



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Análisis de los costes del proceso de reducción hidrotermal de dióxido de carbono con residuos de biomasa lignocelulósica como reductores.

Autor: D. Mario Martínez Aguilera

Tutor: D. Ángel Martín Martínez

Valladolid, Junio, 2024



Resumen

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los compuestos que más ha contribuido al efecto invernadero debido a la acción humana con la quema de combustibles, industria, ganadería y agricultura intensiva y el transporte.

En este trabajo se exponen diferentes opciones de revalorización del dióxido de carbono como son la utilización directa del mismo como disolvente, medio de almacenamiento de energía y valorización para obtener otros compuestos de gran valor añadido como metano, gas de síntesis, metanol, dimetiléter y ácido fórmico.

Este trabajo se centra en el ácido fórmico, ya que es un compuesto de gran valor añadido en la industria como conservante, aditivo, producto de limpieza, coagulante respetuoso con el medio ambiente, materia prima para la obtención de mercurio, oro y platino con la reducción de sus sales, esterificación de alcoholes y con un futuro prometedor con la obtención de hidrógeno verde y la utilización en las baterías y pilas combustibles.

Para la obtención del ácido fórmico existen diferentes opciones: el método BASF (más utilizado industrialmente), Kemira-Leonard, URSS y reacción hidrotermal de CO_2 .

En este trabajo se selecciona la obtención de ácido fórmico con la reacción hidrotermal de CO_2 , ya que se trata de una revalorización de un residuo como es el CO_2 que se encuentra en los gases de combustión. Además, en esta reacción se utiliza como agente reductor la glucosa, obtenida partir de biomasa lignocelulósica que es un recurso renovable y respetuoso con el medio ambiente, concretamente se utiliza paja de cebada, ya que se trata de un resto que no tiene muchas aplicaciones. Para la realización de esta planta primero se realiza una operación de captación del CO_2 (el volumen de emisiones se toma de la central térmica de biomasa de Briviesca, siendo 1.792.000 kg CO_2 /año) y conversión en bicarbonato sódico en un absorbedor mediante sosa cáustica. A continuación, se realiza una obtención de glucosa a partir de paja de cebada mediante agua en estado supercrítico. Tras la obtención de la glucosa y el bicarbonato sódico, se realiza una reacción en un reactor tubular para obtener ácido fórmico. Después, se realiza una operación de recuperación del bicarbonato sódico que no reacciona mediante un separador de membrana y finalmente, se realiza una concentración del ácido fórmico mediante una torre de destilación. Con este proceso se evitan 1.792.000 kg CO_2 /año a la atmósfera y a partir de ello se obtiene 3.746.098 kg ácido fórmico/año, lo que significa que se obtienen 2,1 kg ácido fórmico/ kg CO_2 y se consumen 18,6 kg biomasa/ kg CO_2 . Adicionalmente para la realización de este proyecto existe un consumo energético de 144.661 KJ/ kg CO_2 . Además, se realiza un balance económico teniendo en cuenta los costes de materias primas, coste eléctrico (bombas e intercambiadores de calor principalmente) y los ingresos de venta de productos y venta de bonos de carbono tras realizar este balance se estima un beneficio de 9.283.087 €/año en esta planta.

Palabras clave: CO_2 , ácido fórmico, biomasa lignocelulósica, reacción hidrotermal, costes.



Abstract

Carbon dioxide (CO₂) is one of the compounds that has contributed most to the greenhouse effect due to human action through the burning of fuels, industry, intensive livestock and agriculture, and transportation.

This work presents different options for the revalorization of carbon dioxide, such as its direct use as a solvent, energy storage medium and valorization to obtain other high value-added compounds such as methane, synthesis gas, methanol, dimethyl ether and formic acid.

This work focuses on formic acid, since it is a compound of great added value in industry as a preservative, additive, cleaning product, environmentally friendly coagulant, raw material for obtaining mercury, gold and platinum with the reduction of its salts, esterification of alcohols and with a promising future with the production of green hydrogen and its use in batteries and fuel cells.

There are different options for obtaining formic acid: the BASF method (most commonly used industrially), Kemira-Leonard, USSR and CO₂ hydrothermal reaction.

This work selects the formic acid production with the CO₂ hydrothermal reaction, since it is a revalorization of a residue such as CO₂ found in the combustion gases. Moreover, in this reaction glucose is used as a reducing agent, obtained from lignocellulosic biomass, which is a renewable and environmentally friendly resource, specifically barley straw is used, since it is a waste that does not have many applications. For the realization of this plant, first a CO₂ capture operation is carried out (these emissions are taken from the biomass thermal power plant of Briviesca, which are 1,792,000 kg CO₂/year) and conversion into sodium bicarbonate in an absorber by means of caustic soda. Next, glucose is obtained from barley straw using supercritical water. After obtaining glucose and sodium bicarbonate, a reaction is carried out in a tubular reactor to obtain formic acid. Afterwards, the unreacted sodium bicarbonate is recovered by means of a membrane filter and finally, the formic acid is concentrated by means of a distillation tower. This means that 1,792,000 kg CO₂/year are avoided in this process and 3,746,098 kg formic acid/year are obtained from it, which means that 2.1 kg formic acid/ kg CO₂ are obtained and 18.6 kg biomass/ kg CO₂ are consumed. Additionally, for the realization of this project there is an energy consumption of 144,661 KJ/ kg CO₂. In addition, an economic balance is made taking into account the costs of raw materials, electricity costs (pumps and heat exchangers mainly) and income from the sale of products and sale of carbon credits, after making this balance a profit of 9,283,087 €/year is estimated for this plant.

Keywords: CO₂, formic acid, lignocellulosic biomass, hydrothermal reaction, costs.



ÍNDICE

1. Introducción	5
2. Objetivos	7
3. Competencias.....	9
3.1. Competencias Básicas (CB)	9
3.2. Competencias Generales (CG)	9
3.3. Competencias Específicas (CE)	10
4. Base teórica.....	13
4.1. Captura y almacenaje de CO ₂ (CAC)	13
4.1.1. Tecnología de captura precombustión	14
4.1.2. Tecnología de captura durante la combustión	14
4.1.3. Tecnología de captura postcombustión.....	14
4.2. Valorización del CO ₂	15
4.2.1. Medio de almacenamiento de energía renovable	16
4.2.2. Materia prima para diversos productos químicos	18
4.2.3. Uso directo	26
5. Selección de alternativas y Bases de cálculo	29
5.1. Elección de la biomasa a tratar	29
5.2. Elección de corriente de dióxido de carbono (CO ₂)	29
6. Resultados.....	35
6.1. Balance de materia	39
6.1.1. Balance reactor de obtención ácido fórmico.....	39
6.1.2. Balance filtro de membranas	42
6.1.3. Balance torre de destilación.....	44
6.1.4. Balance absorbedor	45
6.1.5. Balance obtención glucosa.....	48
6.1.6. Balance global	49
6.2. Balance de energía	52
6.2.1. Balance de energía a los intercambiadores de calor	53
6.2.2. Balance de energía de las bombas y compresor.....	58
6.3. Balance económico.....	61
6.3.1. Coste de materias primas.....	61



6.3.2.	Coste de energía.....	63
6.3.3.	Venta de productos.....	65
6.3.4.	Bonos de carbono	66
6.3.5.	Balance económico total.....	66
7.	Trabajos futuros.....	67
8.	Conclusiones	69
9.	Bibliografía /Referencias.....	71

1. INTRODUCCIÓN

El efecto invernadero es un fenómeno natural y beneficioso para nosotros. Determinados gases presentes en la atmósfera retienen parte de la radiación térmica emitida por la superficie terrestre tras ser calentada por el sol, manteniendo la temperatura del planeta a un nivel adecuado para el desarrollo de la vida. La acción del hombre —a través de actividades como la industria, la agricultura y la ganadería intensiva o el transporte—, sin embargo, ha aumentado la presencia de estos gases en la atmósfera —principalmente, dióxido de carbono y metano a consecuencia de la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo o el gas—, haciendo que retengan más calor e incrementando la temperatura planetaria. Es lo que conocemos como el calentamiento global.

EFFECTO INVERNADERO

Numerosos gases que forman parte de la atmósfera absorben la radiación infrarroja de la Tierra, produciendo un aumento de la temperatura de la superficie de nuestro planeta y de la capa atmosférica que la rodea

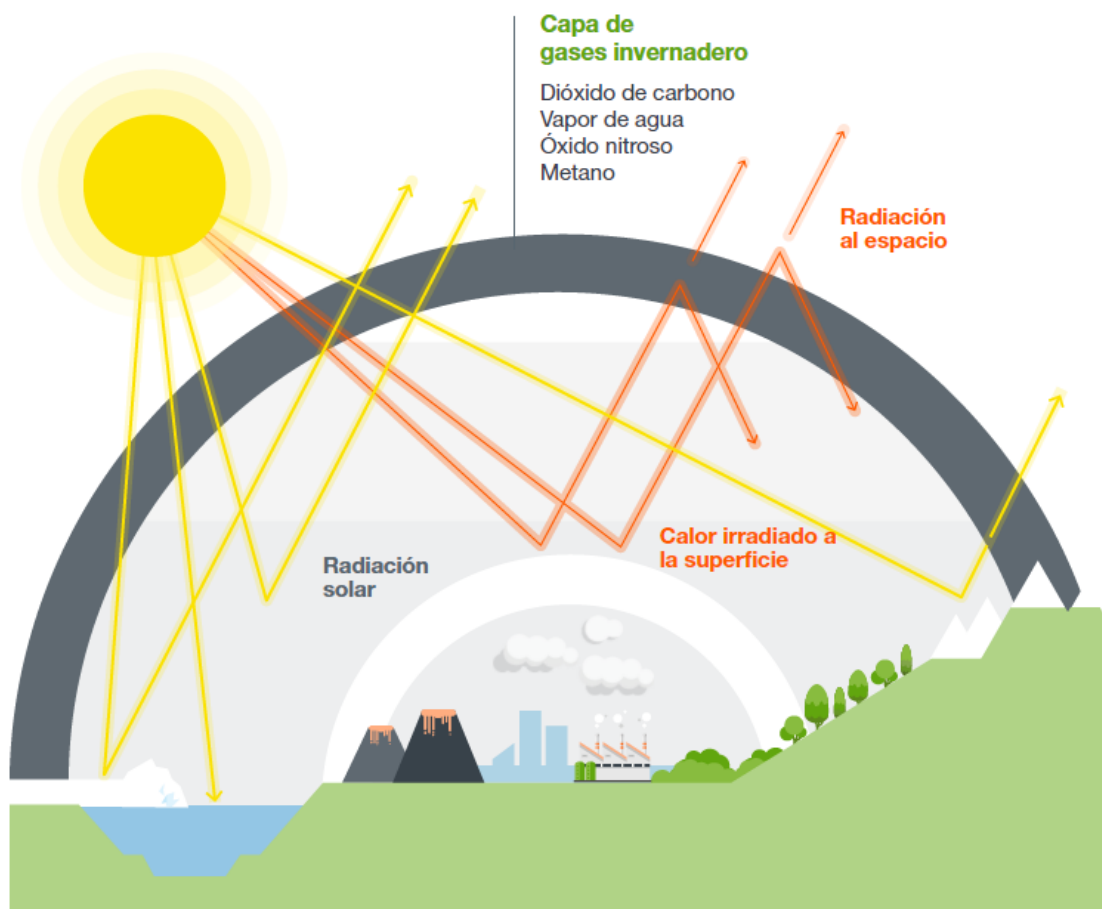


Figura 1: Efecto invernadero [1]

La acción del hombre está provocando un aumento de la temperatura global. Por esa razón, el efecto invernadero ha pasado de ser nuestro gran aliado a ser un riesgo para nuestra supervivencia. La inundación de ciudades costeras, la desertificación de zonas fértiles, el deshielo de masas glaciares y la proliferación de huracanes devastadores son solo algunas de sus principales consecuencias.[1]

Con el comienzo de la era industrial, las emisiones de diversos gases, en especial el dióxido de carbono, aumentaron enormemente y con ello se aceleró este efecto. Desde que se conoció la causa raíz del problema, se ha tratado de analizar, estudiar y solucionarlo incansablemente.[2]

A continuación, se muestra el incremento de las emisiones globales de CO₂.

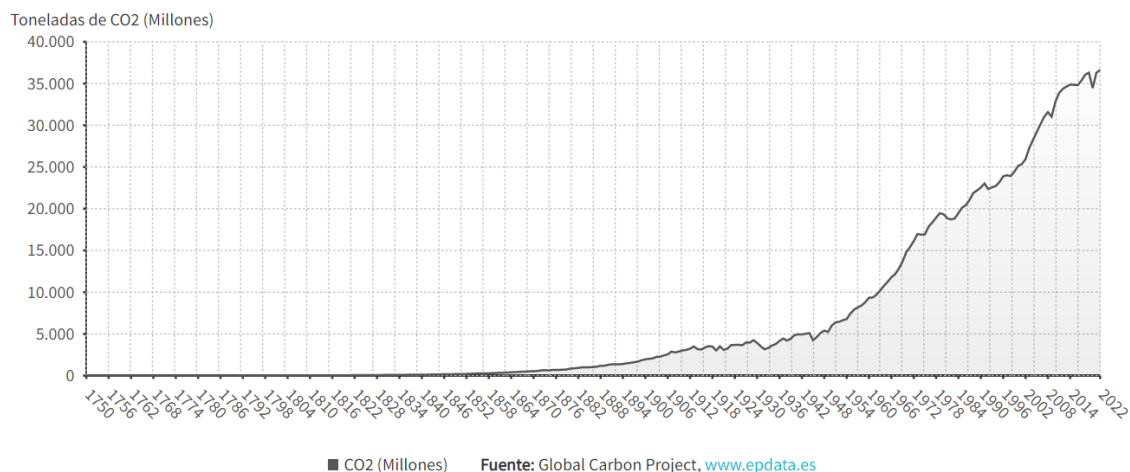


Figura 2: Evolución en las emisiones globales de CO₂ procedentes de combustibles fósiles. Fuente: Global Carbon Project, www.epdata.es

Estas consecuencias se han convertido en el centro de atención de la comunidad internacional, que ha abordado el problema en reuniones internacionales, como la conferencia de las naciones unidas sobre cambio climático - COP21 que tuvo lugar en París en diciembre de 2015. Alrededor de 190 países se reunieron para discutir sobre el Cambio Climático y cómo revertirlo, acordando limitar la concentración atmosférica de CO₂ para controlar el aumento de la temperatura 2 °C respecto a los niveles pre-industriales y de acuerdo a emprender reducciones en las emisiones. De estas reuniones, se sacaron principalmente los siguientes puntos:

1. Reducir las emisiones de CO₂, reduciendo el uso de combustibles fósiles.
2. Mejora de la eficacia de las industrias, emitiendo menos cantidades de CO₂.
3. Almacenar CO₂ bajo tierra y/o utilización de CO₂ [3]



2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es realizar el estudio de una planta industrial para obtener ácido fórmico como alternativa verde, a partir de la reducción hidrotermal del dióxido de carbono (CO_2) utilizando glucosa proveniente de la biomasa como agente reductor. Este trabajo consiste en los siguientes objetivos parciales:

- Se realizará un Diagrama de flujo de proceso detallando las etapas necesarias.
- Se realizará un Balance de materia y energía detallando las corrientes necesarias y sus propiedades características.
- Se realizará una integración energética para evitar introducir más energía de la estrictamente necesaria.
- Se realizará un Balance económico para determinar los costes de utilización de este proceso.





3. COMPETENCIAS

Con la realización de este Trabajo Fin de Master, se han desarrollado las siguientes competencias del Máster en Ingeniería Industrial:

3.1. Competencias Básicas (CB)

CB9 - Que los estudiantes sepan comunicar sus conclusiones y los conocimientos y razones últimas que las sustentan- a públicos especializados y no especializados de un modo claro y sin ambigüedades.

Esta competencia se ha desarrollado tras la implementación de un diagrama de flujo, balance de materia y económico se han desarrollado ideas técnicas, se han proyectado conclusiones claras y se ha demostrado todos los conocimientos adquiridos en el máster.

CB10 - Que los estudiantes posean las habilidades de aprendizaje que les permitan continuar estudiando de un modo que habrá de ser en gran medida autodirigido o autónomo.

Estas competencias se han desarrollado para la realización del proyecto, ya que es un tema del cual en un inicio solo tenía un conocimiento superficial. Pero a medida que he investigado más sobre el tema, tengo un conocimiento más profundo para poder determinar unas conclusiones mucho más eficientes.

3.2. Competencias Generales (CG)

(Extraídas de la ORDEN CIN 311/2009)

CG2 - Capacidad para proyectar, calcular y diseñar productos, procesos, instalaciones y plantas.

Esta competencia se ha desarrollado con la elección, definición de los procesos y el balance de materia de la planta.

CG6 - Capacidad para gestionar técnica y económicamente proyectos, instalaciones, plantas, empresas y centros tecnológicos.

Esta competencia se ha desarrollado con la realización de un balance económico de la planta.

CG8 - Capacidad para aplicar los conocimientos adquiridos y resolver problemas en entornos nuevos o poco conocidos dentro de contextos más amplios y multidisciplinares.

Esta competencia se ha desarrollado tras la implementación de un diagrama de flujo, balance de materia y económico se han desarrollado ideas técnicas, se han proyectado conclusiones claras y se ha demostrado todos los conocimientos adquiridos en el máster.



CG11 - Poseer las habilidades de aprendizaje que permitan continuar estudiando de un modo autodirigido o autónomo.

Estas competencias se han desarrollado para la realización del proyecto, ya que es un tema del cual en un inicio solo tenía un conocimiento superficial. Pero a medida que he investigado más sobre el tema, tengo un conocimiento más profundo para poder determinar unas conclusiones mucho más eficientes. Competencias Transversales (CTR)

Desde diferentes vías: empleadores, evaluadores externos como EURACE, se nos insiste en la necesidad de que nuestros egresados, además de conocimientos, dispongan de un conjunto de habilidades transversales.

CTR3 - Toma de decisiones y solución de problemas: localización del problema, identificar causas y alternativas de solución, selección y evaluación de la más idónea.

Esta competencia se ha desarrollado con la aplicación del método a utilizar y con la escala que se plantea la planta con la entrada de CO₂.

CTR4 - Pensamiento crítico: capacidad de analizar, sintetizar y extraer conclusiones de un artículo (ya sea de opinión o científico).

Esta competencia se ha desarrollado con la lectura de artículos científicos del tema y sintetizando las conclusiones principales de los mismos.

CTR5 - Creatividad: capacidad de innovación, iniciativa, fomento de ideas e inventiva.

Estas competencias se desarrollan a la hora de crear el flujo del proceso con todas sus etapas resolviendo los problemas que se han ido encontrando para obtener un proceso más eficiente y con más proyección de futuro.

3.3. Competencias Específicas (CE)

Características de la especificidad del Máster en Ingeniería Industrial.

- **Módulo de Tecnologías Industriales.**

El listado de competencias específicas desarrolladas en el Módulo de Tecnologías Industriales es el siguiente:

Competencias del Módulo de Tecnologías Industriales

CE4 Capacidad para el análisis y diseño de procesos químicos.



Esta competencia se lleva a cabo mediante el balance de materia realizado para el diseño de esta planta industrial para obtener todos los componentes que entran y salen del sistema y tener una visión global del sistema.

- **Módulo de Instalaciones, Plantas y Construcciones Complementarias.**

El listado de competencias específicas desarrolladas en el Módulo de Instalaciones, Plantas y Construcciones Complementarias es el siguiente:

Competencias del Módulo de Instalaciones, Plantas y Construcciones Complementarias

CE9 Capacidad para el diseño, construcción y explotación de plantas industriales.

Esta competencia se lleva a cabo mediante el balance de materia realizado para el diseño de esta planta industrial para obtener todos los componentes que entran y salen del sistema y tener una visión global del sistema.

- **Módulo de Gestión.**

El listado de competencias específicas desarrolladas en el Módulo de Gestión es el siguiente:

Competencias del Módulo de Gestión

CE19 Conocimientos de contabilidad financiera y de costes.

Esta competencia se lleva a cabo mediante el balance económico aplicado en este proyecto para determinar la viabilidad económica de esta planta.



4. BASE TEÓRICA

Este trabajo se centrará en el punto de tratamiento de las corrientes de dióxido de carbono, dentro de las cuáles existen las siguientes:

- Captura y almacenaje del CO₂ (CAC)

Tras capturar el CO₂ existen otras alternativas a parte de almacenarlo como pueden ser:

- Reducción biotecnológica de CO₂
- Calcificación como mecanismo reductor del CO₂
- Conversión química del CO₂ en otros componentes de interés

4.1. Captura y almacenaje de CO₂ (CAC)

La primera fase en la tecnología CAC es la captura del CO₂ procedente de los procesos de combustión de combustibles fósiles o como resultado de un proceso industrial.[4]

Existen diversas opciones tecnológicas para capturar el CO₂. En una de ellas, los combustibles fósiles se pueden quemar en la forma convencional y posteriormente se extrae el CO₂ mediante tecnologías de absorción (es la denominada captura en postcombustión). Asimismo, se puede capturar el CO₂ en precombustión mediante la generación de hidrógeno después del proceso de gasificación, pero antes de la combustión. Una tercera posibilidad es obtenerlo ya concentrado, utilizando oxígeno puro en lugar de aire en la combustión, con lo que el flujo de gas tiene una concentración de CO₂ superior al 95 por 100 (es el proceso denominado oxicomcombustión). [5]

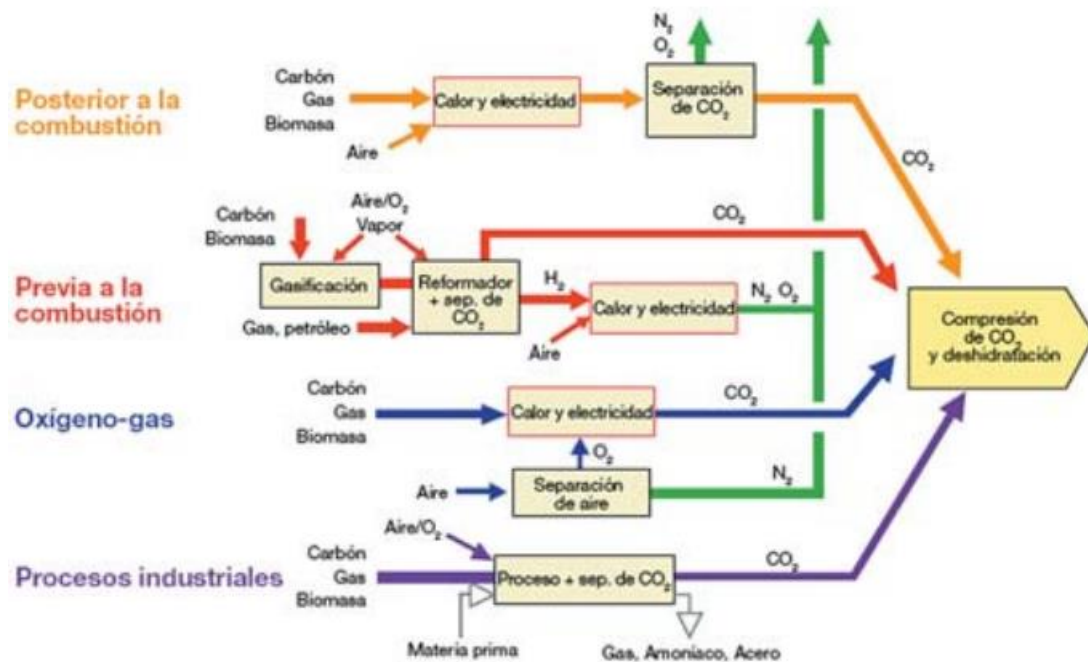


Figura 3: Visión general de los procesos y los sistemas de captura de CO₂. Fuente: IPCC 2005.



4.1.1. Tecnología de captura precombustión

La primera fase en este proceso (gasificación o reformado de gas) implica la conversión de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos en una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono.

Ambas tecnologías se encuentran dentro del Estado del Arte actual, a escala de refinería o industria química.

Una vez lograda la mezcla H_2/CO_2 , es posible aplicar procesos químicos o físicos de absorción de CO_2 , con el fin de separar el segundo de los gases.

4.1.2. Tecnología de captura durante la combustión

En este caso, el proceso de combustión se modifica con el fin de enriquecer en CO_2 el flujo de gases de combustión.

Oxicombustión: tecnología en la que el comburente tradicional (aire) se modifica con el fin de utilizar una mezcla enriquecida en oxígeno. De esta forma, el proceso de combustión produce un gas con alto contenido de CO_2 .

4.1.3. Tecnología de captura postcombustión

Se trata de un conjunto de tecnologías más maduras, consecuencia de la experiencia de separación aplicada a otros procesos industriales muy conocidos como, por ejemplo: gases, acero, amoníaco, etc. También en la industria del petróleo es un proceso habitual para purificación del gas o petróleo.

Un sistema implantado a nivel industrial es el de Absorción Química mediante aminas (MEA (monoetanolamina) o similares). Otras tecnologías menos desarrolladas son adsorción en sólidos (PSA (adsorción por oscilación de presión) o TSA (adsorción por variación de temperatura)) y membranas. También es posible la criogenización o destilación del CO_2 . [4]

Tras la captura, purificación y compresión del CO_2 , el siguiente paso para evitar su emisión a la atmósfera es el transporte hasta el lugar donde se almacenará de forma segura durante cientos e incluso miles de años, evitándose así que el dióxido de carbono retorne a la atmósfera. [6]

En función del tipo de almacenamiento y de la distancia entre éste y la planta donde se realiza la captura, el CO_2 se puede transportar por tubería (ceoductos) o por barco. [6]

Entre las distintas posibilidades de almacenamiento de CO_2 , los océanos representan el mayor sumidero potencial para el CO_2 antropogénico, pero todavía requiere mucho estudio de los procesos antes de que se pueda utilizar a escala comercial. Los almacenamientos más destacados son:

- Formaciones permeables profundas de agua salada
- Yacimientos de hidrocarburos (petróleo y gas) agotados o en vías de agotamiento
- Capas profundas o no explotables de carbón

La mejor opción de almacenamientos son los yacimientos de petróleo o gas, ya que son almacenes que han demostrado su eficacia y seguridad a lo largo de millones de años [5].



El principal obstáculo en la implantación de una tecnología de CAC es el sobrecoste que conlleva realizar cada una de las tres etapas. De todas ellas, la captura de CO₂ resulta la más costosa ya que aún la mayoría de las tecnologías de captura no son comerciales. Ello implica que es aquí donde se ha de hacer la mayor reducción de costes para abaratar al máximo el sobrecoste implícito del sistema de CAC.[6]

4.2. Valorización del CO₂

El CO₂ es inerte y sus transformaciones químicas son termodinámicamente muy desfavorables. Este componente es inerte debido a que es el estado más oxidado del carbono. En otras palabras, es una materia prima en su nivel energético más bajo. Lo que constituye un gran obstáculo para establecer procesos industriales para su conversión.

Para realizar cualquier transformación del CO₂ en otros productos de mayor utilidad es necesario:

- Un gran aporte de energía, casi todas las reacciones que tiene son endotérmicas
- Unas condiciones de reacción optimizadas
- Casi siempre catalizadores activos.[7]

Las tres vías principales para la utilización del CO₂ [8], [9] [10]son:

- 1) Medio de almacenamiento de energía renovable
- 2) Materia prima para diversos productos químicos como obtención de ácido fórmico mediante la reducción hidrotermal de CO₂.
- 3) Uso directo como disolvente, alimentos o en extracción de petróleo.

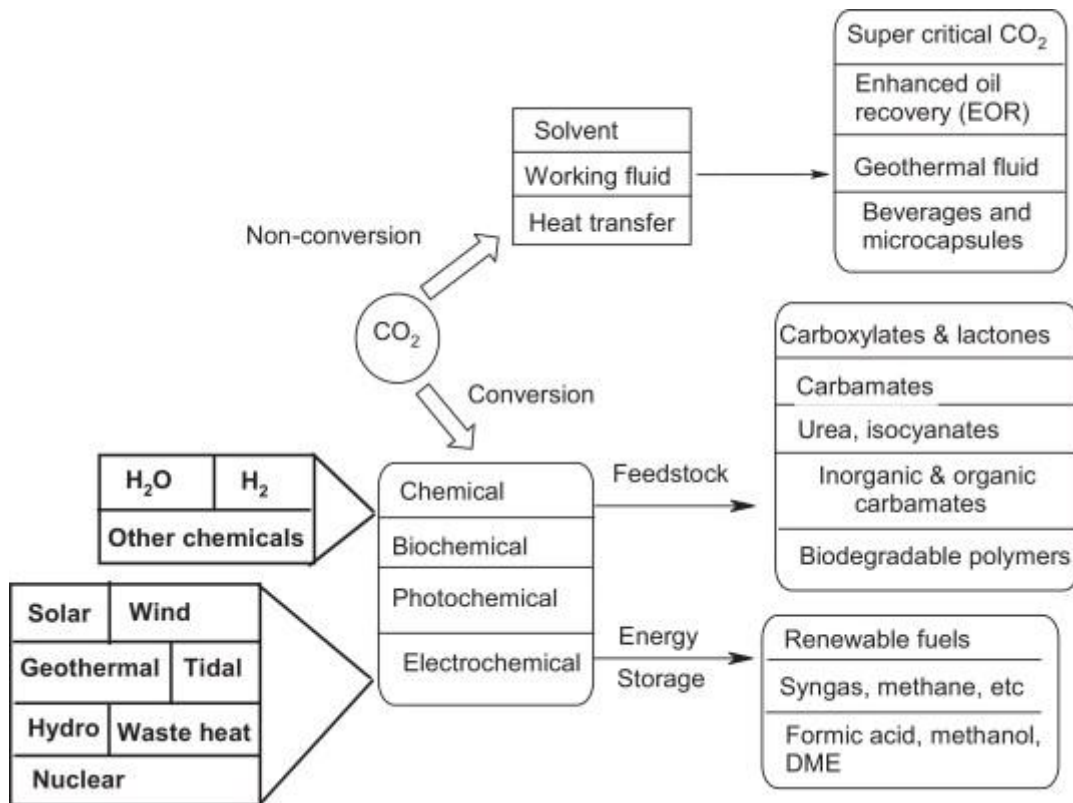


Figura 4: valorización del CO₂ [11]

4.2.1. Medio de almacenamiento de energía renovable

El uso de la energía renovable ha ido creciendo, pero algunas fuentes como la eólica y solar no tienen una producción de energía constante como otras fuentes, por ello es necesario tener soluciones de almacenamiento de esta energía. En la actualidad, la mayoría de centrales a gran escala utilizan baterías de iones de litio (perjudiciales para el medio ambiente y caras debido a la crisis de materiales existente) o convertir esta energía en energía hidroeléctrica de bombeo que no se encuentra disponible en todas las centrales ya que necesitan una gran infraestructura.

También existe otros métodos como el almacenamiento de energía en aire comprimido (CAES) que consiste en bombear aire a enormes cavernas subterráneas bajo presión. La energía almacenada en períodos de baja demanda se utiliza en intervalos de alta demanda. El sistema funciona mediante el almacenamiento de la energía en forma de aire comprimido en tanques o cavidades subterráneas y posteriormente este airea es liberado como fuente de energía cuando sea necesario.[12]

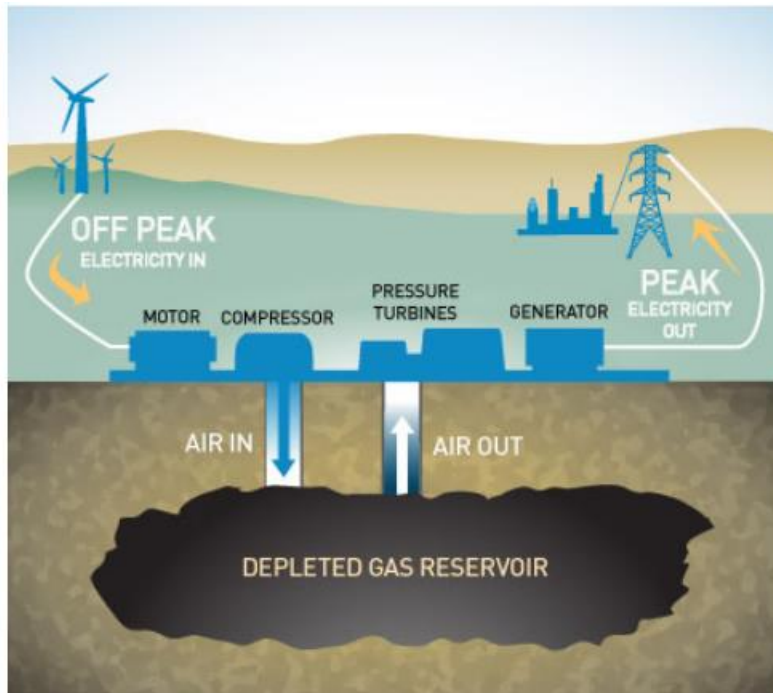


Figura 5: Sistema de almacenamiento de energía mediante aire comprimido (CAES)[13]

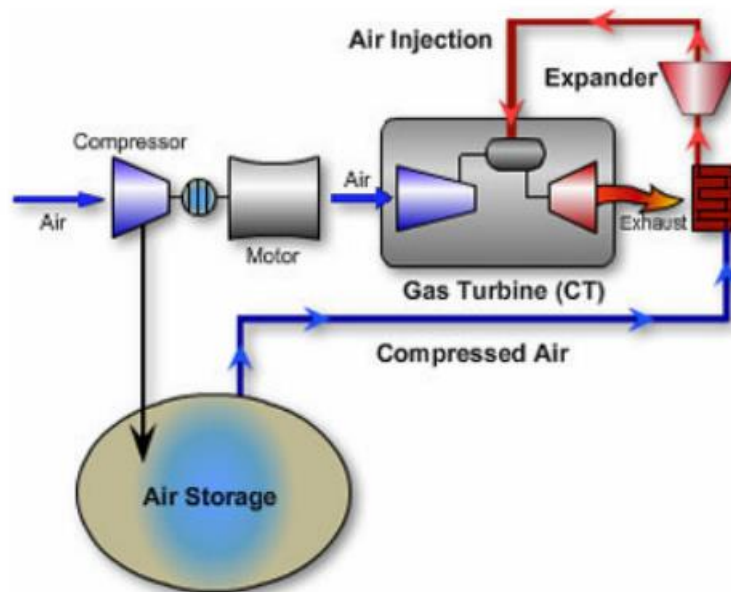


Figura 6: Flujo en el sistema CAES para el funcionamiento de la turbina de electricidad. [13]

Una de las principales desventajas de este método es que se requiere gran cantidad de volumen para almacenar el aire comprimido. Por ello, en la actualidad se están proponiendo este mismo mecanismo de almacenamiento de energía, pero con dióxido de carbono en vez de aire, ya el almacenamiento de dióxido de carbono puede hacerse ocupando menos espacio que el aire comprimido y sin necesidad de encontrar una caverna o realizar obras subterráneas.[14]

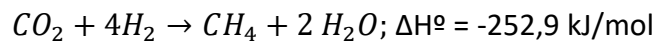
El CO₂ cuando se comprime a presiones suficientemente altas y a temperatura ambiente, se convierte en líquido, algo que no ocurre con el aire a menos que se enfríe a temperaturas muy bajas. El CO₂ líquido se puede almacenar en depósitos de acero más pequeños, lo cual es la principal ventaja respecto al aire comprimido. Se trata de un ciclo cerrado que no emite CO₂ a la atmósfera, su eficacia de ida y vuelta se encuentra en torno al 80% y puede tener una capacidad de 200 MWh.[12]

4.2.2. Materia prima para diversos productos químicos

El CO₂ puede convertirse mediante procesos químicos y electroquímicos en otros productos químicos como gas de síntesis, ácido fórmico, metano, etileno, metanol y dimetiléter (DME)[15]

- Metanización del dióxido de carbono

Para obtener metano (CH₄) a partir de dióxido de carbono, se realiza la reacción de hidrogenación catalítica también llamada reacción de Sabatier, que es un importante proceso catalítico.



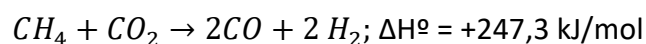
La metanización del CO₂ tiene una gran serie de aplicaciones como obtener gas de síntesis y gas natural que principalmente está compuesto de metano

- Gas de síntesis

Obtención de gas de síntesis (monóxido de carbono + hidrógeno) a partir de metano y agua que se obtienen de la reacción anterior.



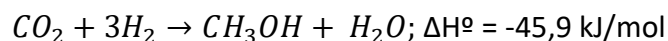
O partir de la siguiente reacción



Este gas de síntesis se puede utilizar para obtener hidrógeno, metanol, amoníaco y otros componentes.

- Síntesis de metanol

A partir de una hidrogenación catalítica del dióxido de carbono con sulfuro de molibdeno (Mo₆S₈) se obtiene metanol.

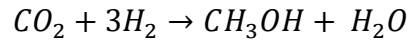


El metanol se trata de un disolvente muy utilizado en la industria y a partir de metanol se pueden obtener combustibles y es un componente muy utilizado en la industria química.

- Síntesis de dimetiléter

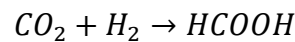
Esta síntesis se realiza a partir de dos etapas, primero la síntesis de metanol con un catalizador metálico y posteriormente una deshidratación del metanol con un catalizador ácido. Estas dos reacciones también se pueden realizar en un solo paso

con un catalizador bifuncional como son CuO-ZnO (para la formación del metanol) y zeolitas (para la deshidratación del metanol).



Este compuesto es un sustitutivo potencial del diésel debido a sus mejores propiedades de combustión (alto índice de cetanos, bajas emisiones de NOx, etc)

- Síntesis de ácido fórmico



El formiato (HCOO⁻) se genera con la adición de una base inorgánica que posteriormente necesita un ácido fuerte para convertirse en ácido fórmico.[11]

4.2.2.1. Obtención de ácido fórmico mediante la reducción hidrotermal del CO₂

4.2.2.1.1. Composición del ácido fórmico

El ácido fórmico es el ácido orgánico más simple que existe, ya que solo tiene un átomo de carbono, y tiene la siguiente fórmula molecular: HCOOH. Se trata de un ácido carboxílico incoloro, altamente corrosivo, tóxico, inflamable y tiene un olor penetrante. Como todos los ácidos carboxílicos es miscible en agua y en otros disolventes polares, pero no en hidrocarburos.[16]

Las propiedades del ácido fórmico son:

Propiedad	Valor
Estado en condiciones ambiente	Líquido
Peso molecular	46,03 g/mol
Densidad relativa (agua =1)	1,22 g/cm ³
Punto de ebullición	101 °C
Punto de fusión	8,3 °C
Temperatura de autoignición	520 °C
Temperatura crítica	307 °C
Presión crítica	72,9 atm
Presión de vapor	42hPa a 20°C
Entalpía de formación estándar	-90,49 kcal/mol
pH	2,2 a (2,2 g/L y 20°C)
Viscosidad	1,8 mPa s a 20°C

Tabla 1: Propiedades del ácido fórmico [17]

El ácido fórmico se puede encontrar en la naturaleza tanto en los insectos como son las hormigas y las abejas, o incluso en plantas como son las ortigas.

Este ácido se puede obtener a partir de forma industrial, a partir de 3 procesos:

- Método BASF (hidrólisis de formiato de metilo)
- Método Kemira-Leonard
- URSS

Nos centraremos en el método BASF (el más utilizado), el cual tiene dos reacciones principalmente

1º Fase: Carbonilación de metanol con monóxido de carbono en presencia del catalizador metóxido de sodio. Durante esta reacción solo el 30% del metanol que entra reacciona. Como se trata de una reacción de equilibrio, tras el reactor hay que separar los componentes de los reactivos del formiato de metilo mediante destilación. Estos reactivos se vuelven a recircular al primer reactor.



2º Fase: Hidrólisis del formiato de metilo

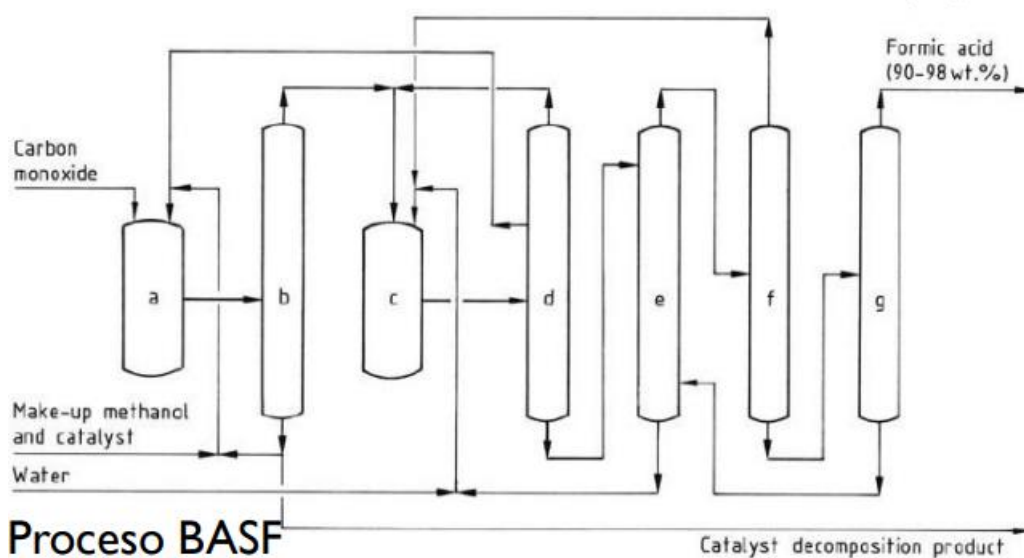
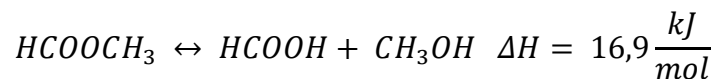


Figura 7: Diagrama de flujo del método BASF [18]

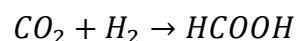
El monóxido de carbono y metanol, en presencia del catalizador de metóxido de sodio, reaccionan en el reactor (a). En la columna (b) se destila el formiato de metilo del metanol que no ha reaccionado, este metanol se recircula al reactor (a). A continuación, se hidroliza el formiato de metilo con exceso de agua en el reactor (c) para dar ácido fórmico libre. En (e) se extrae el ácido fórmico con una amida secundaria, que se separa del ácido en las columnas de rectificación (f) y (g). [19][18]

El ácido fórmico es un producto de gran valor añadido desde el punto de vista industrial, por la gran cantidad de aplicaciones que tiene:

- 1) A bajas concentraciones, se utiliza como conservante de alimentos debido a su carácter fungicida y bactericida. También, se utiliza para el ensilado de piensos, para favorecer la fermentación del ácido láctico.
- 2) Se utiliza en la industria del cuero para desgrasar el pelo del cuero, broncear y teñir.
- 3) Aditivo de pinturas
- 4) Para productos de limpieza (como para limpiar aceros debido a su carácter ácido)
- 5) Coagulante respetuoso con el medio ambiente
- 6) Además, es materia prima para la obtención de muchos otros compuestos:
 - a. Esterificación de alcoholes.
 - b. Como fuente de CO
 - c. Como fuente de CO₂
 - d. Reducción de plata
 - e. Obtención de mercurio, oro y platino por reducción de sus sales.
- 7) También tiene un futuro prometedor con las siguientes aplicaciones:
 - a. Utilización en las baterías y pilas combustibles como portador líquido de hidrógeno (Liquid Organic Hydrogen Carrier, LOHC)
 - b. Obtención de hidrógeno verde [19][20][18]

4.2.2.1.2. Reacción hidrotermal de CO₂ para obtener ácido fórmico

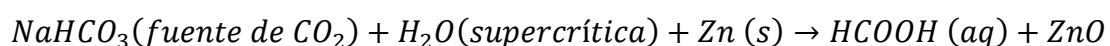
De todo lo visto anteriormente, la revalorización de CO₂ para la obtención de ácido fórmico mediante la hidrogenación del CO₂ es el proceso que se va a estudiar en este trabajo.



Pero la obtención de hidrógeno en estado gaseoso es tiene unos costes muy elevados debido a la producción, transporte y almacenamiento del mismo. Además, hay que añadir que el hidrógeno en estado gaseoso debido a su baja masa molecular ocupa mucho volumen y es muy explosivo. Por ello, existe otra técnica de obtención de ácido fórmico que ha tomado mucha importancia: reacción hidrotermal de CO₂.

Para la reacción hidrotermal de CO₂, se necesita agua en estado supercrítico (es decir, a elevadas temperaturas y presiones). Con el agua en estado supercrítico se logra la reducción de CO₂ ya que el agua actúa como medio de reacción y como fuente de hidrógeno. Para la reacción, es necesario capturar este CO₂ en forma de NaHCO₃ como fuente de CO₂ y favoreciendo la producción de ácido fórmico debido a que es un medio básico.

Para conseguir esta reacción también es necesario añadir un componente reductor, que pueden ser metales cero-covalentes como son Zn, Al, Mn y Fe (sector ampliamente estudiado)



El principal problema de esta reacción, es que los metales cero-covalentes tienen un coste elevado. Por ello, en la búsqueda de un agente reductor alternativo más económico se encuentra la biomasa, concretamente la glucosa obtenida de la biomasa, ya que se trata de un recurso barato, con gran disposición, renovable e incluso a veces considerado un residuo.

El mecanismo de la reacción hidrotermal de glucosa con bicarbonato sódico:

- Conversión de la glucosa con agua en estado supercrítico (negro)
- Reacción del CO₂ con la glucosa y sus derivados (verde)

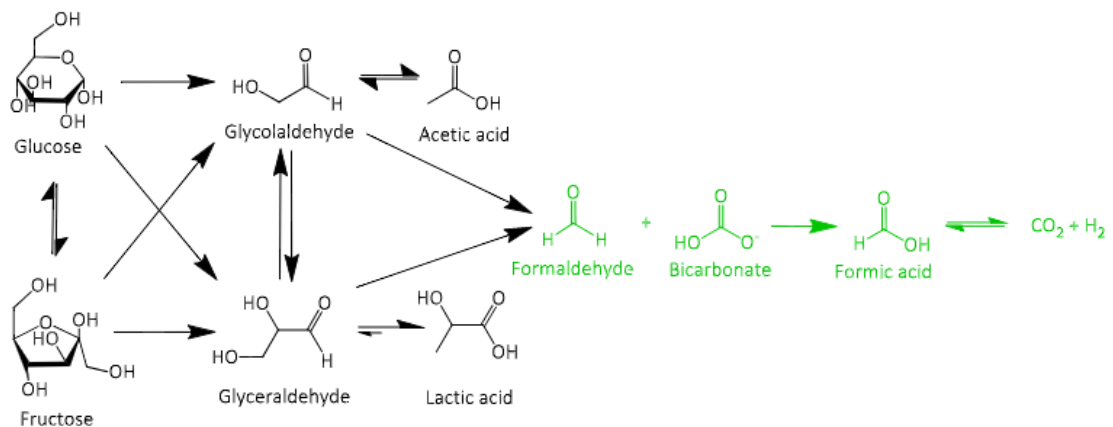


Figura 8: Mecanismo de reacción hidrotermal de glucosa con bicarbonato sódico.[21]

Se observan dos vías diferentes de obtención de ácido fórmico:

- A tiempos de reacción cortos, el ácido fórmico detectado se obtiene por la degradación de glucosa
- A tiempos de reacción largos, el ácido fórmico se obtiene de la reducción del NaHCO₃ en condiciones hidrotermales, alcanzado los rendimientos máximos.[21]

Componentes necesarios para realizar la reacción hidrotermal son:

4.2.2.1.3. Glucosa

Según la Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, se define biomasa como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (origen vegetal y animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biológica degradable de los residuos industriales y municipales. Por tanto, los recursos biomásicos provendrán de fuentes muy diversas y heterogéneas. [22]

En este caso nos centraremos en la biomasa que tiene una composición lignocelulósica para obtener glucosa. Este tipo de biomasa está compuesta principalmente por: Celulosa, Hemicelulosa y Lignina. Los porcentajes en los que se encuentran varían en función del origen de la biomasa.

La celulosa está compuesta principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno en forma de una cadena lineal con repeticiones de celobiosa. Este biopolímero está formado de 100 a 14000 Costes de reducción hidrotermal de CO₂ con residuos de biomasa lignocelulósica como reductores. Página 22 de 74

unidades de glucosa unidas por enlaces glucosídicos β -1,4. El monómero principal es la glucosa.[23]

La celulosa presenta aproximadamente el 40 - 50% del peso en seco de la biomasa vegetal para maderas y del 25-40% del peso en seco de la biomasa vegetal en materiales agrícolas. [24]

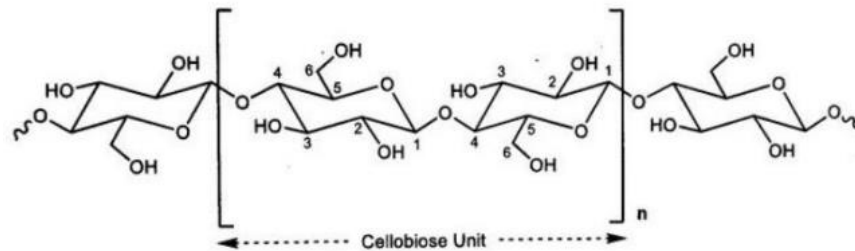


Figura 9: Estructura de la cadena parcial de celulosa. [23]

La hemicelulosa es un grupo de heteropolisacáridos constituidos por cadenas cortas y ramificadas de azúcares, entre los que destacan pentosas generalmente xilosa y arabinosa, y hexosas como galactosa, glucosa y manosa, así como ácidos urónicos y desoxihexosas.

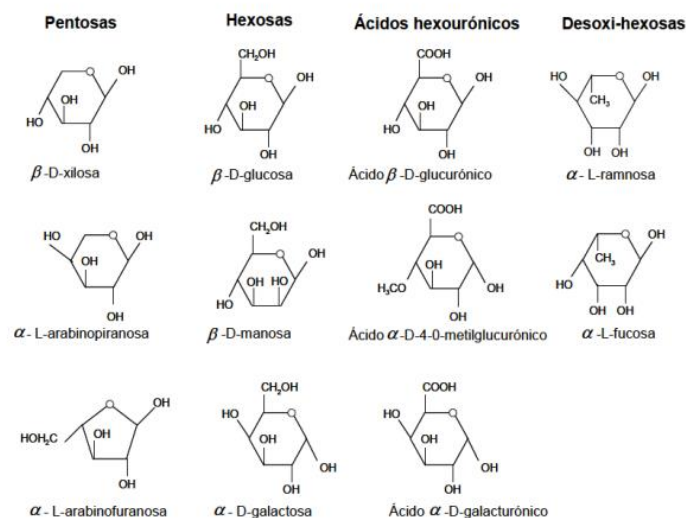


Figura 10: Estructura química de las unidades estructurales de las hemicelulosas [24]

La hemicelulosa representa el 10-45% del peso en seco de la biomasa vegetal.

La lignina se trata de un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización de unidades de fenilpropano que implica la formación de diferentes tipos de enlaces que se alternan de manera desordenada. La lignina está formada por monómeros de alcoholes cinamílicos: p-Cumarílico, Sinapílico y Coniferílico. La lignina representa un 10-25% del peso seco en la biomasa vegetal.

Como el objetivo principal es la obtención de glucosa, para este proceso es necesario una fuente con gran cantidad de celulosa.[24]

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

Tabla 2: Composición de materiales lignocelulósicos [25]

Según el estudio “High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors” se ha desarrollado un nuevo reactor para la hidrólisis selectiva de la celulosa. En este estudio, la selectividad de la glucosa obtenida a partir de la celulosa se mejoró utilizando reacciones ultrarrápidas en las que se combinó un medio selectivo con un control eficaz del tiempo de residencia. Se obtuvo una producción selectiva de glucosa, fructosa y celobiosa (50%) o monosacáridos-oligosacáridos totales (>96%) a partir de la celulosa en un tiempo de reacción de 0,03 s.[26]

4.2.2.1.4. Agua supercrítica

Las sustancias en estado supercrítico no se comportan como gas ni como líquido, sino que coexiste en un punto intermedio entre las dos fases. Esta fase se llama fluido supercrítico, en esta fase tiene propiedades tanto de líquido como de gas. Como se puede ver en la imagen siguiente para llegar a esta fase hay que obtener los valores de presión crítica y temperatura crítica, los cuáles son diferentes para cada sustancia.

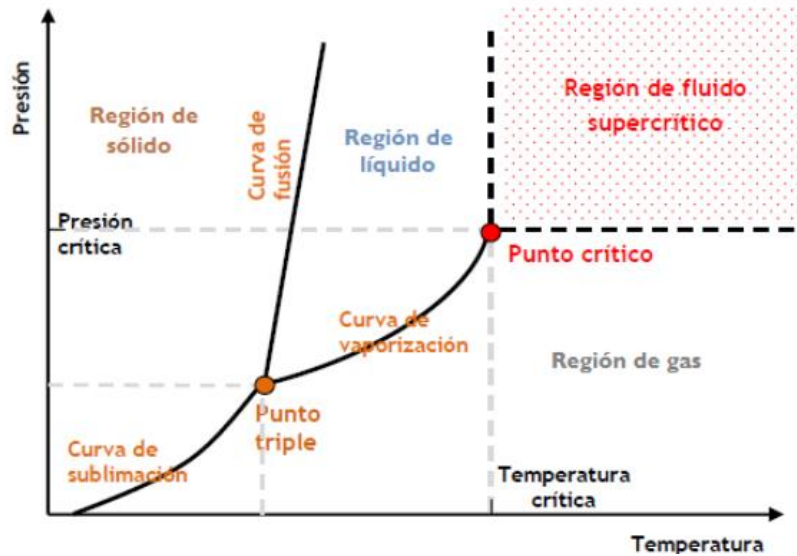


Figura 11: Estados de la materia [27]

Este punto se alcanza en el caso del agua cuando se llega al punto crítico que son 647,3 K y 218,3 atm. Cuando se llega a este punto crítico sus propiedades cambian drásticamente:

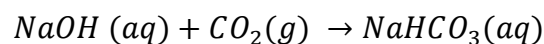
- Poder disolvente
- Polaridad
- Constante dieléctrica
- Viscosidad
- Densidad

Dentro de todas estas propiedades que varían las que más interesan en este trabajo es la capacidad de disolvente ya que con el agua supercrítica se consiguen rendimientos más altos y con menor tiempo de residencia para obtener glucosa de la biomasa que con la obtención tradicional de hidrólisis ácida. Además, se trata de un disolvente respetuoso con el medio ambiente y el cual se puede separar fácilmente bajando la temperatura y presión del fluido.[25][28][27]

4.2.2.1.5. Dióxido de carbono capturado en forma de bicarbonato sódico

Una de las opciones de capturar el dióxido de carbono gaseoso es mediante el método de absorción con una corriente líquida de hidróxido de sodio.

La absorción es una operación unitaria de transferencia de materia que consiste en poner un gas en contacto con un líquido para que el líquido disuelva ciertos componentes que se encuentran en la corriente gaseosa. En este caso la absorción es química ya que el dióxido de carbono reacciona con el hidróxido de sodio (si no, sería física)[29]



Para la absorción de dióxido de carbono, será necesaria una columna de absorción. En esta columna existen 4 corrientes:

1. Entrada de la corriente gaseosa con dióxido de carbono.
2. Entrada del hidróxido de sodio en estado líquido
3. Salida de la corriente gaseosa sin dióxido de carbono
4. Salida de la corriente líquida de hidróxido de sodio que ha reaccionado con el dióxido de carbono, convirtiéndose en bicarbonato de sodio.

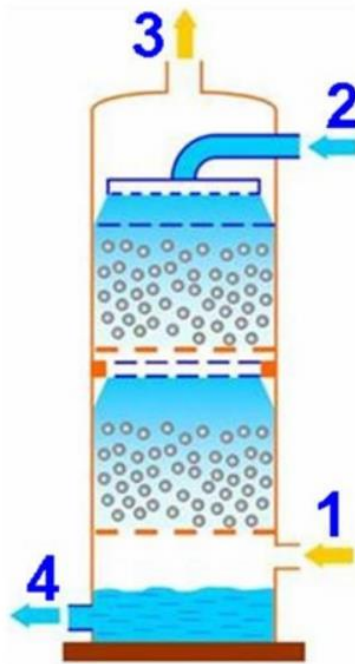


Figura 12: Torre de absorción de gases en contracorriente [30]

4.2.3. Uso directo

Los fluidos supercríticos son sustancias que se encuentran a una temperatura y presión por encima de su punto crítico, lugar donde las densidades de las fases líquida y vapor son iguales, además marca el límite entre las zonas de burbuja y rocío. [31]

Los fluidos supercríticos tienen la propiedad de ser buenos disolventes debido a que su capacidad para disolver sustancias es de forma similar a los disolventes orgánicos y a que su viscosidad y coeficiente de difusión son próximos a los de los gases.

El fluido supercrítico más utilizado es el dióxido de carbono (CO_2) por su presión crítica ($P_c = 74$ bares) y su baja temperatura crítica ($T_c = 31^\circ\text{C}$).

Se trata de un disolvente "verde" ya que es fácil de obtener de la atmósfera, es inerte, se emplea en alimentos y bebidas.

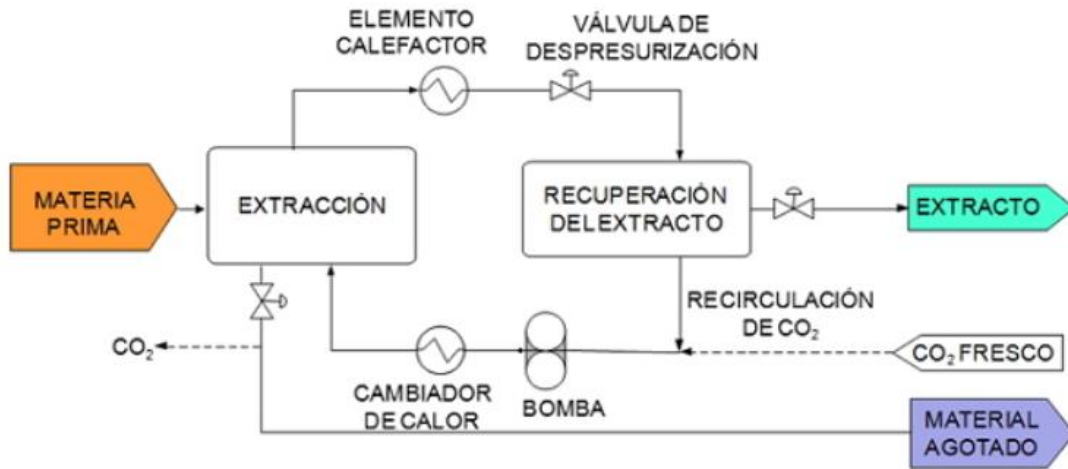


Figura 13: Esquema de un proceso de extracción con CO₂ supercrítico con recuperación del extracto por reducción en la presión.[32]



5. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS Y BASES DE CÁLCULO

5.1. Elección de la biomasa a tratar

Según la tabla 2: “composición de materiales lignocelulósicos”, se escoge la paja de cebada ya que es un cultivo muy extendido en España en el cual se obtienen gran cantidad de biomasa tras obtener el grano de cebada, tiene gran cantidad de celulosa 40 – 44%, tiene solo un 20-22% de lignina y además no requiere grandes pretratamientos como la biomasa proveniente de árboles en las cuáles habría que descortezar. En este trabajo se considera que la paja de cebada tiene un 44% de celulosa, 30% de hemicelulosa y 21% de lignina, el resto se trata de agua o productos inorgánicos.

5.2. Elección de corriente de dióxido de carbono (CO₂)

El primer paso para realizar un balance de materia es seleccionar la corriente de CO₂ que se va a capturar. Por tanto, se realiza un estudio con centrales térmicas de carbón, de ciclo combinado y de biomasa de diferentes zonas de la geografía española. Estos datos son obtenidos del IDAE.

Centrales térmicas	Emisiones CO ₂ (kg/año)
District heating Uva en 2018	25005,18
Central térmica de Biomasa en Brivesca	1792000
Central de ciclo combinado As pontes 2019	735000000
Central de ciclo combinado As pontes 2020	49500000
Central de ciclo combinado de la planta del Vent 2019	785449000
Central de ciclo combinado de la planta del Vent 2020	119635000
Central térmica de ciclo combinado (San Adrián Besos) 2019	741455200
Central térmica de la pereda 2019	343000000
Central térmica de la pereda 2020	383000000
Central térmica barranco de Tirajana 2019	1620000000
Central térmica barranco de Tirajana 2020	1670000000
Central térmica de soto de ribera 2019	63700000
Central térmica de soto de ribera 2020	49200000
Central térmica Jinámar 2019	419000000
Central térmica Jinámar 2020	171000000

Tabla 3: emisiones de CO₂ centrales térmicas

De entre todas las centrales térmicas encontradas, se selecciona la central térmica de Biomasa ubicada en Briviesca (Burgos) ya que los valores de las centrales térmicas convencionales y de ciclo combinado tienen unas emisiones de CO₂ muy elevadas (> 10 millones de toneladas de CO₂ al año) y el valor del District Heating Uva se considera un valor muy bajo (solo 25 toneladas de CO₂ al año).

Además, al tratarse de una central térmica de biomasa simplemente sería ampliar su demanda y no sería necesario preparar ninguna instalación adicional para gestionar la biomasa.

El proceso se separa en 6 etapas:

- Obtención de glucosa a partir de biomasa

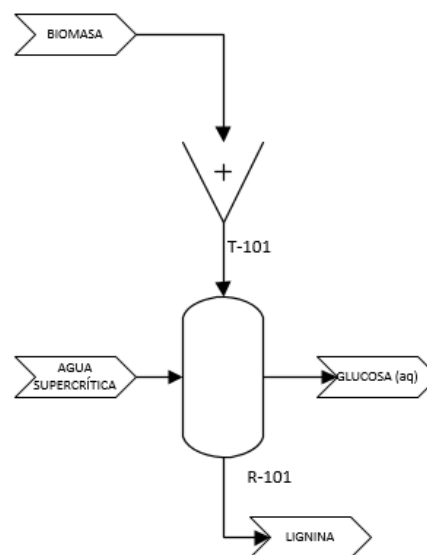


Figura 14: Diagrama de flujo de obtención de glucosa

Primero se introduce la biomasa a temperatura ambiente en un molino para triturar la biomasa y obtener partículas de pequeño tamaño. La obtención de glucosa se realiza a partir de la biomasa mediante agua supercrítica en un reactor hidrociclónico que a la vez realiza dos funciones: reacción de hidrólisis y separación de las fracciones sólidas (astillas y lignina). El tiempo de residencia de este reactor es de 0,03 segundos con un rendimiento del 98% de extracción de glucosa[33], como en este caso se considera como biomasa la paja de cebada que tiene la siguiente composición: 44% de celulosa, 30% de hemicelulosa y 21% de lignina, tal y como se indica en la tabla 2. Por tanto, el rendimiento total es de 0,70 g glucosa/ 1 g de biomasa de paja de cebada.

- Obtención de agua supercrítica

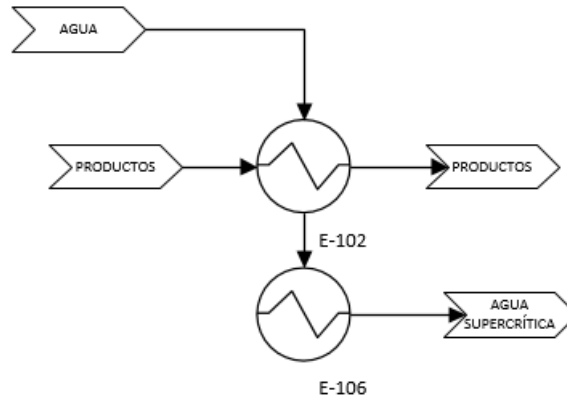


Figura 15: Diagrama de flujo de obtención de agua supercrítica

Para obtener agua supercrítica se empieza con agua a 25°C y 1 bar, se emplea una bomba de pistón que aumenta la presión hasta 230 bares, y a continuación se calienta en dos etapas de calentamiento: una con el calor de los productos de la reacción que llega hasta 280°C y otro con una caldera o una fuente de calor externa hasta llegar a los 375 °C. El punto crítico se encuentra a 220,64 bares y 373,85 °C. Por tanto, en este caso el agua se encuentra en estado supercrítico al superar estas condiciones de temperatura y presión.

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
T_c	647. ± 2.	K	AVG	N/A	Average of 7 values; Individual data points
Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
P_c	217.75	atm	N/A	Sato, Watanabe, et al., 1991	Uncertainty assigned by TRC = 0.05 atm; TRC
P_c	217.72	atm	N/A	Brunner, 1990	Uncertainty assigned by TRC = 0.12 atm; TRC
P_c	217.58	atm	N/A	Morita, Sato, et al., 1989	Uncertainty assigned by TRC = 0.25 atm; based on analysis of their obs. PVT and vapor pressure data some other data from literature; TRC
P_c	217.75	atm	N/A	Aleksandrov, 1986	Uncertainty assigned by TRC = 0.30 atm; TRC
P_c	217.75	atm	N/A	Sifner, 1985	Uncertainty assigned by TRC = 0.0001 atm; TRC
Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
ρ_c	17.9	mol/l	N/A	Sato, Watanabe, et al., 1991	Uncertainty assigned by TRC = 0.2 mol/l; TRC
ρ_c	17.91	mol/l	N/A	Morita, Sato, et al., 1989	Uncertainty assigned by TRC = 0.083 mol/l; based on analysis of obs. PVT and vapor pressure data; TRC
ρ_c	17.9	mol/l	N/A	Aleksandrov, 1986	Uncertainty assigned by TRC = 0.2 mol/l; TRC
ρ_c	17.9	mol/l	N/A	Sifner, 1985	Uncertainty assigned by TRC = 0.2 mol/l; TRC

Figura 16: Propiedades del punto crítico del agua [34]

- Reacción de NaHCO_3 y glucosa en ácido fórmico

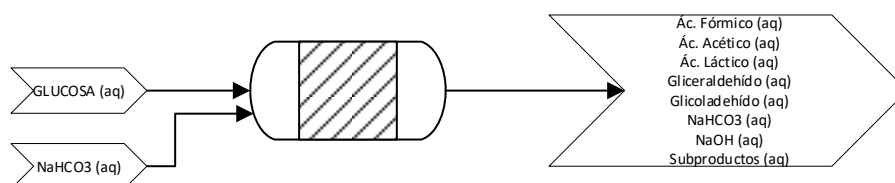


Figura 17: Diagrama de flujo de reacción de bicarbonato sódico y glucosa para dar ácido fórmico.

Las corrientes son de 0,05 M para la glucosa y 0,50 M para el bicarbonato sódico

La reacción transcurre a 300 °C en un reactor continuo con un tiempo de residencia de 45 segundos y un rendimiento de reacción:

- 0,632 moles ácido fórmico/mol glucosa
- 0,42 moles ácido acético/mol glucosa
- 0,25 moles ácido láctico/mol glucosa
- 0,15 moles gliceraldehído/mol glucosa
- 0,12 moles glicolaldehído/ mol glucosa.

Por cada mol de glucosa que reacciona en la obtención del ácido fórmico reaccionan 0,5 moles de bicarbonato sódico. La glucosa cuando reacciona se convierte en un subproducto por el cual no se puede recircular, ni recuperar esta glucosa. Mientras que el bicarbonato sódico se convierte en sosa cáustica que se recupera reaccionando con CO₂ para obtener bicarbonato sódico de nuevo en otra etapa.

- Recuperación de los compuestos inorgánicos

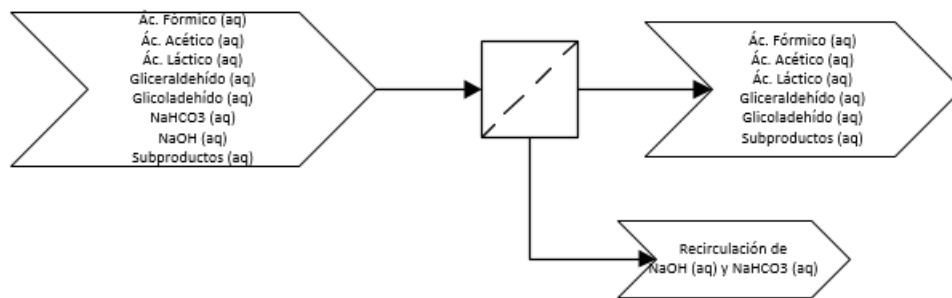


Figura 18: Diagrama de flujo de recuperación de los componentes orgánicos.

En esta fase se coloca un sistema de membranas para extraer y recircular los componentes inorgánicos que son: bicarbonato sódico que no ha reaccionado y sosa cáustica que se genera tras la reacción del bicarbonato sódico. Se considera que este filtro tiene un coeficiente de extracción del bicarbonato sódico y la sosa cáustica del 100% y que la corriente generada tiene un 94,6%w/w en agua.

- Separación de los ácidos de los subproductos

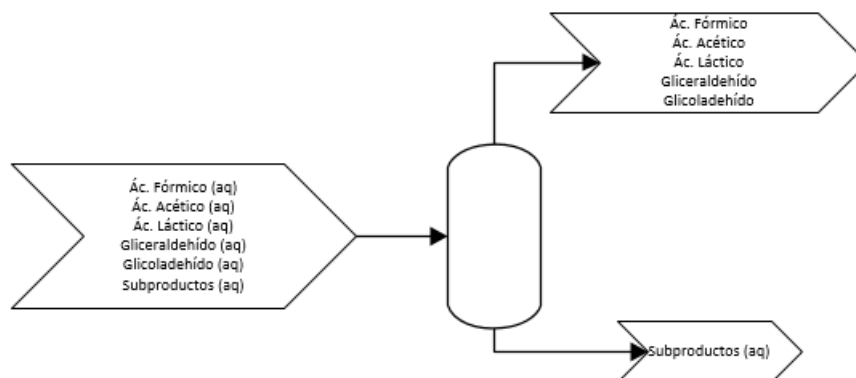


Figura 19: Diagrama de flujo de separación de los ácidos de los subproductos.

Esta operación se realiza mediante un flash en la que por cabezas se obtiene una corriente concentrada con todos los ácidos: fórmico, acético, láctico, gliceraldehído y glicolaldehído; mientras que por colas se obtiene una corriente que es principalmente agua purificada con subproductos derivados de la glucosa que no ha reaccionado en el reactor.

- Absorción del CO_2 para convertirlo en bicarbonato sódico.

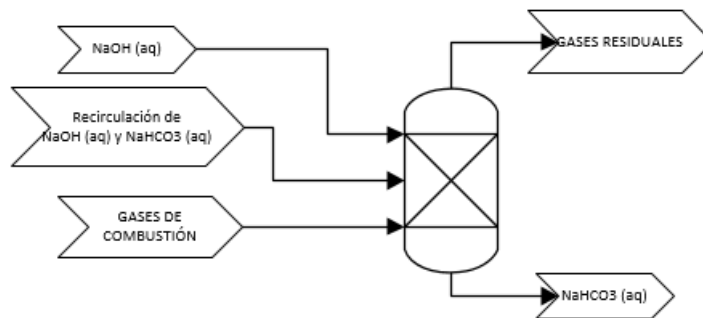


Figura 20: Diagrama de flujo de absorción de dióxido de carbono con hidróxido de sodio para convertirlo en bicarbonato sódico.

Tras la extracción de los componentes orgánicos en el sistema de membranas, se realiza una absorción del CO_2 a partir de la sosa cáustica. Esta sosa cáustica está dividida en dos corrientes la recirculación del proceso y la que entra fresca al sistema. En esta fase se absorben 204,57 kg/h de CO_2 que es el valor de CO_2 que se va a eliminar definido al inicio del proceso. Se considera que la extracción de esta fase es del 100%.





6. RESULTADOS

A partir de los datos anteriores, se realizan los cálculos de balance de materia y energía para una captura del dióxido de carbono mediante NaOH en una torre absorción convirtiéndolo en bicarbonato sódico. Este bicarbonato sódico reacciona en un reactor tubular con glucosa, la cual ha sido obtenida en un reactor hidrociclónico entre biomasa (paja de cebada) y agua supercrítica. Tras esta reacción hidrotermal en el reactor tubular se obtiene una corriente de ácidos donde predomina el ácido fórmico (componente muy útil en la industria).

Por tanto, se realiza un diagrama de flujo con todas las corrientes que intervienen con sus propiedades más importantes y los equipos necesarios para realizar el proceso. Para las propiedades de los corrientes se consideran las propiedades del agua, ya que son corrientes muy diluidas en agua, menos las de los gases de combustión, para los que se consideran las propiedades del nitrógeno, ya que es el gas en mayor cantidad. Todas estas propiedades se obtienen del NIST Chemistry WebBook [35].

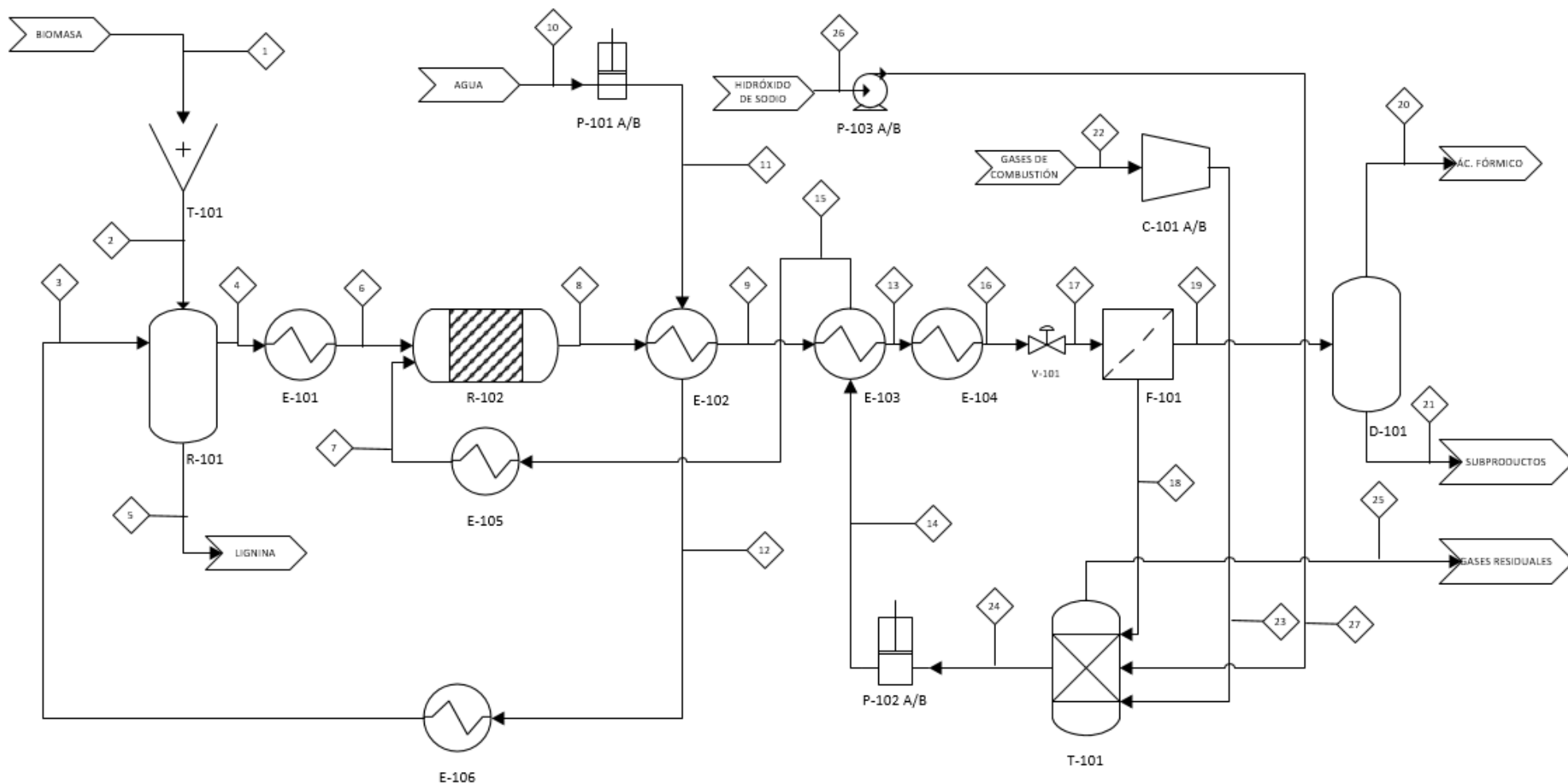


Figura 21: Diagrama de flujo del proceso



Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temperatura (°C)	25,00	25,00	375,00	375,00	375,00	300,00	300,00	290,00	173,55	25,00	25,00	280,00	103,64
Presión (bar)	1,00	1,00	230,00	230,00	1,00	230,00	230,00	230,00	230,00	1,00	230,00	230,00	230,00
densidad (kg/m ³)	-	-	451,60	451,60	-	739,79	739,79	757,74	907,33	997,05	1007,10	774,47	966,22
Entalpía (kJ/kg)	-	-	1913,10	1913,10	-	1332,40	1332,40	1280,90	746,88	104,92	125,93	1230,80	451,60
Flujo (kg/h)	3797,87	3797,87	218332,47	220990,98	1139,36	220990,98	230728,86	451719,84	451719,84	218332,468	218332,47	218332,47	451719,839
celulosa (kg/kg)	0,44000	0,44000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hemicelulosa (kg/kg)	0,30000	0,30000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
lignina (kg/kg)	0,22000	0,22000	-	-	0,73333	-	-	-	-	-	-	-	-
glucosa (kg/kg)	-	-	-	0,01203	-	0,01203	-	-	-	-	-	-	-
bicarbonato (kg/kg)	-	-	-	-	-	0,00000	0,05373	0,02658	0,02658	-	-	-	0,02658
NaOH (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	0,00003	0,00003	-	-	-	0,00003
Agua (kg/kg)	-	-	1,00000	0,98797	-	0,98797	0,94627	0,96671	0,96671	1,00000	1,00000	1,00000	0,96671
Ácido fórmico (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	0,00095	0,00095	-	-	-	0,00095
Ácido acético (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	0,00082	0,00082	-	-	-	0,00082
Ácido láctico (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	0,00074	0,00074	-	-	-	0,00074
Gliceraldehído (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	0,00035	0,00035	-	-	-	0,00035
Glicoaldehído (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	0,00029	0,00029	-	-	-	0,00029
OTROS	0,04000	0,04000	-	-	0,26667	-	-	-	-	-	-	-	-
Subproductos	-	-	-	-	-	-	-	0,00356	0,00356	-	-	-	0,00356
CO ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
total (kg/kg)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,00000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Figura 22: Tabla de corrientes del proceso I.



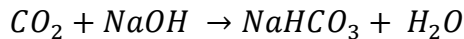
Corriente	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temperatura (°C)	25,00	163,55	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	61,62	25,00	61,62	25,00	25,00
Presión (bar)	230,00	230,00	230,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,50	1,00	1,50
densidad (kg/m ³)	1007,10	916,91	1007,10	997,07	997,07	997,07	997,07	997,07	1,13	1,51	997,07	1,51	997,05	997,07
Entalpía (kJ/kg)	125,93	704,03	125,93	104,97	104,97	104,97	104,97	104,97	309,27	347,32	104,97	347,32	104,92	104,97
Flujo (kg/h)	230728,86	230728,86	451719,84	451719,84	223751,62	227968,22	1423,70	226544,52	991,45	991,45	230728,86	786,88	6772,68	6772,68
celulosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hemicelulosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
lignina (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
glucosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
bicarbonato (kg/kg)	0,05373	0,05373	0,05373	0,02658	0,05366	-	-	-	-	-	0,05373	-	0,02515	0,02515
NaOH (kg/kg)	-	-	-	0,00003	0,00007	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua (kg/kg)	0,94627	0,94627	0,94627	0,96671	0,94627	0,98669	-	0,99289	-	-	0,94627	-	0,97485	0,97485
Ácido fórmico (kg/kg)	-	-	-	0,00095	-	0,00188	0,30037	-	-	-	-	-	-	-
Ácido acético (kg/kg)	-	-	-	0,00082	-	0,00163	0,26119	-	-	-	-	-	-	-
Ácido láctico (kg/kg)	-	-	-	0,00074	-	0,00146	0,23321	-	-	-	-	-	-	-
Gliceraldehído (kg/kg)	-	-	-	0,00035	-	0,00070	0,11194	-	-	-	-	-	-	-
Glicocaldehído (kg/kg)	-	-	-	0,00029	-	0,00058	0,09328	-	-	-	-	-	-	-
OTROS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Subproductos	-	-	-	0,00356	-	0,00706	-	0,00711	-	-	-	-	-	-
CO ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20633	0,20633	-	-	-	-
N ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,61730	0,61730	-	0,77778	-	-
O ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17637	0,17637	-	0,22222	-	-
total (kg/kg)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Figura 23: Tabla de corrientes del proceso II.

6.1. Balance de materia

6.1.1. Balance reactor de obtención ácido fórmico

Como se ha indicado en el apartado 5.2., el objetivo del proceso es tratar 1792000 kg/año CO₂ en bicarbonato sódico. La reacción que se da en este absorbedor es la siguiente reacción:



A partir de esta reacción se pueden obtener los moles de bicarbonato sódico que tienen que consumirse.

$$1792000 \frac{kg-CO_2}{año} \times \frac{1 año}{365 días} \times \frac{1 día}{24 h} \times \frac{1 kmol-CO_2}{44,01 kg-CO_2} \times \frac{1 kmol NaHCO_3}{1 kmol-CO_2} = 4,65 \frac{kmol NaHCO_3}{h}$$

Según el estudio “Simultaneous valorisation of CO₂ and biomass by means of hydrothermal media: Green alternative for the obtention of formic acid” [36], se trata de una reacción 1 mol glucosa: 10 moles de bicarbonato sódico. Estas corrientes se encuentran a 0,05 M glucosa y 0,5 M bicarbonato sódico. Como el bicarbonato que se tiene que consumir es de 4,65 kmol NaHCO₃/h, se realiza un ajuste por minimización para variar la cantidad de glucosa (o biomasa) para obtener los valores exactos. La glucosa que entra al reactor es de 2658,51 kg/h. Este valor en moles es 14756,38 moles/h (considerando la masa molecular 180 g/mol). Por tanto, en el reactor tienen que entrar 147563,81 moles/h bicarbonato sódico porque la reacción es 1:10.

A partir de cada mol de glucosa (reactivo limitante) se obtienen moles de los siguientes productos:

1 mol de glucosa	0,63 moles ácido fórmico
	0,42 moles ácido acético
	0,25 moles ácido láctico
	0,15 moles glicolaldehído
	0,12 moles gliceraldehído

Tabla 4: Productos a partir de 1 mol de glucosa

Por tanto, para 14756,38 moles/h de glucosa los productos obtenidos son:

Corriente	Reactivo limitante (moles/h)	Productos obtenidos (moles/h)	Productos obtenidos (kg/h)
Glucosa	14756,38	-	-
Ácido fórmico	-	9296,52	427,64
Ácido acético	-	6197,68	371,86
Ácido láctico	-	3689,10	332,02
Glicolaldehído	-	2213,46	159,37
Gliceraldehído	-	1770,77	132,81

Tabla 5: Productos obtenidos a partir de glucosa.

A partir del estudio “Simultaneous valorisation of CO₂ and biomass by means of hydrothermal media: Green alternative for the obtention of formic acid” [36], se obtiene que por cada mol de ácido fórmico obtenido reacciona medio mol de bicarbonato sódico. Por tanto, se obtiene la siguiente tabla:

Corrientes	NaHCO ₃ que reacciona (moles/h)	NaHCO ₃ que reacciona (kg/h)	NaHCO ₃ que no reacciona (moles/h)	NaHCO ₃ que no reacciona (kg/h)
147563,81 moles/h NaHCO ₃	4648,26	185,93	142915,55	12005,91
9296,52 moles/h Ácido fórmico				

Tabla 6: Bicarbonato que reacciona.

El NaHCO₃ que reacciona se convierte en NaOH por tanto, se generan 390,49 kg/h NaOH.

Adicionalmente, la glucosa que no reacciona se convierte en subproductos que experimentalmente todavía no se han podido identificar.

A partir de los datos obtenidos se realiza un balance de materia para calcular la cantidad de glucosa que ha reaccionado:

$$m_{entra} = m_{sale}$$

$$m_{glucosa} + m_{NaHCO_3} = m_{productos} + m_{NaHCO_3 \text{ no reacciona}} + m_{glucosa \text{ no reacciona}}$$

$$m_{glucosa \text{ no reacciona}} = m_{glucosa} + m_{NaHCO_3} - m_{productos} - m_{NaHCO_3 \text{ no reacciona}}$$

$$m_{glucosa \text{ no reacciona}} = 1609,68 \frac{kg}{h}$$

A partir de los cálculos realizados anteriormente, se obtiene el siguiente diagrama y tabla:

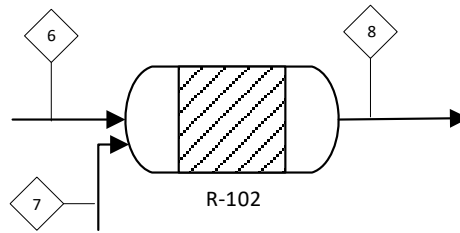


Figura 24: Diagrama del reactor de ácido fórmico.

	Corriente 6	Corriente 7	Corriente 8		
	Glucosa entra	NaHCO ₃ entra	Productos obtenidos	NaHCO ₃ que no reacciona	Glucosa que no reacciona
flujo (mol/h)	14756,38	147563,81	23558,01	142915,55	8934,73
Flujo (kg/h)	2658,51	12396,39	1439,32	12005,91	1609,68
moles/h glucosa	14756,38	-	-	-	-
moles/h bicarbonato	-	147563,81	-	142915,55	-
moles/h Ác fórmico	-	-	9296,52	-	-
moles/h Ác acético	-	-	6197,68	-	-
moles/h Ác láctico	-	-	3689,10	-	-
moles/h glicolaldehído	-	-	2213,46	-	-
moles/h gliceraldehído	-	-	1770,77	-	-
moles/h NaOH	-	-	390,49		

Tabla 7: Balance de materia al reactor de ácido fórmico sin incluir el agua

Por último, para obtener la cantidad de agua de la corriente 6 y 7 teniendo en cuenta que las condiciones del reactor son 230,0 bares y 300,0 °C y como se trata de corrientes muy diluidas se toman como referencias las propiedades del agua, por ello se tiene una densidad de 739,79 kg/m³ y se realiza la siguiente conversión:

Corriente 6:

$$\frac{0,05 \text{ moles glucosa}}{\text{L}} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} * \frac{\text{m}^3}{739,79 \text{ kg agua}} * \frac{180 \text{ g glucosa}}{1 \text{ mol glucosa}} * \frac{1 \text{ kg glucosa}}{1000 \text{ g glucosa}} = \frac{0,012 \text{ kg glucosa}}{\text{kg agua}}$$

$$2658,51 \frac{\text{kg glucosa}}{\text{h}} * \frac{\text{kg agua}}{0,012 \text{ kg glucosa}} = \frac{218332,47 \text{ kg agua}}{\text{h}}$$

Corriente 7: se realiza la misma aproximación con la densidad del agua y se tienen las mismas propiedades por tanto la densidad de esta corriente es 739,79 kg/m³:

$$\frac{0,5 \text{ moles NaHCO}_3}{\text{L}} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} * \frac{\text{m}^3}{739,79 \text{ kg agua}} * \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} * \frac{1 \text{ kg NaHCO}_3}{1000 \text{ g NaHCO}_3} = \frac{0,057 \text{ kg NaHCO}_3}{\text{kg agua}}$$

$$12396,39 \frac{\text{kg NaHCO}_3}{\text{h}} * \frac{\text{kg agua}}{0,057 \text{ kg NaHCO}_3} = \frac{218332,47 \text{ kg agua}}{\text{h}}$$

Y de la corriente 8 es la suma de las corrientes 6 y 7. Por tanto, como resumen final se obtiene la siguiente tabla:

Corriente	6	7	8
kg/h glucosa	2658,51	-	-
kg/h NaOH	-	-	15,62
kg/h bicarbonato	-	12396,39	12005,91
kg/h Ác fórmico	-	-	427,64
kg/h Ác acético	-	-	371,86
kg/h Ác láctico	-	-	332,02
kg/h gliceraldehído	-	-	159,37
kg/h glicolaldehído	-	-	132,81
Kg/h subproductos	-	-	1609,68
kg/h agua	218332,47	218332,47	436664,94
Total	220990,98	230728,86	451719,84

Tabla 8: Balance de materia al reactor de ácido fórmico.

6.1.2. Balance filtro de membranas

Se recirculan los componentes inorgánicos que son: bicarbonato sódico que no ha reaccionado y sosa cáustica que se genera tras la reacción del bicarbonato sódico. Se considera que este filtro tiene un coeficiente de extracción del bicarbonato sódico y la sosa cáustica del 100% y que la corriente generada tiene un 94,6%w/w en agua. Por tanto, todo el

bicarbonato sódico e hidróxido de sodio pasan de la corriente 17 (tiene la misma composición y flujo que la corriente que sale del reactor) a la corriente 18.

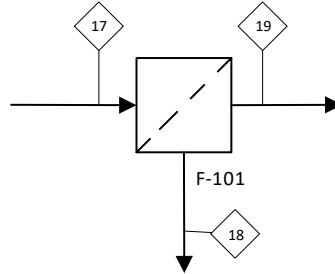


Figura 25: Diagrama de sistema de membranas

$$m_{18} = \frac{(m_{17,NaHCO_3} + m_{17,NaOH})}{\% \frac{w}{w} \text{ agua } m_7} = \frac{(451719,84 \times 0,02658 + 451719,84 \times 0,00003)}{0,946} = 223751,62 \frac{kg}{h}$$

$$m_{17} = m_{18} + m_{19} \rightarrow m_{19} = m_{17} - m_{18} = 451719,84 - 227968,22 = 223751,62 \frac{kg}{h}$$

A continuación, se incluye una tabla resumen de los flujos de las corrientes y las concentraciones en masa (%w/w) de cada corriente.

Corriente	17	18	19
Flujo (kg/h)	451719,84	223751,62	227968,22
Bicarbonato (kg/kg)	0,02658	0,05366	-
NaOH (kg/kg)	0,00003	0,00007	-
Agua (kg/kg)	0,96671	0,94627	0,98669
Ácido fórmico (kg/kg)	0,00095	-	0,00188
Ácido acético (kg/kg)	0,00082	-	0,00163
Ácido láctico (kg/kg)	0,00074	-	0,00146
Gliceraldehído (kg/kg)	0,00035	-	0,00070
Glicoaldehído (kg/kg)	0,00029	-	0,00058
OTROS	-	-	-
Subproductos	0,00356	-	0,00706
Total (kg/kg)	1,000	1,000	1,000

Tabla 9: Balance de materia del sistema de membranas.

6.1.3. Balance torre de destilación

Se realiza un flash a partir del cual el agua y los subproductos salen por colas ya que se tratan de componentes derivados de la glucosa, pero en los estudios experimentales no se han podido determinar con exactitud cuáles son estos compuestos, por ello en esta etapa no se pueden realizar cálculos precisos. Mientras que por cabezas se obtienen los ácidos que se han obtenido en la reacción (ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, gliceraldehído, glicolaldehído). Por tanto, el balance consiste en que la corriente 19 se divide por la corriente 21 el agua y subproductos mientras que por la corriente 22 está constituida por el resto de productos.

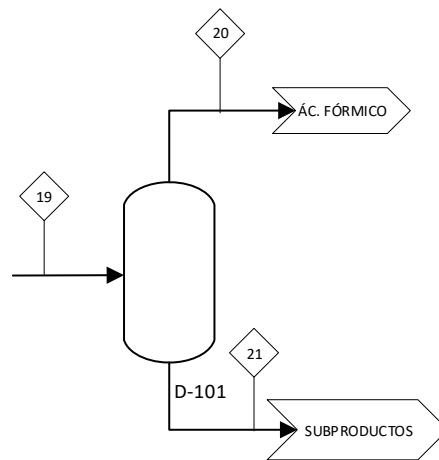


Figura 26: Diagrama de torre de destilación.

$$m_{21} = m_{19,agua} + m_{19,subproductos} = 227968,22 \times 0,98669 + 227968,22 \times 0,00706$$

$$= 226544,52 \frac{kg}{h}$$

$$m_{19} = m_{20} + m_{21} \rightarrow m_{20} = m_{19} - m_{21} = 227968,22 - 226544,52 = 1423,70 \frac{kg}{h}$$

A continuación, se incluye una tabla resumen de los flujos de las corrientes y las concentraciones en masa (%w/w) de cada corriente.

Corriente	19	20	21
Flujo (kg/h)	227968,22	1423,70	226544,52
bicarbonato (kg/kg)	-	-	-
NaOH (kg/kg)	-	-	-
Agua (kg/kg)	0,98669	-	0,99289
Ácido fórmico (kg/kg)	0,00188	0,30037	-
Ácido acético (kg/kg)	0,00163	0,26119	-
Ácido láctico (kg/kg)	0,00146	0,23321	-
Gliceraldehído (kg/kg)	0,00070	0,11194	-
Glicoaldehído (kg/kg)	0,00058	0,09328	-
OTROS	-	-	-
Subproductos	0,00706	-	0,00711
Total (kg/kg)	1,000	1,000	1,000

Tabla 10: Balance de materia torre de destilación

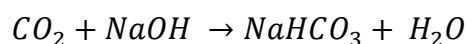
6.1.4. Balance absorbedor

La propuesta de este trabajo es convertir 1792000 kg/año CO₂ en bicarbonato sódico en un absorbedor. Por tanto, primero se estima la corriente de gases de combustión que entran. Se considera que los gases de combustión tienen este porcentaje molar:

Gases de combustión	% moles	moles/mol CO ₂
N ₂	0,79	4,70
O ₂	0,042	0,25
CO ₂	0,168	1,00
Total	1	-

Tabla 11: porcentaje molar gases de combustión

Por tanto, a partir de la siguiente reacción:



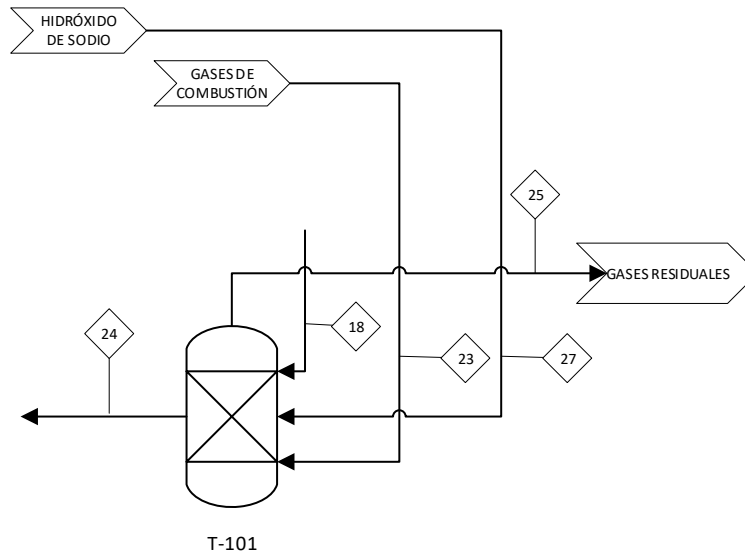


Figura 27: Diagrama de absorbedor

Se introduce en el absorbedor, el valor de NaOH fresco y la recirculación de NaOH con el fin de convertir 204,57 kg/h de CO₂ en bicarbonato sódico. Para ello se realiza un balance de masa para obtener el valor de NaOH necesario en la reacción.

$$\frac{204,57 \text{ kg } CO_2}{h} \times \frac{1 \text{ kmol } CO_2}{44,01 \text{ kg } CO_2} \times \frac{1 \text{ kmol } NaOH}{1 \text{ kmol } CO_2} \times \frac{40 \text{ kg } NaOH}{1 \text{ kmol } NaOH} = 185,93 \frac{\text{kg } NaOH}{h}$$

Como en la corriente 18 solo entran 15,62 kg/h de NaOH, es necesario incluir una corriente fresca de NaOH que es la corriente 27.

$$m_{NaOH \text{ necesario}} = m_{18,NaOH} + m_{27,NaOH} \rightarrow m_{27,NaOH} = m_{NaOH \text{ necesario}} - m_{18,NaOH} = 185,93 - 15,62 = 170,31 \frac{\text{kg}}{h}$$

La corriente 27 entra al absorbedor disuelta en agua y tiene un porcentaje en masa de sosa cáustica de 2,52%.

En este absorbedor se estima un rendimiento del 100%, por tanto, se obtiene el siguiente valor de bicarbonato sódico:

$$\frac{204,57 \text{ kg } CO_2}{h} \times \frac{1 \text{ kmol } CO_2}{44,01 \text{ kg } CO_2} \times \frac{1 \text{ kmol } NaHCO_3}{1 \text{ kmol } CO_2} \times \frac{84,007 \text{ kg } NaHCO_3}{1 \text{ kmol } NaHCO_3} = 390,49 \frac{\text{kg } NaHCO_3}{h}$$

Este bicarbonato sódico se junta con el bicarbonato sódico que se recircula generando un flujo de 12396,39 kg/h NaHCO₃ en la corriente 24 y conservando la cantidad de agua que entra al absorbedor.

Para el cálculo de la corriente 23 (entrada de gases), se realiza a partir de la composición molar, por tanto:

$$204,57 \frac{\text{kg } CO_2}{h}$$

$$\frac{204,57 \text{ kg } CO_2}{h} \times \frac{1 \text{ kmol } CO_2}{44,01 \text{ kg } CO_2} \times \frac{4,70 \text{ kmol } N_2}{1 \text{ kmol } CO_2} \times \frac{28 \text{ kg } N_2}{1 \text{ kmol } N_2} = 612,02 \frac{\text{kg } N_2}{h}$$

$$\frac{204,57 \text{ kg } CO_2}{h} \times \frac{1 \text{ kmol } CO_2}{44,01 \text{ kg } CO_2} \times \frac{0,25 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol } CO_2} \times \frac{32 \text{ kg } O_2}{1 \text{ kmol } O_2} = 37,19 \frac{\text{kg } O_2}{h}$$

Por ello, sumando todos los componentes la corriente 23 tiene un flujo de 853,78 kg/h.

Para el cálculo de la corriente 25, se elimina todo el dióxido de carbono de la corriente 23, pero manteniendo los mismos flujos de oxígeno y nitrógeno. Por tanto, se realiza el siguiente balance:

$$m_{25} = m_{23} - m_{23,CO_2} = 853,78 - 204,57 = 649,21 \frac{\text{kg}}{h}$$

A continuación, se incluye una tabla resumen de los flujos de las corrientes y las concentraciones en masa (%w/w) de cada corriente.

Corriente	18	23	24	25	27
Flujo (kg/h)	223751,62	853,78	230728,86	649,21	6772,68
Celulosa (kg/kg)	-	-	-	-	-
Hemicelulosa (kg/kg)	-	-	-	-	-
Lignina (kg/kg)	-	-	-	-	-
Glucosa (kg/kg)	-	-	-	-	-
Bicarbonato (kg/kg)	0,05366	-	0,05373	-	0,02515
NaOH (kg/kg)	0,00007	-	-	-	-
Agua (kg/kg)	0,94627	-	0,94627	-	0,97485
Ácido fórmico (kg/kg)	-	-	-	-	-
Ácido acético (kg/kg)	-	-	-	-	-
Ácido láctico (kg/kg)	-	-	-	-	-
Gliceraldehído (kg/kg)	-	-	-	-	-
Glicolaldehído (kg/kg)	-	-	-	-	-
OTROS	-	-	-	-	-
Subproductos	-	-	-	-	-
CO ₂ (kg/kg)	-	0,23961	-	-	-
N ₂ (kg/kg)	-	0,71684	-	0,94272	-
O ₂ (kg/kg)	-	0,04355	-	0,05728	-
Total (kg/kg)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 12: Balance de materia al absorbedor

6.1.5. Balance obtención glucosa

A partir del valor de entrada de glucosa al reactor son 2658,51 kg/h de glucosa.

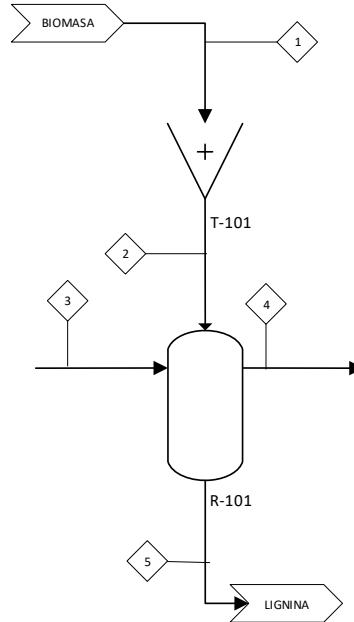


Figura 28: Diagrama de obtención de glucosa

Se realiza balance para obtener la cantidad de biomasa que se necesita para obtener la cantidad de glucosa fresca. Se considera que se obtiene un 70% en masa de glucosa a partir de la biomasa.

$$m_{glucosa} = 0,7 * m_{biomasa}$$

$$m_1 = m_{biomasa} = \frac{m_{glucosa}}{0,7} = \frac{2658,51}{0,7} = 3797,87 \frac{kg \text{ biomasa}}{h}$$

En la corriente 2 se pasa por un rompedor la biomasa, para obtener unas partículas menores de 1,5 mm y que la reacción posterior para obtener glucosa sea más efectiva.

En la corriente 5, se obtiene la biomasa que no es soluble en agua, principalmente la lignina que supone un 30% en masa de la biomasa seleccionada que es la paja de cebada

$$m_5 = 0,3 * m_{biomasa} = 3797,87 \frac{kg \text{ biomasa}}{h} * \frac{0,3 \text{ kg lignina}}{1 \text{ kg biomasa}} = 1139,36 \frac{kg \text{ lignina}}{h}$$

La corriente 3 es la misma cantidad de agua que sale por la corriente 4 esta cantidad ya ha sido calculada en el apartado de balance de materia del reactor y es 218332,47 kg/h agua, teniendo en cuenta que la corriente 4 tiene también la glucosa obtenida.

$$m_4 = m_3 + m_{glucosa \text{ obtenida}} = 218332,47 + 2658,51 = 220990,98 \frac{kg}{h}$$

A continuación, se incluye una tabla resumen de los flujos de las corrientes y las concentraciones en masa (%w/w) de cada corriente.

Corriente	1	2	3	4	5
Flujo (kg/h)	3797,87	3797,87	218332,47	220990,98	1139,36
Celulosa (kg/kg)	0,44000	0,44000	-	-	-
Hemicelulosa (kg/kg)	0,30000	0,30000	-	-	-
Lignina (kg/kg)	0,22000	0,22000	-	-	0,73333
Glucosa (kg/kg)	-	-	-	0,01203	-
Bicarbonato (kg/kg)	-	-	-	-	-
NaOH (kg/kg)	-	-	-	-	-
Agua (kg/kg)	-	-	1,00000	0,98797	-
Ácido fórmico (kg/kg)	-	-	-	-	-
Ácido acético (kg/kg)	-	-	-	-	-
Ácido láctico (kg/kg)	-	-	-	-	-
Gliceraldehído (kg/kg)	-	-	-	-	-
Glicolaldehído (kg/kg)	-	-	-	-	-
OTROS	0,04000	0,04000	-	-	0,26667
Subproductos	-	-	-	-	-
Total (kg/kg)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 13: Balance de materia de obtención de glucosa

6.1.6. Balance global

A continuación, se realiza un balance global de materia. Para ello, se realiza un diagrama con las corrientes que entran al proceso y las que salen.

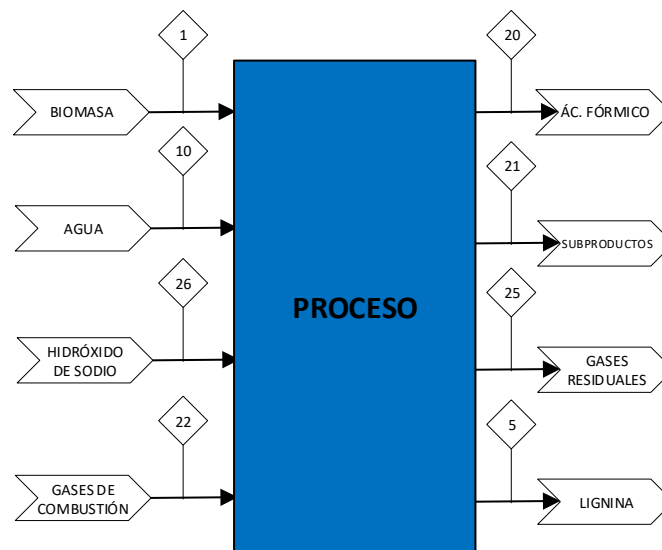


Figura 29: Diagrama global del proceso

Corriente	1 (Alimentación biomasa)	5 (salida lignina)	10 (Alimentación Agua)	20 (salida ácido fórmico)	21 (salida subproductos)	22 (Alimentación gases de combustión)	25 (salida gases residuales)	26 (Alimentación bicarbonato sódico)
Temperatura (°C)	25,00	375,00	25,00	25,00	25,00	25,00	61,62	25,00
Presión (bar)	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50	1,00	1,50	1,00
Densidad (kg/m ³)	-	-	997,05	997,07	997,07	1,13	1,51	997,05
Entalpía (kJ/kg)	-	-	104,92	104,97	104,97	309,27	347,32	104,92
Flujo (kg/h)	3797,87	1139,36	218332,47	1423,70	226544,52	853,78	649,21	6772,68
Celulosa (kg/kg)	0,44000	-	-	-	-	-	-	-
Hemicelulosa (kg/kg)	0,30000	-	-	-	-	-	-	-
Lignina (kg/kg)	0,22000	0,73333	-	-	-	-	-	-
Glucosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Bicarbonato (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	0,02515
NaOH (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua (kg/kg)	-	-	1,00000	-	0,99289	-	-	0,97485
Ácido fórmico (kg/kg)	-	-	-	0,30037	-	-	-	-
Ácido acético (kg/kg)	-	-	-	0,26119	-	-	-	-
Ácido láctico (kg/kg)	-	-	-	0,23321	-	-	-	-
Gliceraldehído (kg/kg)	-	-	-	0,11194	-	-	-	-
Glicolaldehído (kg/kg)	-	-	-	0,09328	-	-	-	-
OTROS	0,04000	0,26667	-	-	-	-	-	-
Subrproductos	-	-	-	-	0,00711	-	-	-
CO ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	0,23961	-	-
N ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	0,71684	0,94272	-
O ₂ (kg/kg)	-	-	-	-	-	0,04355	0,05728	-
Total (kg/kg)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 14: Balance de materia global

A partir de esta tabla, se sacan las siguientes conclusiones:

$$CO_2 \text{ consumido} = 853,78 \frac{kg}{h} \times \frac{0,23961 \text{ kg } CO_2}{1 \text{ kg}} = 204,57 \frac{kg \text{ } CO_2}{h}$$

$$\frac{CO_2 \text{ consumido}}{\text{año}} = 204,57 \frac{kg \text{ } CO_2}{h} * \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ d}} * \frac{365 \text{ d}}{1 \text{ año}} = 1.792.033,2 \frac{kg \text{ de } CO_2 \text{ evitados}}{\text{año}}$$

Con estos cálculos la cantidad extraída es de 1.792.033,2 kg CO₂ evitados al año, este valor es igual al valor que se quiere alcanzar son las emisiones que produce la Central térmica de Biomasa en Briviesca que son 1792000 kg CO₂/año. Por tanto, esta planta cumple su objetivo y, además, se obtienen como productos:

$$\text{Ác. fórmico obtenido} = 1423,70 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{0,30037 \text{ kg Ác. fórmico}}{1 \text{ kg}} = 427,64 \frac{\text{kg Ác. fórmico}}{\text{h}}$$

$$\frac{\text{Ác. fórmico obtenido}}{\text{año}} = 427,64 \frac{\text{kg Ác. fórmico}}{\text{h}} * \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ d}} * \frac{365 \text{ d}}{1 \text{ año}} = 3.746.126 \frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

$$\text{Ác. acético obtenido} = 1423,70 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{0,26119 \text{ kg Ác. acético}}{1 \text{ kg}} = 371,86 \frac{\text{kg Ác. acético}}{\text{h}}$$

$$\text{Ác. láctico obtenido} = 1423,70 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{0,23321 \text{ kg Ác. láctico}}{1 \text{ kg}} = 332,02 \frac{\text{kg Ác. láctico}}{\text{h}}$$

$$\text{Gliceraldehído obtenido} = 1423,70 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{0,11194 \text{ kg gliceraldehído}}{1 \text{ kg}} = 159,37 \frac{\text{kg gliceraldehído}}{\text{h}}$$

$$\text{Glicolaldehído obtenido} = 1423,70 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{0,09328 \text{ kg glicolaldehído}}{1 \text{ kg}} = 132,80 \frac{\text{kg glicolaldehído}}{\text{h}}$$

A partir de estos datos se observa que el componente principal que es el ácido fórmico se obtiene en gran cantidad. A partir de estos datos, se obtienen las siguientes relaciones:

$$\text{Relación} \frac{\text{biomasa}}{\text{CO}_2} = \frac{\text{biomasa} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}{\text{CO}_2 \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)} = \frac{3797,87}{204,57} = 18,57 \frac{\text{kg biomasa}}{\text{kg CO}_2}$$

$$\text{Relación} \frac{\text{ác. fórmico}}{\text{biomasa}} = \frac{\text{Ácido fórmico} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}{\text{Biomasa} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)} = \frac{1423,70 \times 0,30037}{3797,87} = 0,11 \frac{\text{kg ác. fórmico}}{\text{kg biomasa}}$$

$$\text{Relación} \frac{\text{ác. fórmico}}{\text{CO}_2} = \frac{\text{Ácido fórmico} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}{\text{CO}_2 \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)} = \frac{427,64}{204,57} = 2,09 \frac{\text{kg ác. fórmico}}{\text{kg CO}_2}$$

Adicionalmente, en la Tabla 15, se observa que entra gran cantidad de agua (corriente 10) que luego se va con los subproductos (corriente 21), por tanto, una de las principales mejoras de este proceso sería poder recuperar el agua porque aparte de que entraría mejor cantidad de agua por la corriente 10, para obtener agua con esta calidad de presión y temperatura también hay que darle una gran aportación de energía. Además, hay que destacar que de la corriente 21 los subproductos son componentes derivados de la glucosa, pero no se ha podido determinar todavía si estos componentes derivados de la glucosa pudieran reaccionar para volver a convertirse en glucosa sería lo ideal para así tener que utilizar una menor cantidad de

biomasa (corriente 1) que entra al sistema. Los subproductos no se pueden considerar para el balance económico del proceso debido a que no se conoce su composición.

La lignina que sale por la corriente 5, es un subproducto de este proceso ya que esta lignina se obtiene tras separar la biomasa para obtener glucosa. Por tanto, es un subproducto que puede comercializarse y venderse en la industria.

En la corriente de biomasa (corriente 1) se ha obtenido un valor de 3797,84 kg/h de biomasa, lo que supone una cantidad de 33.269,08 tn/año de biomasa, que es igual a 0,033 millones de toneladas/año de biomasa.

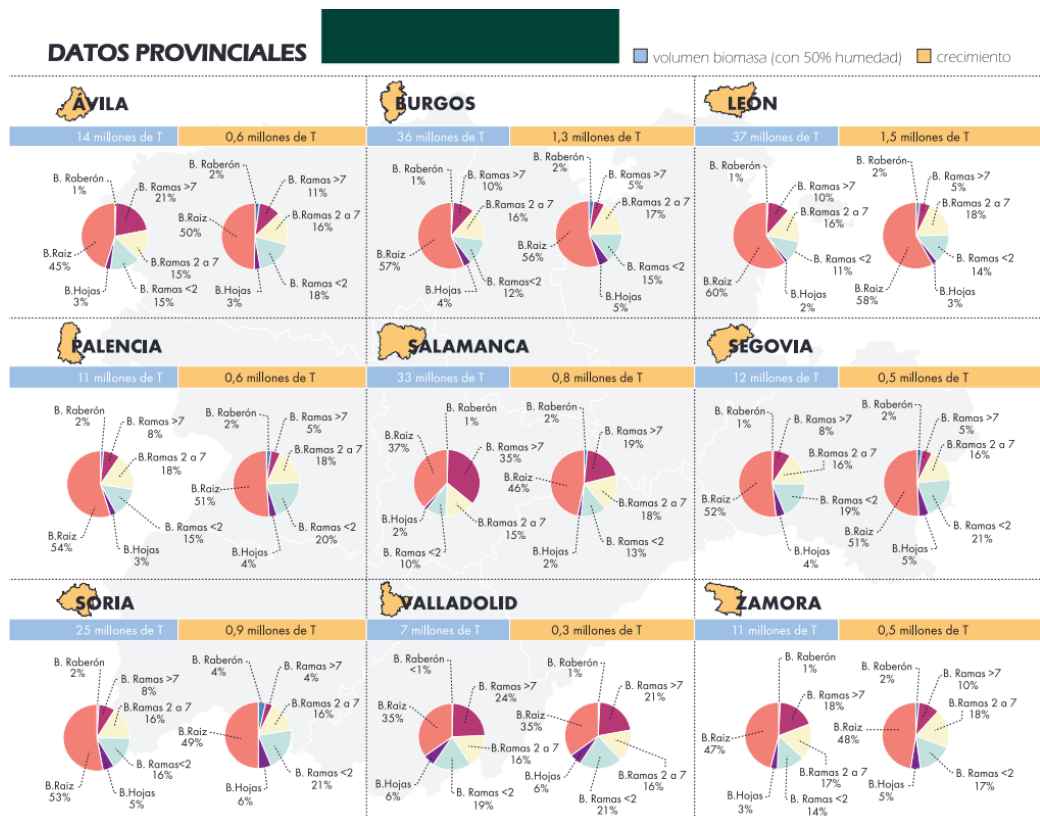


Figura 30: Biomasa en Castilla y León [37]

Según la imagen anterior, existente en Castilla y León cantidades de biomasa muy superiores a 0,033 millones de toneladas/año. Por tanto, existiría suministro biomasa suficiente para realizar esta planta, se podría realizar solo con la biomasa existente en la provincia de Burgos para abaratar costes de desplazamiento de la biomasa.

6.2. Balance de energía

En todos los balances de energía se van a considerar las propiedades del agua ya que todas las corrientes están muy diluidas. Menos en los balances de energía que se realizan de gases donde se toma como referencia el nitrógeno ya que es el componente principal. Todos estos valores se obtienen del NIST Webbook Chemistry[35]. En los intercambiadores de calor se considera un rendimiento del 100% mientras que en las bombas y el compresor se considera

un rendimiento del 80%. A continuación, se realiza un balance de energía de los equipos que necesitan calor que son los intercambiadores de calor y las bombas.

6.2.1. Balance de energía a los intercambiadores de calor

6.2.1.1. Balance al intercambiador de calor E-101

Este intercambiador se emplea para enfriar el agua del reactor de obtención de glucosa antes de llegar al reactor de obtención de bicarbonato sódico, se enfría esta corriente de 375 a 300°C.

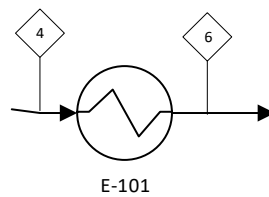


Figura 31: Diagrama E-101

La entalpía de la corriente 6 son las condiciones a las que trabaja el reactor para obtener bicarbonato sódico 230 bares y 300°C, la entalpía de la corriente 4 son las condiciones del reactor para obtener glucosa, es decir, 230 bares y 375 °C para que el agua se encuentre en estado supercrítico. Por tanto, se obtiene la potencia de este intercambiador cuya función es enfriar el agua de 375 a 300 °C.

$$Q_{E-101} = \frac{m_4(h_6 - h_4)}{3600} = \frac{220990,98 \frac{kg}{h} \left(1332,40 \frac{kJ}{kg} - 1913,10 \frac{kJ}{kg} \right)}{3600} = -35647,07 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se generan 35647,07 kW en este intercambiador.

6.2.1.2. Balance al intercambiador de calor E-102

Este intercambiador se utiliza para el primer calentamiento del agua que entra fresca al sistema con el calor de la reacción.

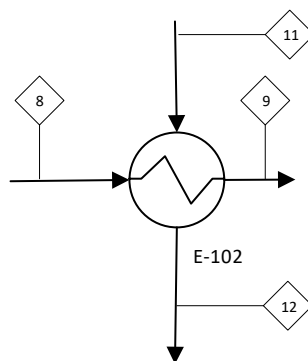


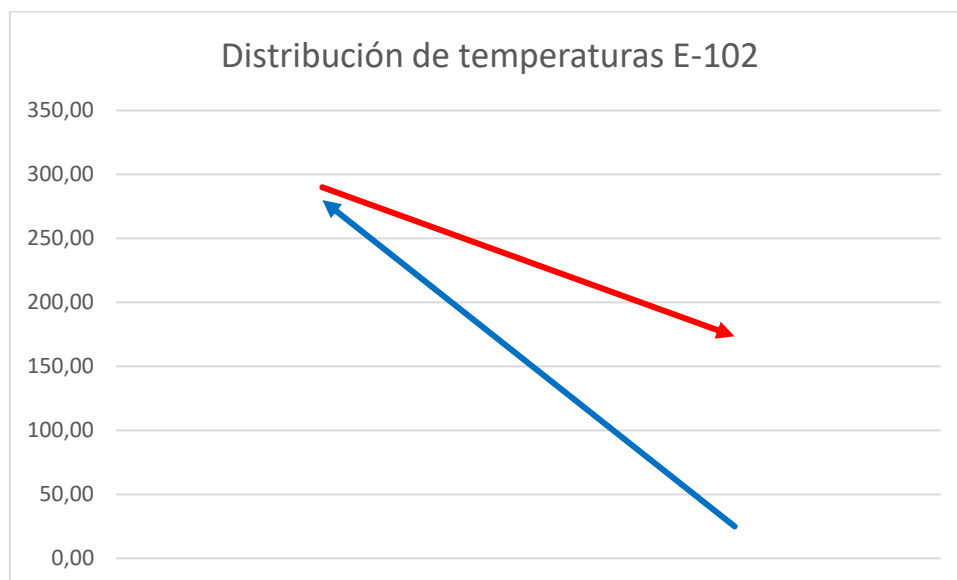
Figura 32: Diagrama E-102

La entalpía de la corriente 8 es conocida porque es la salida del reactor a 230 bares y 290°C (pierde 10 °C de la temperatura de operación del reactor, 300 °C, ya que se trata de una reacción endotérmica pero no todavía no se han obtenido los valores de entalpía de reacción), la entalpía de 11 es agua que entra fresca al sistema y es a 25°C y 230 bares. Para calcular este intercambiador de calor, se considera que la corriente 12 se puede llegar a calentar solo hasta 10 °C menos que la corriente caliente que es la corriente 8. Por tanto, la corriente 12 tiene las siguientes condiciones 280 °C y 230 bares. Por tanto, se realiza un balance energía para obtener la entalpía de la corriente 9.

$$m_8 h_8 + m_{11} h_{11} = m_9 h_9 + m_{12} h_{12} \rightarrow h_9 = 746,88 \frac{kJ}{kg}$$

A continuación, se revisa en las tablas del NIST a que temperatura y densidad se corresponde con una presión de 230 bares y una entalpía de 746,88 kJ/kg.

$$h_9 = 746,88 \frac{kJ}{kg} \rightarrow T_9 = 173,55 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow \rho_9 = 907,33 \frac{kg}{m^3}$$



Gráfica 1: Distribución de temperaturas E-102

Por tanto, se tiene la siguiente distribución de temperaturas la corriente 8 (foco caliente) pasa de 290,00 °C a 173,55 °C (corriente 9). Mientras que la corriente 11 (foco frío) pasa de 25°C a 280,00°C (corriente 12). Como se puede ver en la gráfica el foco caliente de la corriente 8 no es superado por ningún valor de temperatura y tampoco existe un punto con temperatura más baja que el punto 11 (foco frío).

6.2.1.3. Balance al intercambiador de calor E-103

Este intercambiador se utiliza para el primer calentamiento del bicarbonato sódico que entra fresco al sistema y la recirculación del mismo con el calor que queda de la reacción tras el intercambiador E-102.

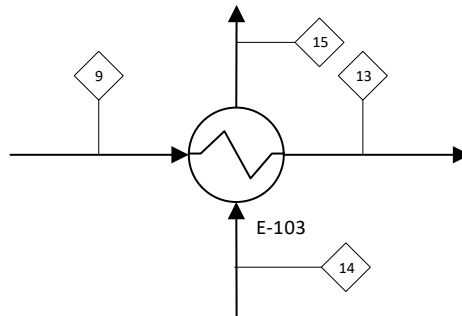


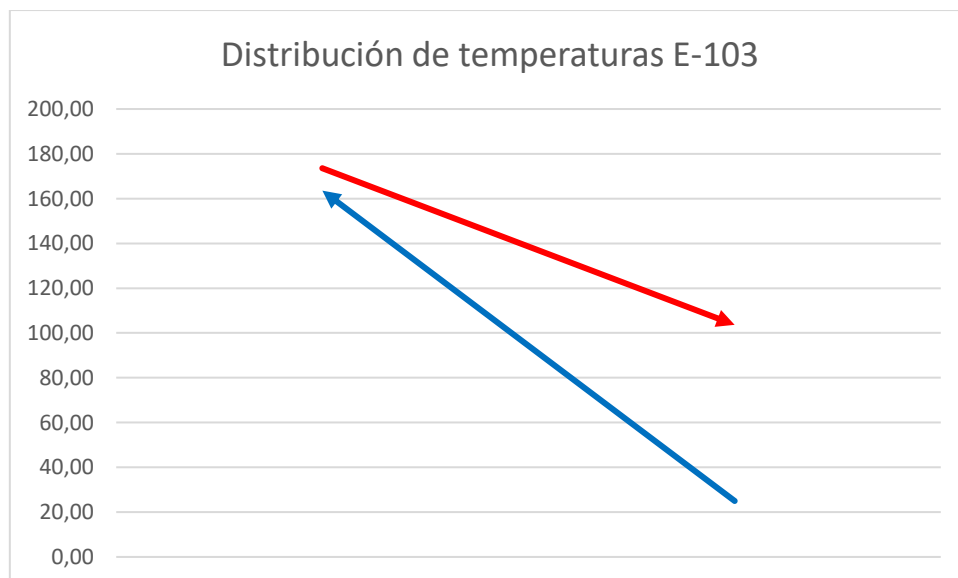
Figura 33: Diagrama E-103

La entalpía de la corriente 9 es conocida porque es la salida del intercambiador E-102, las condiciones son 230 bares y 173,55°C. La entalpía de la corriente 14 es conocida ya que se encuentra a 25°C y 230 bares ya que es la corriente que sale del absorbedor. Para calcular este intercambiador de calor, se considera que la corriente 15 se puede llegar a calentar solo hasta 10 °C menos que la corriente caliente que es la corriente 9 (foco caliente). Por tanto, la corriente 15 tiene las siguientes condiciones 163,55 °C y 230 bares. Por tanto, se realiza un balance energía para obtener la entalpía de la corriente 13.

$$m_9 h_9 + m_{14} h_{14} = m_{15} h_{15} + m_{13} h_{13} \rightarrow h_{13} = 451,60 \frac{kJ}{kg}$$

A continuación, se revisa en las tablas del NIST a que temperatura y densidad se corresponde con una presión de 230 bares y una entalpía de 451,60 kJ/kg.

$$h_{13} = 451,60 \frac{kJ}{kg} \rightarrow T_{13} = 103,64 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow \rho_{13} = 966,22 \frac{kg}{m^3}$$



Gráfica 2: Distribución de temperaturas E-103

Por tanto, se tiene la siguiente distribución de temperaturas la corriente 9 (foco caliente) pasa de 173,55 °C a 103,64 °C (corriente 13). Mientras que la corriente 14 (foco frío) pasa de 25°C a 163,55°C (corriente 15). Como se puede ver en la gráfica el foco caliente de la corriente 9

no es superado por ningún valor de temperatura y tampoco existe un punto con temperatura más baja que el punto 14 (foco frío).

6.2.1.4. Intercambiador de calor E-104

Este intercambiador se utiliza para terminar de enfriar la corriente 13 (compuestos que salen del reactor R-102) de 103,64 °C a 25 °C (corriente 16).

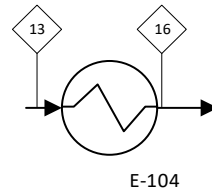


Figura 34: Diagrama E-104

La entalpía de la corriente 13 son las condiciones a las que sale del intercambiador E-103 que son 230 bares y 103,64 °C, la entalpía de la corriente 16 la condiciones son 230 bares y 25 °C. Por tanto, se obtiene la potencia de este intercambiador cuya función es enfriar la corriente 13 (productos del reactor R-102) de 103,64 a 25,00 °C.

$$Q_{E-104} = \frac{m_{13}(h_{16} - h_{13})}{3600} = -40863,75 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se generan 40863,75 kW en este intercambiador.

6.2.1.5. Intercambiador de calor E-105

Este intercambiador se utiliza para terminar de calentar la corriente 15 (fluido calentado del intercambiador E-103) de 163,55 °C a 300 °C (corriente 7) que es la temperatura a la cual se produce la reacción en el reactor R-102.

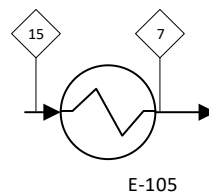


Figura 35: Diagrama E-105

La entalpía de la corriente 15 son las condiciones a las que sale el fluido calentado del intercambiador E-103 que son 230 bares y 163,55 °C, la entalpía de la corriente 7 tiene las condiciones del reactor R-102 que son 230 bares y 300 °C. Por tanto, se obtiene la potencia de este intercambiador cuya función es calentar la corriente 15 de 163,55 a 300,00 °C.

$$Q_{E-105} = \frac{m_{15}(h_7 - h_{15})}{3600} = 40273,08 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se necesita aportar 40273,08 kW en este intercambiador.

6.2.1.6. Intercambiador de calor E-106

Este intercambiador se utiliza para terminar de calentar la corriente 12 (fluido calentado del intercambiador E-102) de 280,00 °C a 375,00 °C (corriente 3) que es la temperatura a la cual se produce la reacción en el reactor R-101.

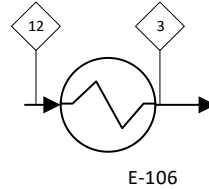


Figura 36: Diagrama E-106

La entalpía de la corriente 12 son las condiciones a las que sale el fluido calentado del intercambiador E-102 que son 230 bares y 280,00 °C, la entalpía de la corriente 3 tiene las condiciones del reactor R-102 que son 230 bares y 375 °C. Por tanto, se obtiene la potencia de este intercambiador cuya función es calentar la corriente 12 de 280,00 a 375,00 °C.

$$Q_{E-106} = \frac{m_{12}(h_3 - h_{12})}{3600} = 41380,07 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se necesita aportar 41380,07 kW en este intercambiador.

6.2.1.7. Balance global intercambiadores de calor

Se realiza una tabla resumen con los intercambiadores que no intercambian calor entre un fluido caliente y uno frío del proceso (E-101, E-104, E-105 y E-106), y por tanto aportan o necesitan energía.

Energía intercambiador E-101 (kW)	-35647,07245
Energía intercambiador E-104 (kW)	-40863,75
Energía intercambiador E-105 (kW)	40273,08
Energía intercambiador E-106 (kW)	41380,07
Energía total en los intercambiadores de calor (kW)	5142,32

Tabla 16: Balance global intercambiadores de calor

Se obtiene que se necesita aportar 5142,32 kW para hacer que todos estos intercambiadores funcionen.

6.2.2. Balance de energía de las bombas y compresor

6.2.2.1. Bomba P-101

Se utiliza una bomba de pistón ya que se aumenta la presión de 1 bar a 230 bares porque la reacción hidrotermal se realiza a altas presión. Para aumentar esta presión se selecciona la bomba de pistón ya que trabaja muy bien a presiones altas y caudales elevados.

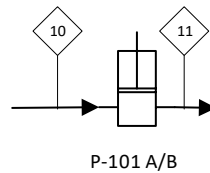


Figura 37: Diagrama P-101 A/B

La entalpía de la corriente 10 son las condiciones a las que entra el agua al sistema que son 1 bar y 25,00 °C, la entalpía de la corriente 11 tiene las condiciones de 230 bares y 25 °C, la temperatura no aumenta porque es un fluido en estado líquido. Por tanto, se obtiene la potencia de la bomba cuya función es bombear el agua que entra en el sistema de 1 bar a 230 bares. Adicionalmente, se considera un rendimiento del 80% de esta bomba.

$$Q_{P-101} = \frac{m_{10}(h_{11} - h_{10})}{3600 \times \eta} = 1529,77 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se necesita aportar 1529,77 kW en esta bomba.

6.2.2.2. Bomba P-102

Se utiliza una bomba de pistón ya que se aumenta la presión de 1 bar a 230 bares porque la reacción hidrotermal se realiza a altas presión. Para aumentar esta presión se selecciona la bomba de pistón ya que trabaja muy bien a presiones altas y caudales elevados.

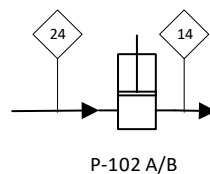


Figura 38: Diagrama P-102 A/B

La entalpía de la corriente 24 son las condiciones a las que sale del absorbedor que son 1,5 bar y 25,00 °C, la entalpía de la corriente 14 tiene las condiciones de 230 bares y 25 °C, la temperatura no aumenta porque es un fluido en estado líquido. Por tanto, se obtiene la potencia de la bomba cuya función es bombear la corriente 24 de 1 bar a 230 bares. Adicionalmente, se considera un rendimiento del 80% de esta bomba.

$$Q_{P-102} = \frac{m_{24}(h_{14} - h_{24})}{3600 \times \eta} = 1679,19 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se necesita aportar 1679,19 kW en esta bomba.

6.2.2.3. Bomba P-103

Se utiliza una bomba centrífuga ya que se aumenta la presión de 1 bar a 1,5 bares para trasladar el hidróxido de sodio desde la entrada hasta el absorbedor. Para realizar esta función se selecciona la bomba centrífuga ya que trabaja muy bien a presiones bajas y caudales elevados.

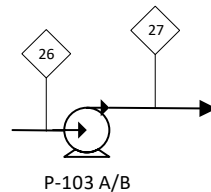


Figura 39: Diagrama P-103 A/B

La entalpía de la corriente 26 son las condiciones a las que entra el hidróxido de sodio que son 1,0 bar y 25,00 °C, la entalpía de la corriente 14 tiene las condiciones de 1,5 bares y 25 °C, la temperatura no aumenta porque es un fluido en estado líquido, para poder transportar este fluido hasta el absorbedor. Por tanto, se obtiene la potencia de la bomba cuya función es bombear la corriente 26 de 1 bar a 1,5 bares. Adicionalmente, se considera un rendimiento del 80% de esta bomba.

$$Q_{P-103} = \frac{m_{26}(h_{27} - h_{26})}{3600 \times \eta} = 0,12 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se necesita aportar 0,12 kW en esta bomba.

6.2.2.4. Compresor C-101

Este compresor se utiliza para transportar los gases de combustión desde la entrada del sistema hasta el absorbedor. La presión pasa a ser de 1 bar para la corriente 22 a 1,5 bares para la corriente 23.

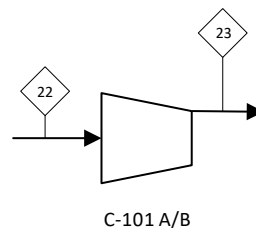


Figura 40: Diagrama C-101 A/B

Se considera un proceso adiabático con un coeficiente adiabático constante e igual a 1,4. Por tanto, se emplean las siguientes fórmulas:

$$\frac{T_{22}}{T_{23}} = \left(\frac{P_{22}}{P_{23}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \rightarrow \frac{25 + 273,15 \text{ K}}{T_{23}} = \left(\frac{1 \text{ bar}}{1,5 \text{ bar}}\right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} \rightarrow T_{23} = 334,77 \text{ K} \\ = 61,62 \text{ °C}$$

Se consideran las propiedades termodinámicas del nitrógeno ya que es el componente principal de la corriente. Por tanto, la entalpía de $h_{23} = 347,32 \text{ kJ/kg}$. Se considera que el compresor tiene un rendimiento del 80%.

Por ello, el consumo de la soplante es:

$$Q_{C-101} = \frac{m_{22}(h_{23} - h_{22})}{3600 \times \eta} = 11,28 \text{ kW}$$

Por tanto, en este caso se necesita aportar 11,28 kW en esta soplante/ compresor.

6.2.2.5. Balance de energía global bombas y compresor

Se realiza una tabla resumen con la energía necesaria para utilizar las bombas y el compresor (P-101, P-102, P-103 y C-101).

Energía Bomba P-101 (kW)	1592,77
Energía Bomba P-102 (kW)	1679,19
Energía Bomba P-103 (kW)	0,12
Energía Compresor C-101 (kW)	11,28
Energía total en bombas y compresor (kW)	3283,36

Tabla 17: Balance energético global bombas

Se obtiene que se necesita aportar 3283,36 kW para hacer que todos estas bombas y compresor funcionen. Para hacer funcionar tanto las bombas, compresor e intercambiadores de calor se necesita una aportación de 8425,68 kW para hacer funcionar la instalación. Por tanto, a partir de aquí se pueden sacar algunas relaciones.

$$\frac{\text{kJ aportado al sistema}}{\text{kg } CO_2} = 8245,68 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \times \frac{\text{s}}{0,057 \text{ kg } CO_2} = 144.661,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } CO_2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{kJ aportado al sistema}}{\text{kg Ác. fórmico}} &= 8245,68 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \times \frac{\text{s}}{0,119 \text{ kg Ác. fórmico}} \\ &= 69.291,43 \frac{\text{kJ}}{\text{kg Ác. fórmico}} \end{aligned}$$

$$\frac{\text{kJ aportado al sistema}}{\text{kg biomasa}} = 8245,68 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \times \frac{\text{s}}{1,055 \text{ kg biomasa}} = 7.815,81 \frac{\text{kJ}}{\text{kg biomasa}}$$

6.3. Balance económico

Se realiza un balance económico para determinar la posible viabilidad económica de este proyecto. En este balance se ha considerado los costes de materias primas y energía, y los ingresos de productos obtenidos y bonos de carbono por CO₂ evitados a la atmósfera.

6.3.1. Coste de materias primas

Las materias primas empleadas en este proceso son: Biomasa, agua purificada, hidróxido de sodio con una concentración 0,63M y los gases de combustión. Los gases de combustión no consideran costes ya que son la corriente residual de la central térmica considerada.

6.3.1.1. Biomasa

Para obtener el coste de biomasa, se pide presupuesto de un big-bag (1.000 kg) de paja de cebada con destino Birviesca (Burgos) a diferentes empresas. Pero como no se ha obtenido ninguna información respecto del coste al por mayor, se basa este coste en la compra a particulares. Siendo el coste de 150 €/tn de paja de cebada [38] :

Biomasa necesaria (kg/h)	€/tn	Total (€/h)	Total €/año (biomasa)
3797,87	150	569,68	4.990.402,45 €

Tabla 18: Coste biomasa

6.3.1.2. Hidróxido de sodio 0,63 M

Para obtener el coste de hidróxido de sodio, se pide presupuesto a la siguiente página Sigma Aldrich (MERCK) que es un proveedor líder para la industria de Ciencias de la Vida con soluciones y servicios para investigación, desarrollo y producción biotecnológicos, y para desarrollo y producción de tratamientos farmacéuticos. Por tanto, los precios de obtención son más elevados debido a que son compuestos muy purificados y de venta al por menor, por tanto, los precios son más elevados de lo que serían en la escala del proceso considerado, pero se puede utilizar para tener una estimación de costes.

Para la realización de este proceso, se necesita una corriente de NaOH con una concentración de 0,63M (está no se vende tal cual en el mercado). Por tanto, hay que hacer una mezcla de 1M con agua purificada. Para realizar esta mezcla se necesita lo siguiente:

	Necesarios NaOH (L/h)	Molaridad
Agua purificada	2513,31	0
NaOH 1,0 M	4279,41	1
NaOH 0,63 M	6792,72	0,63

Tabla 19: cantidad de agua purificada y NaOH 1,0 M para obtener NaOH 0,63M

- 1 M:

El coste de NaOH de 1,0M es de 950L por 7914 € [39], lo que supone 8,33 €/L. Por tanto, el coste de NaOH 1,0 M es el siguiente:

NaOH 1,0M	€/L	Total (€/h)	Total €/año (NaOH)
4279,414694	8,3305263	35649,77672	312.292.044,09 €

Tabla 20: Coste NaOH 1,0M

También hay que considerar luego en el coste del agua purificada que adicionalmente es necesario 2513, 31 L/h para generar esta mezcla de NaOH 0,63M.

6.3.1.3. Agua purificada

Para realizar este proceso, se necesitan 218978,45 L/h más 2513,31 L/h para generar la mezcla de NaOH 0,63 M, por tanto, se necesitan en total 221491,77L/h, lo que significa es una gran cantidad de agua la cual se tiene que generar en la propia planta ya que no existe una opción viable de transporte del agua purificada con camiones cisterna, ya que es una gran cantidad. Por tanto, se propone instalar una purificadora de agua. Para estimar los costes, se obtienen los datos de una plata purificadora de agua de 8000L/h [40] y se extrapolan los datos hasta obtener los 221491,77 L/h necesarios.

COMPRA DE PURIFICADORA DE AGUA COMO ALTERNATIVA A COMPRAR AGUA PURIFICADA			
Purificadora de agua (osmosis inversa industrial)		Purificadora de agua (osmosis inversa industrial necesaria)	
capacidad (L/h)	8000	Capacidad (L/h)	221491,7617
Potencia eléctrica (kW)	11	Potencia eléctrica (kW)	304,5511723
Consumo de agua (L/h)	10666	Consumo de agua (L/h)	295303,8912
Conversión (%)	75	Conversión (%)	75
Largo (m)	4	Largo (m)	110,7458808
Ancho (m)	1,2	Ancho (m)	33,22376425
Alto (m)	2	Alto (m)	55,37294041
Precio (€) sin contar el IVA	38000	Precio (€) sin contar el IVA	1052085,868
Total coste purificadora de agua (21%IVA)			1.273.023,90 €

Tabla 21: Compra de purificadora de agua como alternativa a comprar agua purificada

Ahora se tiene en cuenta el coste del agua que son 14,04 €/año por la cuota de servicio y 0,6866 €/m³. Por tanto, el coste anual utilizado en la planta de agua purificada es 1.776.153,55 €. Mientras que el coste eléctrico se calcula de la siguiente manera:

$$\text{coste eléctrico} \left(\frac{\text{€}}{\text{año}} \right) = \text{Tarifa} \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) * \text{Potencia} (\text{kW}) * 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}}$$

Se considera que la tarifa de coste eléctrico es de 0,104 €/kWh a nivel industrial[41]

Siendo el coste eléctrico de la purificadora de agua

$$\text{coste eléctrico} = 0,104 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) * 304,55 (\text{kW}) * 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} = 277458,3 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

El coste total de la purificadora de agua considerando la compra, un año de suministro de agua y el coste eléctrico es:

Compra purificadora de agua (21%IVA)	1.273.023,90 €
Coste eléctrico purificadora (€/año)	277458,3 €
Coste agua (€/año)	1.776.153,55 €
Coste total purificadora + 1 año de agua purificada	3.326.635,75 €

Tabla 22: Coste total purificadora de agua

Por tanto, se realiza una tabla con el coste total de las materias primas:

Componente	Total €/año
Biomasa	4.990.402,45 €
Agua purificada	2.053.611,85 €
Compra purificadora de agua	1.273.023,90 €
Hidróxido de sodio	312.292.044,09 €
Total	320.609.082,29 €

Tabla 23: Coste total materias primas

6.3.2. Coste de energía

El coste de energía se divide en dos partes:

- Energía térmica para los intercambiadores de calor. La tarifa de coste térmico de gas natural es 0,0481 €/ kWh. La potencia necesaria para estos intercambiadores se detalla en esta tabla.

COSTE ENERGÍA TÉRMICA	
kW generados en intercambiador E-101	-35647,07245
kW generados en intercambiador E-105	-40863,75
kW generados en intercambiador E-106	40273,08
kW generados en intercambiador E-107	41380,07
kW necesarios en los intercambiadores de calor	5142,32

Tabla 24: Coste energía térmica

A partir de esta fórmula se obtiene el coste de energía térmica.

$$\text{coste energía térmica} \left(\frac{\text{€}}{\text{año}} \right) = \text{Tarifa térmica} \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) * \text{Potencia (kW)} * 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}}$$

$$\text{coste energía térmica} = 0,0481 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) * 5142,32 \text{ (kW)} * 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} = 2.166.748,67 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

- Energía eléctrica para las bombas y compresores. La tarifa de coste eléctrico es 0,104 €/kWh. La potencia necesaria para las bombas y compresores se detalla en esta tabla.

COSTE ENERGÍA ELÉCTRICA	
Bomba P-101 (kW)	1592,77
Bomba P-102 (kW)	1679,19
Bomba P-103 (kW)	0,12
Compresor C-101 (kW)	11,28
kW necesarios en bombas y compresor	3283,36

Tabla 25: Coste energía eléctrica

$$\text{coste energía eléctrica} \left(\frac{\text{€}}{\text{año}} \right) = \text{Tarifa eléctrica} \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) * \text{Potencia (kW)} * 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}}$$

$$\text{coste energía eléctrica} = 0,104 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) * 3283,36 \text{ (kW)} * 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} = 2.991.269,18 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Por tanto, el coste de energía final es cinco millones ciento cincuenta y ocho mil diecisiete euros con ochenta y cinco céntimo (5.158.017,85 €) al año.

COSTE ENERGÉTICO GLOBAL	
Coste energía térmica (€/año)	2.166.748,67 €
Coste energía eléctrica (€/año)	2.991.269,18 €
Coste energía total (€/año)	5.158.017,85 €

Tabla 26: Coste energético global

6.3.3. Venta de productos

Los productos obtenidos en esta planta son: ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, gliceraldehído, glicolaldehído y lignina.

Para obtener el precio de venta de los productos obtenidos, se pide presupuesto a la siguiente página Sigma Aldrich (MERCK) que es un proveedor líder para la industria de Ciencias de la Vida con soluciones y servicios para investigación, desarrollo y producción biotecnológicos, y para desarrollo y producción de tratamientos farmacéuticos. Por tanto, los precios de venta son más elevados debido a que son compuestos muy purificados y de venta al por menor, por tanto, los precios son más elevados de lo que serían, pero se puede utilizar para tener una estimación de los ingresos. A partir de estas ofertas, se realiza la siguiente tabla para obtener los ingresos por la venta de los productos:

INGRESOS				
Componentes	Cantidad (kg/h)	€/kg	Total (€/h)	Total (€/año)
Ácido fórmico	427,64	38,96[42]	16660,85	145.949.061,84 €
Ácido acético	371,86	24,88 [43]	9251,90	81.046.617,68 €
Ácido láctico	332,02	16,96[44]	5631,04	49.327.867,90 €
Gliceraldehído	159,37	62800[45]	10008368,13	87.673.304.839,88 €
Glicolaldehído	132,81	33400[46]	4435768,25	38.857.329.905,15 €
Lignina	835,53	8[47]	6684,25	58.554.055,40 €
Total				126.865.512.347,86 €
Total (sin contar el gliceraldehído ni el glicolaldehído)				334.877.602,83 €

Tabla 27: Ingresos por venta de productos

Como el precio del gliceraldehído y el glicolaldehído considerado es muy elevado, ya que se trata de un componente muy purificado para venta al por menos, se decide no considerar estos productos en los ingresos del proyecto con el fin de obtener una estimación más realista. Adicionalmente, la corriente de subproductos no entra en la venta de productos ya que no se tiene identificada su composición.

6.3.4. Bonos de carbono

Como en este proyecto, se evitan toneladas de CO₂, se obtienen bonos de carbono. Estos bonos de carbono se pueden vender a otras empresas. El coste de estos bonos según la página web “Investing” [48], se obtienen el precio promedio de estos bonos desde el 01-Ene-23 hasta el día 13-Dic-23, siendo este de 85,06 €/tn CO₂ evitada. Por tanto, en este caso se obtiene los siguientes ingresos:

BONOS DE CARBONO			
CO ₂ (kg/h)	tn CO ₂ /año	€/tn CO ₂ evitado	Total (€/año)
204,57	1792,0332	85,06	152.430,34 €

Tabla 28: Ingresos bonos de carbono

6.3.5. Balance económico total

Se realiza un Balance económico total en el cual se obtiene unos ingresos de 9.283.087,37 € al año.

BALANCE TOTAL	
Coste de materias primas	320.588.927,95 €
Coste de energía total	5.158.017,85 €
Ingresos de productos y bonos de carbono (sin contar gliceraldehído ni glicolaldehído)	334.877.602,83 €
Bonos de carbono	152.430,34 €
Beneficios	9.283.087,37 €

Tabla 29: Balance económico total

7. TRABAJOS FUTUROS

Tras la realización del trabajo, se detectan puntos de posibles mejoras para trabajos futuros, como son:

- En la reacción principal para la obtención de ácido fórmico se obtienen muchos productos como son ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, gliceraldehído y glicolaldehído. Por cada mol de glucosa, se obtienen los siguientes productos 0,63 moles de ácido fórmico; 0,42 moles de ácido acético; 0,25 moles de ácido láctico; 0,15 moles de glicolaldehído y 0,12 moles de gliceraldehído. Por ello, una idea de trabajo a futuro será investigación en esta reacción para que la selectividad hacia la obtención de ácido fórmico sea mayor. Adicionalmente otra mejora sería la reducción de la concentración de agua ya que se trata de la materia prima más utilizada en este trabajo
- En este trabajo se emplea el término “subproductos” dado que no se han realizado investigaciones que determinen los productos en los que se convierte la glucosa. Por ello, sería conveniente determinar la composición de dichos subproductos para poder obtener unos rendimientos mayores en caso de poder convertir estos subproductos en glucosa y recircularla, o para obtener un subproducto de valor añadido en la industria. En este trabajo, la relación de ácido fórmico/ biomasa es de $0,16 \frac{kg \text{ác.fórmico}}{kg \text{glucosa}}$ la cual podría aumentarse sustancialmente si se pueden recuperar estos subproductos como glucosa.
- Realizar un diseño más exhaustivo de las etapas que se implementan en esta planta con fichas técnicas de equipos y proveedores oficiales para tener características, dimensionamientos, rendimientos y presupuestos más realistas.
- Mayor ingeniería de detalle, con un P&I de proceso con los lazos de regulación, estrategias de control, parámetros clave y estrategia de funcionamiento de la planta.
- En este trabajo se ha contactado con proveedores para obtener ofertas al por mayor de materias primas, pero como no se han obtenido ninguna información de las mismas, las ofertas tomadas son ofertas al por menor. Debido a ello, para realizar un presupuesto más realista en un futuro sería conveniente tener ofertas de proveedores al por mayor.



8. CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha realizado un diseño de planta industrial de obtención de ácido fórmico a partir de los gases de combustión (CO_2 principalmente) con medio hidrotermal. Esto se realiza para obtener un compuesto de valor añadido, como es ácido fórmico, a partir de un residuo industrial como es el CO_2 proveniente de los gases de combustión. En este caso se toman las emisiones de CO_2 de una central térmica de biomasa en Briviesca (Burgos), que tiene unas emisiones de CO_2 de 1.792.000 kg/año. En este trabajo se utiliza un compuesto orgánico como agente reductor, la glucosa que se obtiene a partir de paja de cebada ya que es el material orgánico con menor coste, mayor accesibilidad por la zona y con mayor cantidad de glucosa.

Para la realización de esta planta primero se realiza una operación de captación del CO_2 y conversión en bicarbonato sódico en un absorbedor mediante sosa cáustica. A continuación, se realiza una obtención de glucosa a partir de paja de cebada mediante agua en estado supercrítica. Tras la obtención de la glucosa y el bicarbonato sódico, se realiza una reacción en un reactor tubular para obtener ácido fórmico. Después, se realiza una operación de recuperación del bicarbonato sódico que no reacciona mediante un filtro de membrana y finalmente, se realiza una concentración del ácido fórmico mediante una torre de destilación.

Para realizar este proyecto, se introducen las siguientes materias primas:

- 33.269.341 kg/ año de biomasa
- 1.912.592.420 kg/ agua purificada
- 7.479.113 kg/ año gases de combustión (de los cuales 1.792.000 kg CO_2 /año).
- 59.328.677 kg/ año sosa cáustica

Para obtener los siguientes productos:

- 3.746.098 kg/año ácido fórmico.
- 3257460 kg/año ácido acético.
- 2.908.505 kg/ año ácido láctico.
- 1.396.072 kg/ año gliceraldehído
- 1.163.352 kg/ año glicolaldehido

Es decir, en este proceso se evitan 1.792.000 kg CO_2 /año a la atmósfera y a partir de ello se obtiene 3.746.098 kg ácido fórmico/año, lo que significa que se obtienen 2,1 kg ácido fórmico/ kg CO_2 y se consumen 18,6 kg biomasa/ kg CO_2 . Adicionalmente para la realización de este proyecto existe un consumo energético de 144.661 KJ/ kg CO_2 .

Finalmente, se realiza un balance económico teniendo en cuenta tanto los costes de materias primas, coste eléctrico (bombas e intercambiadores de calor), coste de una planta purificadora de agua, y teniendo en cuenta los ingresos de venta de productos obtenidos e ingresos por venta de bonos de carbono. Tras realizar este balance económico se determina que la planta obtendría un beneficio de 9.283.087,37 € al año.



9. BIBLIOGRAFÍA/REFERENCIAS

- [1] “Consecuencias del efecto invernadero - Iberdrola.” Accessed: Mar. 26, 2023. [Online]. Available: <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/consecuencias-efecto-invernadero>
- [2] E. De la Cruz Alonso, “Estimación de las emisiones de CO₂ en Europa a través de la Identidad de Kaya,” Universidad de Valladolid, 2016.
- [3] “El Acuerdo de París,” Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico (Gobierno de España). Accessed: Apr. 28, 2024. [Online]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/naciones-unidas/elementos-acuerdo-paris.html>
- [4] “Captura y almacenamiento de CO₂. Tecnologías de captura.” Accessed: May 06, 2023. [Online]. Available: <https://minasyenergia.upm.es/investigacion/co2/cac.2.htm>
- [5] M. C. Clemente Jul and J. Rodrigo Naharro, “COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN LA GENERACIÓN DE ENERGÍA,” *Anales de la Real Academia de Doctores de España*, 2009.
- [6] P. Gayán Sanz, “aragonito”, Accessed: May 06, 2023. [Online]. Available: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>.
- [7] A. A. Olajire, “Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 3–4, pp. 74–92, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.JCOU.2013.10.004.
- [8] M. Aresta (Ed.), *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Weinheim, Germany, 2010.
- [9] M.M. Halmann, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide, Methods for Recycling CO₂ into Useful Products*. UK, 1993.
- [10] M.M. Halmann and M. Steinberg, *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*. UK, 1998.
- [11] A. A. Olajire, “Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 3–4, pp. 74–92, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.JCOU.2013.10.004.
- [12] Maciej Serda *et al.*, “Synteza i aktywność biologiczna nowych analogów tiosemikarbazonowych chelatorów żelaza,” *Uniwersytet śląski*, vol. 7, no. 1, pp. 343–354, 2013, doi: 10.2/JQUERY.MIN.JS.
- [13] A. Lladó Sánchez, “Estudio del almacenamiento de energía mediante aire comprimido. Los sistemas CAES (Compressed Air Energy Storage),” Universidad Politécnica de Cataluña, 2015.
- [14] “Almacenamiento de energía solar con dióxido de carbono comprimido -.” Accessed: Apr. 28, 2024. [Online]. Available: <https://worldenergytrade.com/almacenamiento-de-energia-solar-con-dioxido-de-carbono-comprimido/>
- [15] A. G. and G. K. S. P. G.A. Olah, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Weinheim, Germany, 2009.



- [16] S. R. Capellino and N. L. Cassani, "PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO," UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL FACULTAD REGIONAL VILLA MARÍA, 2021.
- [17] L. M. Montenegro Galvez, "Instalación de una planta de producción de Ácido Fórmico mediante reacción directa a partir de Dióxido de Carbono," Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, 2021.
- [18] R. B. Moreno, "Tema 1: Productos básicos de la síntesis industrial Procesos Químicos Industriales Ingeniero Químico Universidad de Granada".
- [19] B. Sieiro Pereira, G. García Casassas, M. Servera Monserrat, R. Tkatchenko, and R. Ferra Gimenez de la Fuente, "PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO," Universidad Autónoma de Barcelona, 2015.
- [20] D. L. Uribe Santos, "Recuperación de ácidos orgánicos de mezclas acuosas mediante adsorción en lecho móvil simulado (SMB)," Universidad Complutense de Madrid, 2021.
- [21] M. Andérez-Fernández *et al.*, "Formic acid production by simultaneous hydrothermal CO₂ reduction and conversion of glucose and its derivatives," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 139, p. 104504, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.JTICE.2022.104504.
- [22] A. I. de Lucas Herguedas, C. del Peso Taranco, E. Rodríguez García, and P. Prieto Paniagua, *BIOMASA, BIOCOMBUSTIBLES Y SOSTENIBILIDAD*. ISBN:978-84-931891-5-0: Centro Tecnológico Agrario y Agroalimentario. ITAGRA.CT, 2012.
- [23] M. G. Macías Tello, "PELÍCULAS A BASE DE NANOCELULOSA DOPADA CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y DIÓXIDO DE TITANIO PARA SU POSIBLE APLICACIÓN COMO MATERIAL ELECTROCONDUCTOR," Universidad de Guadalajara, 2020.
- [24] S. Rivas Siota, "Valorización de Hemicelulosas de Biomasa Vegetal," Universidad de Vigo, 2014. Accessed: May 07, 2023. [Online]. Available: <https://es.scribd.com/document/460894997/Valorizacion-de-hemicelulosas-de-biomasa-vegetal>
- [25] I. Ortega Álvarez, "PLANTA DE HIDRÓLISIS DE CELULOSA EN AGUA SUPERCRÍTICA," Universidad de Valladolid, 2009.
- [26] D. A. Cantero, M. Dolores Bermejo, and M. José Cocero, "High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors," *Bioresour Technol*, vol. 135, pp. 697–703, May 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2012.09.035.
- [27] "Cienciadelux – Página 25 – Blog de Enrique Castaños dedicado a la enseñanza y la divulgación de la ciencia." Accessed: May 07, 2023. [Online]. Available: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/page/25/>
- [28] R. Barbeiro, "Fluidos supercríticos y líquidos iónicos: ventajas y aplicaciones a bajo impacto ambiental," Universidad Politécnica de Cartagena, 2019.
- [29] A. Espíritu Rafael and E. W. Quispe Camarena, "GRADO DE ABSORCIÓN DEL DIOXIDO DE CARBONO POR LOS ABSORBENTES QUÍMICOS, HIDROXIDO DE SODIO Y MONOETANOLAMINA, EN UNA COLUMNA DE RELLENO EN EL LABORATORIO DE OPERACIONES Y PROCESOS UNITARIOS DE LA FIQ-UNCP," Universidad Nacional del Centro del Perú, 2012.



- [30] “Torres de Absorción de Gases, una de las maneras de separar las mezclas químicas — Steemit.” Accessed: May 08, 2023. [Online]. Available: <https://steemit.com/spanish/@frankjavier/torres-de-absorcion-de-gases-una-de-las-maneras-de-separar-las-mezclas-quimicas>
- [31] R. Susial Martín, “DETERMINACIÓN DE LA ENVOLVENTE DE FASES DE MEZCLAS BINARIAS DE COMPONENTES DEL BIOGÁS CON UN RESONADOR DE MICROONDAS,” Universidad de Valladolid, 2019.
- [32] “EXTRACCIÓN MEDIANTE CO₂ SUPERCRÍTICO | Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación.” Accessed: May 06, 2023. [Online]. Available: <https://www.ucm.es/otri/complutransfer-extraccion-mediante-co2-supercritico>
- [33] L. Vaquerizo Martín and M. J. Cocero Alonso, “RETROFITTING OF BIOMASS ULTRAFAST HYDROLYSIS BY SUPERCRITICAL WATER. EFFECTIVE DESIGN OF UPSTREAM AND DOWNSTREAM UNITS,” 2019.
- [34] “Water,” National Institute of Standards and Technology (NIST). Accessed: Mar. 08, 2024. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=water&Units=CAL&cTG=on&cTC=on&cTP=on&cTR=on&cIE=on&cIC=on>
- [35] “Libro del Web de Química del NIST,” National Institute of Standards and Technology (NIST). Accessed: Mar. 08, 2024. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [36] M. Andrés Fernández, “SIMULTANEOUS VALORISATION OF CO₂ AND BIOMASS BY MEANS OF HYDROTHERMAL MEDIA: GREEN ALTERNATIVE FOR THE OBTENTION OF FORMIC ACID,” 2022.
- [37] Junta de Castilla y León, “La biomasa forestal en Castilla y León”.
- [38] “AgroAnuncios.es - Venta de Paja de cebada en Valladolid.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.agroanuncios.es/pj112264/Venta-de-Paja-de-cebada-en-Valladolid.html>
- [39] “Hidróxido de sodio solution 1 M (mol/L), EMPROVE® EXPERT | Sigma-Aldrich.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/mm/137031>
- [40] “Osmosis Inversa Industrial 8000 litros/hora - Aqua Energy -.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://aquaenergy.es/producto/osmosis-inversa-industrial-8000-litros-hora/>
- [41] “PRECIO NETO DE LA ELECTRICIDAD PARA USO DOMÉSTICO Y USO INDUSTRIAL,” *Ministerio de Industria y Turismo (Gobierno de España)*, 2023, Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: https://www.mintur.gob.es/es-es/IndicadoresyEstadisticas/BoletinEstadistico/Energ%C3%ADa%20y%20emisiones/4_12.pdf
- [42] “Ácido fórmico ≥95%, FCC, FG | Sigma-Aldrich.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/w248703>



- [43] “Ácido acético natural, $\geq 99.5\%$, FG | Sigma-Aldrich.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/w200603>
- [44] “Lactic acid 85%, FCC | 50-21-5.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/w261106>
- [45] “DL-Glyceraldehyde $\geq 90\%$ (GC) | 56-82-6.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sigma/G5001>
- [46] “Glycolaldehyde dimer crystalline, mixture of stereoisomers. Melts between 80 and 90 °C depending on stereoisomeric composition | 23147-58-2.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/G6805>
- [47] “Suministro De Fábrica Lignina Cas 105859-97-0 - Buy Factory Supply Lignin,Lignin Cas 105859-97-0,Factory Supply Lignin Cas 105859-97-0 Product on Alibaba.com.” Accessed: Mar. 11, 2024. [Online]. Available: <https://spanish.alibaba.com/product-detail/Factory-supply-Lignin-CAS-105859-97-1600957587695.html>
- [48] “Datos Históricos del Emisiones de Carbono - Investing.com.” Accessed: Apr. 27, 2024. [Online]. Available: <https://es.investing.com/commodities/carbon-emissions-historical-data>