cambio, el TIR hace referencia al tipo de interés que habría que aplicar al proyecto para que el VAN de este fuera 0, debido a que este valor es mayor al interés fijado para el análisis realizado se puede concluir que el proyecto realizado en este trabajo es muy rentable.



Calculadas las variables nombradas en la Tabla 5, se ha realizado una representación gráfica de los flujos de caja, tanto actualizado como acumulado, a lo largo de los 20 años (Ilustración 9).

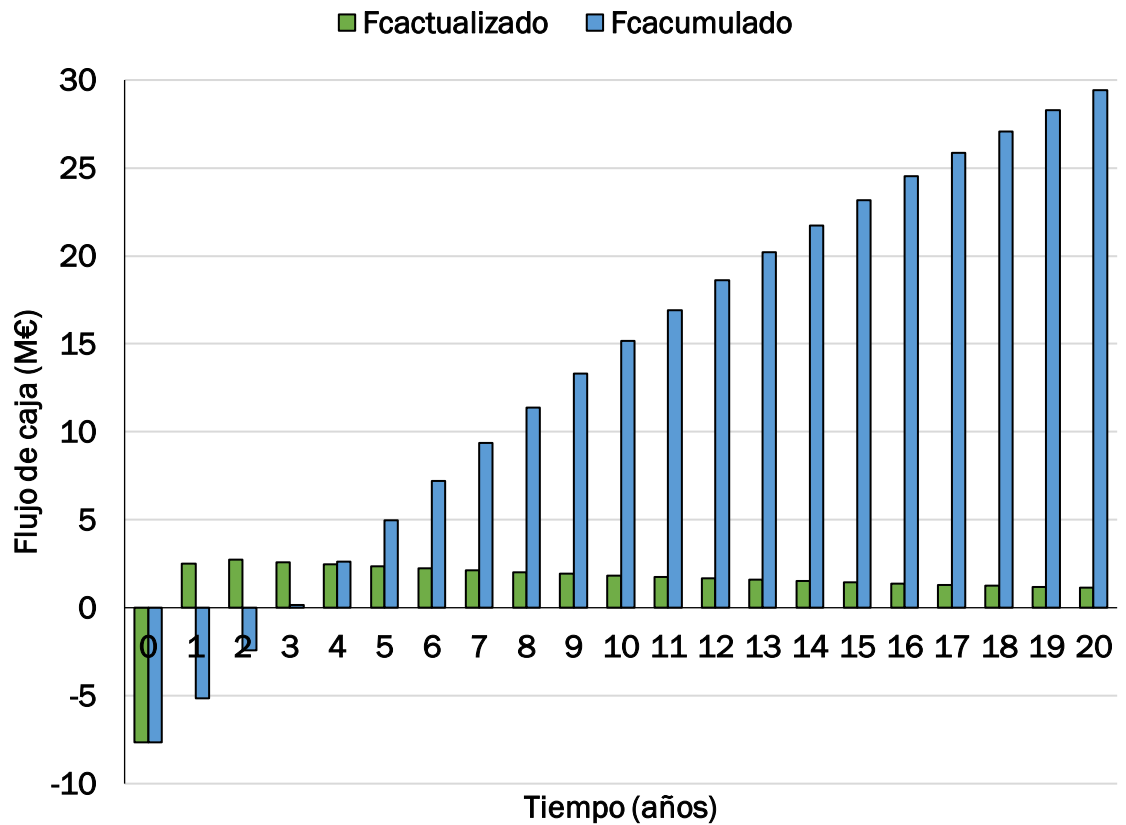


Ilustración 9. Análisis económico.

En este gráfico se puede observar como en el transcurso del segundo al tercer año el proyecto comienza a ser rentable económicamente. Este dato hace indicar que en el tercer año ya se habría recuperado la inversión inicial necesaria para empezar el proyecto. En comparación con otros proyectos del mismo ámbito, este valor es muy bueno ya que generalmente se consideran como aceptables inversiones con periodos de recuperación en torno al décimo año. Este dato es otra indicación de la gran rentabilidad de la producción de ectoína a partir de biogás por medio del proceso de ordeño bacteriano.

Mientras que el segundo año se obtiene el valor más alto para el flujo de caja acumulado, ya que en este no aparece ya el valor de capital circulante, y que, debido a los intereses, este valor irá disminuyendo progresivamente hasta el último año.

En la comparación realizada del uso del biogás para producir energía o para su transformación en ectoína, se ha obtenido una notable diferencia en los ingresos. La cantidad de energía obtenida, siguiendo la Ecuación 24, es de  $3,07 \cdot 10^6$  kWh/año con un precio de venta de 0,3356 €/kWh. Por lo tanto, comparando los ingresos anuales de los dos procesos en base al flujo volumétrico de biogás utilizado se obtienen unos valores de 14,89 €/Nm<sup>3</sup> para el caso de la ectoína y 1,17 €/Nm<sup>3</sup> para la producción de electricidad, lo que conlleva otro motivo de peso para la utilización del biogás en la producción de la ectoína.

Aunque la cantidad de ectoína obtenida sea significativamente menor a la electricidad producida desde un mismo flujo de biogás, la diferencia en los ingresos se debe al alto precio de venta de la ectoína debido a su alto valor añadido. La diferencia de ingresos anuales entre los dos procesos productivos son de 12 M€.

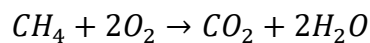
Todos los resultados obtenidos en el análisis económico confirman la rentabilidad del proceso de valorización de biogás por medio de bacterias metanótrofas. Además de la rentabilidad económica, en especial comparado con la producción energía, cabe destacar que este tipo de procesos ayuda a la descarbonización de la industria convencional.

Lo recogido en este trabajo destaca y demuestra que la utilización de biogás en bioprocesos de obtención de productos de alto valor añadido pueden suponer una ruta a explotar en el futuro en base a las investigaciones realizadas.

#### 4. SEGURIDAD

Para este tipo de proceso de producción de ectoína se ha tenido en cuenta la seguridad de los trabajadores a la hora de operar en el proceso. En especial, se ha tomado en consideración el límite de explosividad del metano.

Este concepto determina que no se pueden producir mezclas entre el metano y el aire, en un porcentaje de 5% y 95% respectivamente (19,95% de oxígeno). Para este proceso en particular se ha fijado además un porcentaje de seguridad, 5%, para evitar que en la entrada del reactor de burbujeo se produzcan este tipo de mezclas y puedan reaccionar dando como resultado una explosión (Ecuación 26).



Ecuación 26

En el desarrollo de esta reacción cabe destacar que se desprendería también una cantidad de energía (reacción exotérmica), debido a la presencia de metano (5,5-7 kWh/m<sup>3</sup>), que le otorga el buen uso como productor de energía.

Otra de las cosas a tener en cuenta es la temperatura de ignición del metano. Este valor marca la temperatura a la que una mezcla de metano, en este caso con oxígeno, producirá sin necesidad de aporte de energía la reacción descrita en la Ecuación 26, con un valor (537°C) bastante superior a la temperatura de operación del reactor.

Esta temperatura es lo suficientemente alta para que en el transcurso del proceso no se produzca una reacción indeseada pese al aporte de energía en el agitador del propio reactor, lo que podría reducir la temperatura de ignición al realizar un aporte de energía externo. Es decir, en el punto crítico de seguridad del proceso no existen causas reales que hagan creer que las mezclas metano oxígeno puedan tener una peligrosidad lo suficientemente alta como para tenerlas en cuenta aplicando medidas de seguridad preventivas, sobre todo una vez considerado el valor de concentración de metano del 5% en la mezcla gaseosa de entrada al reactor de burbujeo.



## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un análisis técnico-económico sobre la bioconversión del metano contenido en el biogás en ectoína, un soluto compatible de alto interés industrial. La exploración de nuevas rutas de valorización del biogás producido en plantas de digestión anaerobia se ha convertido en un asunto especialmente relevante, dada la decreciente rentabilidad de su uso como vector energético renovable, causada por la alta competitividad de energías renovables alternativas como la eólica o la solar. Como punto de partida se ha utilizado una corriente de 100 Nm<sup>3</sup>/h de biogás, introducida en un proceso de ordeño bacteriano seguido de un proceso de purificación diseñado con el objetivo de obtener una ectoína de alta pureza (99%). Este proceso reporta una producción de ectoína en estas condiciones de 20,06 ton/año, dando un rendimiento del proceso de 22,91 g ectoína/Nm<sup>3</sup> biogás. Esta producción se ha obtenido mediante un proceso que ha reportado unos costes de capital de 7,65 M€ relativos a los equipos necesarios y unos costes de operación de 8,90 M€/año para asegurar el buen comportamiento de la planta. Con estos costes, y con un precio de mercado de la ectoína rondando los 650 €/kg, se han obtenido unos valores en el análisis económico (VAN, TIR y precio de equilibrio) que muestran la buena viabilidad del proceso con resultados mucho mejores a la mayoría de procesos industriales, con valores para el TIR entre el 10-15% y una recuperación del capital invertido a partir del décimo año. Durante los 20 años de vida estimados para el proceso se llegan a obtener 29,54 M€, lo que justifica la rentabilidad económica mencionada para este proceso. La comparación realizada sobre los usos del biogás también apoya la buena rentabilidad de este proceso frente a la producción de energía, aparte de ayudar a la descarbonización de la industria convencional. Estos procesos consiguen unos beneficios por Nm<sup>3</sup> de biogás de 14,89€ para la producción de ectoína frente a los 1,17€ obtenidos para la producción de energía.

En base a los resultados mencionados en los apartados anteriores, se puede concluir que la utilización del biogás para la obtención de solutos compatibles con alto valor añadido supone una futura ruta a explotar con alta rentabilidad tanto técnica como económica y ambiental.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Pérez, J. L. Moltó, R. Lebrero, y R. Muñoz, «Ectoine production from biogas: A sensitivity analysis. Effect of local commodity prices, economy of scale, market trends and biotechnological limitations», *J Clean Prod*, vol. 369, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133440.
- [2] S. Grisales, R. Germán, y A. Ramírez<sup>2</sup>, «Análisis comparativo sobre las tecnologías de la digestión anaerobia húmeda y seca», 2017, Accedido: 28 de marzo de 2023. <https://bibliotecadigital.usb.edu.co/entities/publication/28d29dba-4f0b-4d64-bbe2-86d68280d1e9><https://bibliotecadigital.usb.edu.co/entities/publication/28d29dba-4f0b-4d64-bbe2-86d68280d1e9>
- [3] «Combustibles alternativos para su empleo de motores térmicos». <http://personales.upv.es/~jlpeidro/bio/bio.htm> (accedido 11 de marzo de 2023).
- [4] «Descubre el Upgrading. El paso entre el biogás y el biometano | Genia Bioenergy», <https://geniabioenergy.com/>, Accedido: 25 de marzo de 2023. <https://geniabioenergy.com/descubre-el-upgrading-el-paso-entre-el-biogas-y-el-biometano/>
- [5] «Biogás Idae». <https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/uso-termico/biogas> (accedido 26 de febrero de 2023).
- [6] «Hoja de ruta del biogás marco estratégico de energía y clima NextGenerationEU Gobierno de España», 2022.
- [7] R. Lora Grando, A. M. de Souza Antune, F. V. da Fonseca, A. Sánchez, R. Barrena, y X. Font, «Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80. Elsevier Ltd, pp. 44-53, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.079.

- [8] «Fases de la digestión anaeróbica - Biodigestores - plantas de biogas - generadores - energía». <https://www.aqualimpia.com/digestion-anaerobica/> (accedido 11 de marzo de 2023).
- [9] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, «Biomasa: Digestores anaerobios».
- [10] «Biorresiduos». <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/biorresiduos/> (accedido 22 de marzo de 2023).
- [11] I. A. Nges y J. Liu, «Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions», *Renew Energy*, vol. 35, n.º 10, pp. 2200-2206, oct. 2010, doi: 10.1016/j.renene.2010.02.022.
- [12] M. U. bin Khawer *et al.*, «Anaerobic digestion of sewage sludge for biogas & biohydrogen production: State-of-the-art trends and prospects», *Fuel*, vol. 329, dic. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125416.
- [13] *Renewable power generation cost in 2018*. 2019. [www.irena.org](http://www.irena.org)
- [14] S. Cantera, R. Lebrero, S. Rodríguez, P. A. García-Encina, y R. Muñoz, «Ectoine bio-milking in methanotrophs: A step further towards methane-based bio-refineries into high added-value products», *Chemical Engineering Journal*, vol. 328, pp. 44-48, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.07.027.
- [15] T. Sauer y E. A. Galinski, «Bacterial milking: A novel bioprocess for production of compatible solutes», *Biotechnol Bioeng*, vol. 57, n.º 3, pp. 306-313, feb. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-0290(19980205)57:3<306::AID-BIT7>3.0.CO;2-L.
- [16] S. Cantera, O. Frutos, J. C. López, y R. Lebrero, «Technologies for the Bio-conversion of GHGs into High Added Value



- Products: Current State and Future Prospects», *Green Energy and Technology*, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-54984-2\_17.
- [17] H. Jörg Kunte, G. Lentzen, y E. Galinske, «Industrial Production of the Cell Protectant Ectoine: Protection Mechanisms, Processes, and Products», 2014, doi: 10.2174/22115501113026660037.
- [18] L. Mengshuang, L. Hui, S. Meng, J. Mingyue, L. Lingling, y Z. Yanning, «Microbial\_production\_of\_ectoine\_and\_hydroxyectoine», *Microb Cell Fact*, 2021, doi: 10.1186/s12934-021-01567-6.
- [19] Y. Z. He, J. Gong, H. Y. Yu, Y. Tao, S. Zhang, y Z. Y. Dong, «High production of ectoine from aspartate and glycerol by use of whole-cell biocatalysis in recombinant *Escherichia coli*», *Microb Cell Fact*, vol. 14, n.º 1, abr. 2015, doi: 10.1186/s12934-015-0238-0.
- [20] R. Chen, L. Zhu, L. Lv, S. Yao, B. Li, y J. Qian, «Optimization of the extraction and purification of the compatible solute ectoine from *Halomonas elongate* in the laboratory experiment of a commercial production project», *World J Microbiol Biotechnol*, vol. 33, n.º 6, jun. 2017, doi: 10.1007/s11274-017-2281-y.
- [21] «Electrodiálisis (ED) y electrodiálisis reversible (EDR) | Condorchem Envitech». <https://condorchem.com/es/electrodesionizacion/> (accedido 22 de marzo de 2023).
- [22] J. M. Pastor *et al.*, «Ectoines in cell stress protection: Uses and biotechnological production», *Biotechnology Advanced*, 2010, doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.06.005.
- [23] S. Cantera, I. Sánchez-Andrea, R. Lebrero, P. A. García-Encina, A. J. M. Stams, y R. Muñoz, «Multi-production of high added market value metabolites from diluted methane emissions via methanotrophic extremophiles», *Bioresour*

- Technol*, vol. 267, pp. 401-407, nov. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.07.057.
- [24] «Proceso de Secado Spray - AKRIBIS». <https://www.akribis.info/web/proceso-de-secado-spray/> (accedido 26 de marzo de 2023).
- [25] S. Szepessy y P. Thorwid, «Low Energy Consumption of High-Speed Centrifuges 1 Disc-Stack Separation», *Chem. Eng. Technol*, vol. 41, n.º 12, p. 80, 2018, doi: 10.1002/ceat.201800292.
- [26] M. Turek, «Cost effective electro dialytic seawater desalination», *Desalination*, vol. 153, n.º 1-3, pp. 371-376, feb. 2003, doi: 10.1016/S0011-9164(02)01130-X.
- [27] «Propiedades termofísicas de sistemas fluidos». <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accedido 1 de abril de 2023).
- [28] «El alto precio del agua para uso industrial en Xixona ahuyenta a los inversores». <https://madeinjijona.com/el-alto-precio-del-agua-para-uso-industrial-en-xixona-ahuyenta-a-los-inversores/> (accedido 3 de abril de 2023).
- [29] V. Pérez, C. R. Mota, R. Muñoz, y R. Lebrero, «Polyhydroxyalkanoates (PHA) production from biogas in waste treatment facilities: Assessing the potential impacts on economy, environment and society», *Chemosphere*, vol. 255, p. 126929, sep. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126929.
- [30] «Tablas Salariales 2023 - Universidad de Valladolid - Servicio de Apoyo a la Investigación».
- [31] M. C. Eti, S. O. T. Ogaji, y S. D. Probert, «Reducing the cost of preventive maintenance (PM) through adopting a proactive reliability-focused culture», *Appl Energy*, vol. 83, n.º 11, pp. 1235-1248, nov. 2006, doi: 10.1016/J.APENERGY.2006.01.002.

- [32] «Matches' 275 Equipment Cost Estimates.»  
<https://www.matche.com/equipcost/Default.html> (accedido 3 de abril de 2023).
- [33] «Google Finance».  
<https://www.google.com/finance/quote/EUR-USD?sa=X&ved=2ahUKEwih5ZexpLP-AhVnTqQEHZo6DHUQmYOJegQIBhAd> (accedido 18 de abril de 2023).
- [34] I. Levett *et al.*, «Techno-economic assessment of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) production from methane - The case for thermophilic bioprocessing», *J Environ Chem Eng*, vol. 4, n.º 4, pp. 3724-3733, dic. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.07.033.