



Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

Trabajo de Fin de Grado

PRODUCCIÓN DE BIOETANOL A
PARTIR DE RESIDUOS
BIOLIGNOCELULÓSICOS

Pablo Sanz Coronel

Curso Académico 23/24



Universidad
Rey Juan Carlos

GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

Trabajo de Fin de Grado

El presente trabajo, titulado “PRODUCCIÓN DE BIOETANOL A PARTIR DE RESIDUOS BIOLIGNOCELULÓSICOS”, constituye la memoria correspondiente a la asignatura Trabajo de Fin de Grado que presenta D. Pablo Sanz Coronel como parte de su formación para aspirar al título de Graduado en Ingeniería de la Energía. Este trabajo ha sido realizado en la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos en el Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica.

Móstoles, 9 de octubre de 2023

©2023 <Pablo Sanz Coronel>

Algunos derechos reservados

Este documento se distribuye bajo la licencia "Atribución 4.0 Internacional" de Creative Commons,

disponible en: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.es>

ANEXO*

(*) A rellenar por los alumnos matriculados en los Dobles Grados ofertados por la ESCET

ORIGINALIDAD DEL TRABAJO FIN DE GRADO

El alumno/a Pablo Sanz Coronel con DNI 50488525Y matriculado en el doble grado en Ingeniería Química e Ingeniería de la Energía, que presenta el TRABAJO FIN DE GRADO correspondiente al grado de Ingeniería de la Energía titulado ***Producción de bioetanol a partir de residuos biolignocelulósicos.***

Declara que al menos el 80% de la memoria del TRABAJO FIN DE GRADO es original y no presenta solapamiento con el otro Trabajo Fin de Grado defendido o por defender.

lunes, 9 de octubre de 2023

Fdo. Pablo Sanz Coronel

Contenido

1. Resumen.....	1
2. Introducción.....	2
2.1. Crisis climática.....	2
2.1.1. Tratamiento de contaminantes	2
2.1.2. Sustitución de energía de origen fósil.....	4
2.2. Biocombustibles	5
2.2.1. Biocombustibles líquidos.....	6
2.3. Bioetanol en la crisis climática	8
3. Objetivos.....	9
4. Resultados.....	10
4.1. Condiciones de partida	10
4.2. Descripción del proceso.....	12
4.2.1. Pretratamiento	12
4.2.2. Hidrólisis-Fermentación.....	18
4.2.3. Purificación del etanol	22
4.3. Cálculos.....	24
4.3.1. Pretratamiento	25
4.3.2. Hidrólisis y fermentación.....	27
4.3.3. Etapa de purificación.....	33
4.3.4. Cambiadores de calor	38
4.4. Análisis económico.....	39
4.5. Mejoras del proceso.....	40
5. Conclusiones.....	42
6. Bibliografía.....	43

I. Resumen

El cambio climático es un problema que afecta a todo el mundo y cuyas vías de actuación son muy variadas. Para demostrarlo, se ha realizado el estudio de la producción de un biocombustible, el bioetanol, a partir de residuos, diseñando un proceso que ayuda en la sustitución de los combustibles fósiles, y, además, revaloriza los residuos cuya elevada producción en la actualidad también provoca serios problemas a nivel global.

El primer paso es la elección del tipo de residuo, ya que sus diferentes características afectan en gran medida a las etapas del proceso. El residuo seleccionado es la fracción verde (poda y jardinería) que se caracteriza por su homogeneidad y producción constante, así como su recogida selectiva. La corriente inicial se ha supuesto teniendo en cuenta una producción típica por habitante y una población.

En el pretratamiento se estudian diferentes procesos y se criban en función de diferentes aspectos hasta seleccionar dos: la explosión por vapor y el método del agua líquida caliente (LHW). Estos procesos se comparan y debido a que el vapor genera más inhibidores de fermentación, se elige el método LHW, siendo precedido por un proceso de molienda mediante cuchillas para reducir el tamaño y aumentar la superficie de contacto de la biomasa.

En las etapas siguientes, hidrólisis y fermentación, se estudian las diferentes opciones de operación: la vía por la que se realiza la hidrólisis (ácida, rápida o enzimática), el microorganismo que realizará la fermentación y el modo de realizar ambos procesos (por separado o simultáneos). Se comparan todas las opciones y la configuración final es hidrólisis por vía enzimática, el organismo fermentativo es la levadura *Saccharomyces cerevisiae* y ambos procesos se realizan en el mismo reactor simultáneamente.

Por último, para el sistema de separación se eligen las operaciones que bibliográficamente presentan mejores resultados con un desarrollo tecnológico superior: la centrifugación y la destilación extractiva.

A continuación, se procede a caracterizar todas las corrientes y equipos empleando relaciones empíricas obtenidas de bibliografía y balances de masa y energía, así como el programa de simulación Aspen Plus para la destilación extractiva y los cambiadores de calor necesarios.

Por último, se realiza un análisis de rentabilidad mediante el método de los porcentajes y definiendo todos los costes asociados a equipos y a compras, además de los beneficios, todo ello bajo unas condiciones específicas. Se tienen en cuenta 3 escenarios: uno base con lo mencionado, otro aplicando un descuento típico de estos proyectos a la inversión y un último suponiendo que el proyecto surge de una oferta pública de gestión de los residuos. El resultado de este análisis económico mostró que el segundo escenario era el más rentable con los siguientes valores: un VAN de 8.028.278,81€, y una TIR de 16,96%. Estos valores confirman la rentabilidad del proyecto haciendo que no solo sea interesante desde un punto de vista energético y ambiental, sino también económico.

2. Introducción

2.1. Crisis climática

La situación actual del mundo se contextualiza en la lucha contra diferentes problemas: la producción descontrolada, la sobrepoblación mundial, la contaminación en todas sus formas, etcétera. De todos ellos, el cambio climático es uno de los más urgentes. Para solventarlo, es necesario un cambio de perspectiva en el que la dependencia de los combustibles fósiles debe desaparecer. Para llevar a cabo este cambio de manera que no afecte en gran medida al modelo de vida actual se está actuando por diferentes vías.

2.1.1. Tratamiento de contaminantes

A partir de mediados del siglo XVIII, con la industrialización, se empezó a emitir grandes cantidades de elementos contaminantes a la atmósfera, a los ríos y mares y también a producir residuos nocivos. Y no fue hasta años después que se descubrió que este comportamiento afectaba de manera negativa a la Tierra. En el siglo XIX dos científicos diferentes observaron el mismo fenómeno: que el CO₂ absorbe más calor en presencia de la luz solar que otros gases. Este descubrimiento se asocia a John Tyndall en 1859, pero unos años antes Eunice Foote, también llegó a las mismas conclusiones. Ambos científicos fueron los primeros en dar evidencias de que la contaminación atmosférica conllevaba un cambio en el clima global. (Sorenson, 2011)

Desde entonces, las pruebas que han ido surgiendo sobre la contaminación atmosférica no hacen más que probar que la emisión de elementos contaminantes debe ser vigilada. También es importante la contaminación de aguas y suelos, entre otros aspectos. Por lo tanto, un primer paso a tomar para paliar los años de contaminación indiscriminada es el tratamiento de las zonas afectadas.

En el caso de la contaminación atmosférica, el tratamiento de las emisiones consiste en la captura de los elementos nocivos, siendo el CO₂ el mayoritario. Para su captura se conocen varios métodos y se encuentran en investigación y desarrollo más aún, ya que es un sector en crecimiento. A continuación, en la Figura 1, se puede observar la evolución del número de plantas de captura de CO₂ en la última década según la IEA (International Energy Agency) (Carbon Capture, Utilisation and Storage – Analysis, s. f.).

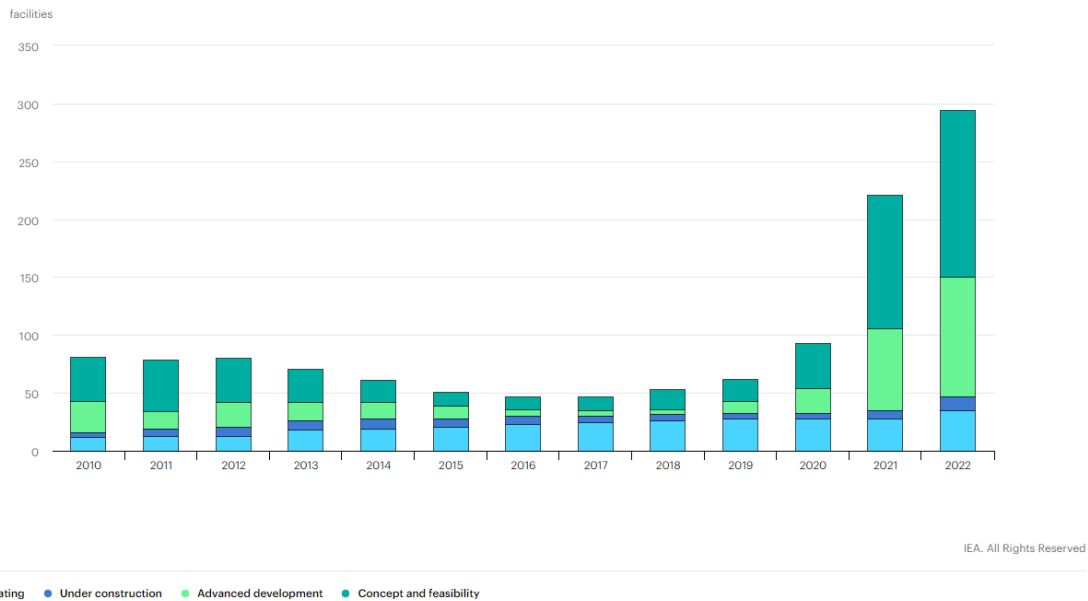


Figura 1. Evolución del número de instalaciones de captura de CO₂.

Se puede observar que, en los últimos 3 años, el número de instalaciones en desarrollo y construcción prácticamente se ha triplicado. Esto es una señal de que es un sector en expansión y con mucha investigación por delante.

También es interesante conocer sus expectativas a futuro. En la Figura 2, también de la IEA se realiza la comparación de las instalaciones actuales por aplicación y las esperadas para 2030 (Carbon Capture, Utilisation and Storage – Analysis, s. f.).

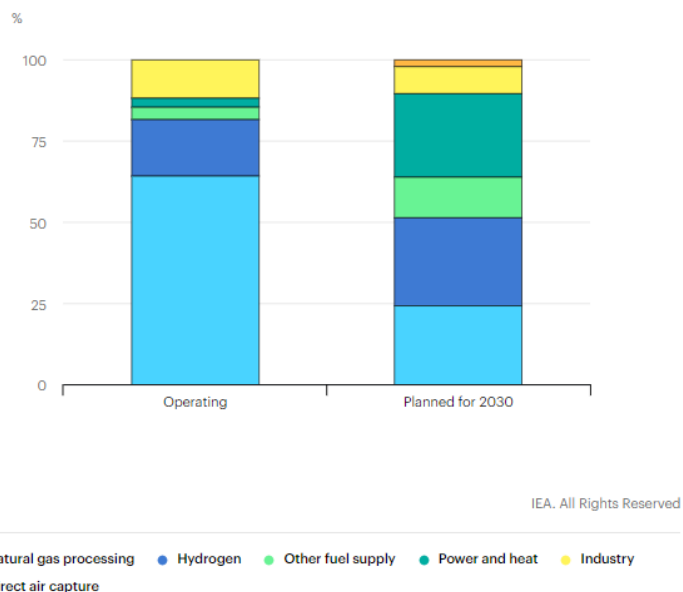


Figura 2. Aplicación de la captura de CO₂ por sectores.

El objetivo es conseguir un reparto equitativo en todos los sectores. El dióxido se puede almacenar más tarde en depósitos geológicos o venderse para su uso en industria, como la alimentaria.

2.1.2. Sustitución de energía de origen fósil

La eliminación de la dependencia de los combustibles fósiles consiste en su mayor parte en su sustitución por energías no contaminantes. Esta labor es muy complicada como se puede apreciar en la Figura 3 (Key World Energy Statistics 2021 – Analysis, s. f.):

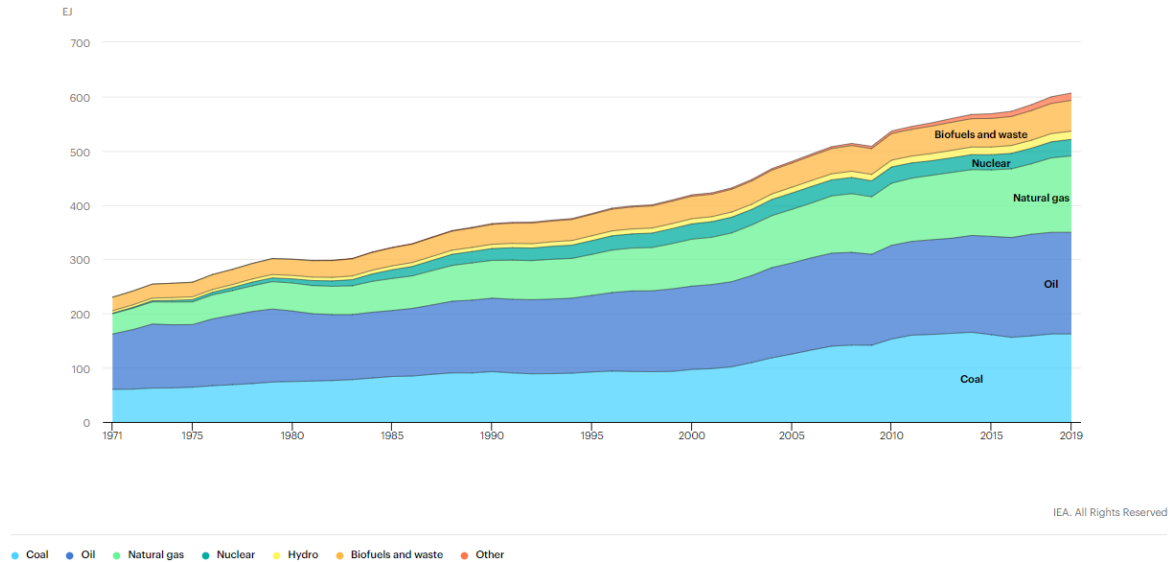


Figura 3. Energía producida por fuente desde 1971 a 2019.

La mayoría de la energía producida es de origen fósil, por lo tanto, para su sustitución, se deben buscar diferentes fuentes como: energías renovables, energía nuclear, hidrógeno y bioenergía.

El plan aceptado globalmente para alcanzar la neutralidad climática se denomina *Net Zero*. El objetivo es reducir las emisiones de CO₂ paulatinamente hasta hacerlas nulas, para el año 2050. En la Figura 4 se puede observar esta evolución: (*Net Zero by 2050 – Analysis, s. f.*)

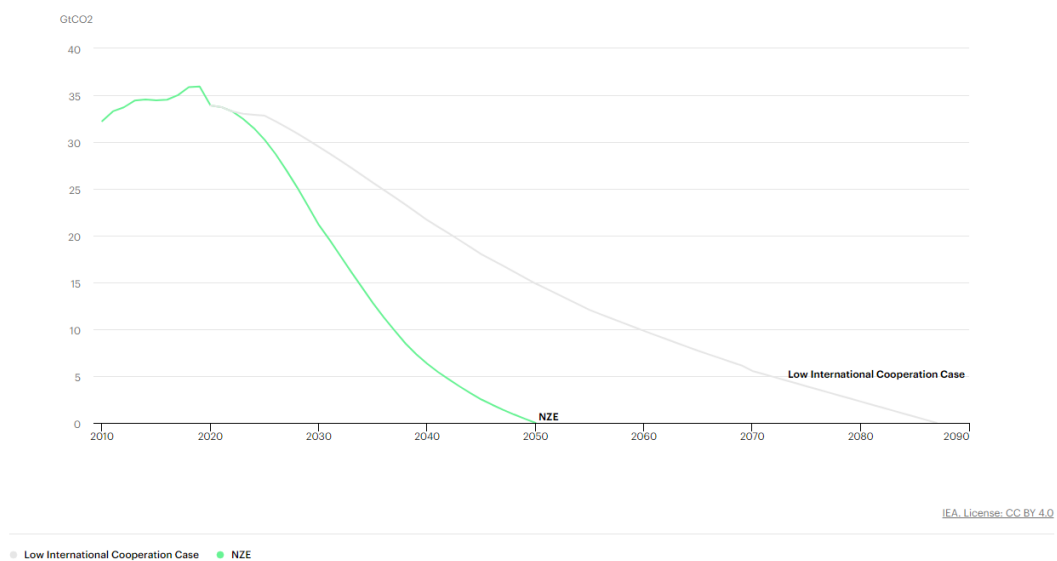


Figura 4. Plan Net Zero de reducción de emisiones contaminantes.

El compromiso internacional es indispensable, ya que, sin él, el periodo de duración del plan sería el doble. Para lograrlo se deben alcanzar ciertas metas en las diferentes tecnologías.

Las energías renovables alcanzaron un 28,7% de la energía generada en 2021, pero para 2030 debe ser superior a un 60% para alcanzar los objetivos del plan Net Zero, por lo que la potencia instalada y la eficiencia energética de estas tecnologías deben mejorar. (*Renewable Electricity – Analysis*, s. f.)

La energía nuclear es otra fuente de reducción de emisiones, en 2021 aportó el 10% de la energía mundial. Este tipo de energía provoca controversia, debido a accidentes como el ocurrido en Chernobyl, sin embargo, su potencial es muy grande debido a la cantidad de energía que produce en relación con el combustible necesario, y todo ello sin emisiones en el proceso de producción. Por lo tanto, es un sector compatible con las energías renovables y que en el plan Net Zero si se tiene en cuenta, teniendo que aumentar su producción en 10 GW por año hasta 2030. (*Nuclear Electricity – Analysis*, s. f.)

El hidrógeno es un compuesto muy interesante en el sector energético, ya que su combustión produce vapor de agua, en vez de CO₂ y otros compuestos más nocivos, por lo tanto, como sustituto de los hidrocarburos es muy prometedor. El principal problema es que su producción actual es, en su mayoría, a partir de los combustibles fósiles. Por lo que el objetivo es llegar a producir 95 Mt en el año 2030, pero de fuentes bajas en emisiones, como electrolizadores o instalaciones basadas en combustibles fósiles o biomasa, pero con sistemas de captura de CO₂. (*Hydrogen Supply – Analysis*, s. f.)

Por último, la energía proveniente de la biomasa. Normalmente se incluye dentro de las energías renovables y es en torno a un 55% de la producción de electricidad en este sector. Originalmente el modo de aprovechamiento era mediante la combustión directa, ya fuese de residuos o cultivos energéticos, pero para obtener un mejor rendimiento del proceso, la materia debe ser tratada. Este sector, las biorrefinerías, consiste en transformar el material biológico original en combustibles más útiles y eficientes, los biocombustibles. Por lo tanto, el objetivo para 2030 es la producción de 80 EJ de energía de las biorrefinerías, partiendo de 42 EJ actuales. Este sector está en expansión y es muy importante debido a su capacidad para sustituir los combustibles fósiles con la tecnología ya instalada o con similares. (*Bioenergy – Analysis*, s. f.)

2.2. Biocombustibles

Los biocombustibles tienen propiedades similares a los combustibles fósiles, pero su obtención es a partir de materia orgánica actual. La principal ventaja es que su impacto ambiental se considera nulo, debido a que esta materia prima orgánica, en su mayoría de origen vegetal, fijó cierta cantidad de CO₂ en su crecimiento y el que se supone que emita en su combustión es el mismo. En la práctica no es así, el transporte y transformación de la materia prima conlleva una contaminación no prevista, pero, aun

así, su impacto es mucho más reducido que el de los combustibles de origen fósil. Además de que se pueden instalar sistemas de captura de CO₂ en las plantas de transformación, reduciendo las emisiones.

La producción de biocombustibles ha ido evolucionando, de tal manera que se divide en tres generaciones:

- Primera Generación. Los biocombustibles proceden de cultivos energéticos, cultivos cuyo fin es producir materia orgánica única y exclusivamente para producir estos productos. Generan mucha controversia, ya que ocupan terreno de cultivo y consumen recursos, como el agua.
- Segunda Generación. La materia prima son residuos, de todo tipo, urbanos, industriales, agrícolas, ganaderos, etcétera. El proceso es más complejo, pero se aprovechan los residuos.
- Tercera Generación. A partir de algas marinas. Son los biocombustibles más novedosos y con mucha investigación aún que realizar. Los procesos son los más caros y complejos.

Actualmente, los que generan más interés son los de segunda generación. Este tipo de biocombustibles son muy importantes actualmente porque se encuentran en el marco de la economía circular. Este concepto lo que pretende es alargar la vida útil de los productos o, en su caso, de los materiales de los que se compone. De esta manera, antes de plantearse el vertedero, hay que seguir la siguiente jerarquía de sucesos: reutilización, reciclaje, valorización energética y vertedero. Se estima que cada año se producen 11.200 millones de toneladas de residuos sólidos. Es una gran cantidad que se acumula año tras año, por lo que usarlos como materia prima ayudaría a reducir su número y a la producción de compuestos de interés. (*Solid Waste Management*, 2017)

Las biorrefinerías son las encargadas de producir estos biocombustibles, dependiendo del tipo de residuo y del producto final deseado, hay muchas plataformas y procesos. Se puede dividir en biocombustibles sólidos (carbón vegetal), líquidos (biodiésel, bioturbosina, bioetanol...) y gaseosos (gas de síntesis, biogás...) y se producen otros compuestos de interés como el compost, aceites de pirólisis, glicerina, etc. Es un sector muy amplio y en expansión, con mucha investigación en proceso.

2.2.1. Biocombustibles líquidos

Uno de los sectores que genera más problemas en la sustitución de los combustibles fósiles es el del transporte, por lo que el uso de biocombustibles supondría un gran avance. Por ello, la producción de biocombustibles líquidos es una prioridad, así como su investigación en la aplicación del motor de combustión interna. Los biocombustibles que generan más interés son el biodiésel y el bioetanol.

Estos productos tienen algunas desventajas en sus propiedades en comparación con los combustibles tradicionales, que hay que tener en cuenta. Tienen un poder calorífico inferior en general, por lo que liberan menos energía. Sus puntos de ebullición y congelación son diferentes, pudiendo ocasionar problemas como el del biodiésel, que en entornos fríos puede llegar a solidificarse. Para su uso actual se deben mezclar con el combustible tradicional, ya que los motores están diseñados específicamente

para la gasolina y el diésel. La mayoría de las gasolineras ya venden esta mezcla, siendo en torno a una relación de 2 a 8 de bioetanol-gasolina y similar para el diésel-biodiésel. También hay motores que son capaces de utilizar directamente bioetanol, como el FlexiFuel, capaz de trabajar con gasolina o bioetanol, o su mezcla.

Entonces los biocombustibles son una baza a tener en cuenta en la reducción de emisiones, pero aún requieren de mucha inversión e investigación. En el plan *Net Zero* están previstos y se espera un aumento en la producción para el año 2030 reflejada en la Figura 5.

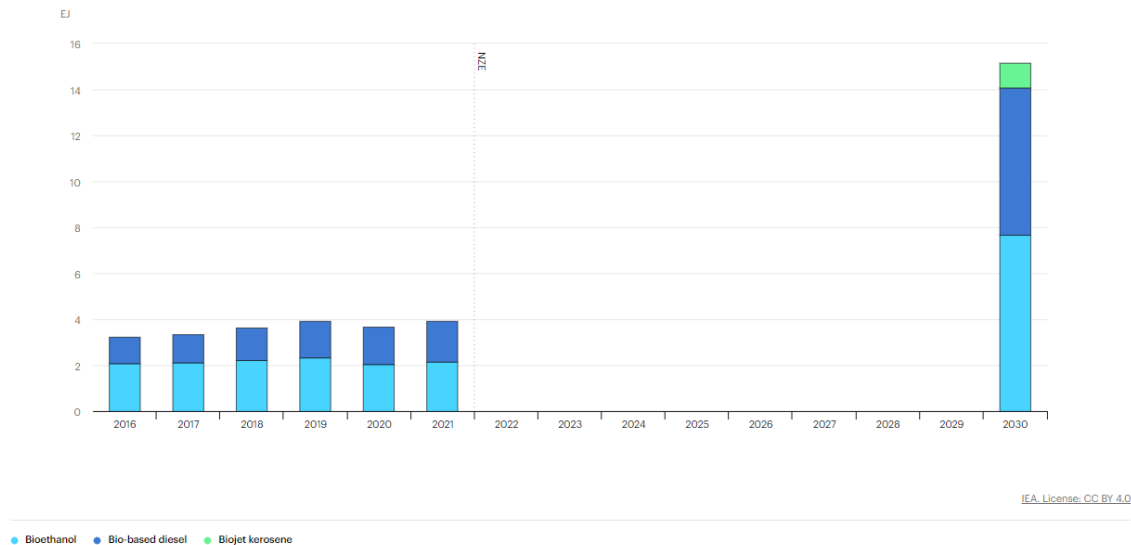


Figura 5. Producción y expectativas de biocombustibles en el plan Net Zero. (Biofuels – Analysis, s. f.)

Con esto se refleja la importancia de los biocombustibles. En este caso se va a estudiar el proceso de obtención del bioetanol.

Bioetanol

El bioetanol es el biocombustible más producido actualmente, en la Figura 5 se puede observar que más de 2 EJ de energía son aportados por este, no solo en el sector del transporte, también se puede utilizar en centrales térmicas o calderas domésticas.

Se puede obtener de diferentes materias primas, siendo el más interesante el de segunda generación, es decir, el que parte de residuos. Para obtener bioetanol se deben conseguir azúcares simples, por lo que los residuos lignocelulósicos son los más adecuados.

El proceso consiste en varias etapas:

- **Pretratamiento.** Es necesario para eliminar la lignina. Hay varias opciones: pretratamiento físico, químico o biológico. Se tratará de hacer un balance entre gasto eléctrico y económico, así como del tiempo necesario y de los productos que se pueden generar en cada alternativa.

- Hidrólisis. Reducción de la celulosa y hemicelulosa a azúcares simples. Hay dos vías: química o biológica. La opción enzimática suele ser la más usada.
- Fermentación. Vía enzimática. Se investigarán diferentes enzimas para tratar de optimizar el precio y el tiempo invertidos. También se estudiará la formación de compuestos secundarios y sus usos.
- Purificación del bioetanol. Separación del producto del resto de compuestos formados y empleados. Es un campo muy amplio, por lo que es interesante estudiar diferentes configuraciones. (Asenjo, 2016)

2.3. Bioetanol en la crisis climática

En la situación actual para alcanzar las metas establecidas en el plan *Net Zero* se debe hacer un esfuerzo conjunto de todas las tecnologías y alternativas posibles. Los biocombustibles tienen un papel fundamental que consiste en la sustitución de los combustibles tradicionales. Para lograrlo de una manera responsable y dentro de la economía circular se usa como materia prima los residuos, ya que son muy numerosos, de producción continua y cuya utilización es beneficioso para la sociedad. Pudiéndose utilizar la tecnología de captura de CO₂ en su producción para reducir su impacto al mínimo posible. El bioetanol es el biocombustible con más uso y cuya producción debe aumentar en gran medida, por lo que estudiar su proceso de producción y optimizarlo es fundamental.

3. Objetivos

El objetivo principal de este estudio se centra en la viabilidad de los procesos relacionados con la biomasa, sobre todo en la implantación de grandes biorrefinerías. Concretamente en los residuos, porque, como se ha mencionado, es un problema de carácter global y su revalorización tendría un interés remarcado.

Aparte de la influencia de la biomasa, también se quiere reflejar las características de obtención de un biocombustible como el bioetanol para demostrar su viabilidad dentro de una industria mayor, una biorrefinería, en el entorno español. Además de tratar de reducir el impacto ambiental del proceso reduciendo las emisiones nocivas y la generación de corrientes de residuo sin uso, aprovechándolas o remarcando su interés a nivel industrial.

Para lograrlo se estudiarán las diferentes alternativas en cada etapa del proceso para tratar de seleccionar las que tienen un impacto menor en el medio ambiente, tratando de establecer un equilibrio entre el coste y el desarrollo tecnológico. También se tratará de optimizar las ya existentes.

Por último, también se remarcará la importancia de la labor de investigación en el campo de la biomasa y los biocombustibles para el desarrollo de procesos viables y sostenibles en la actualidad que se engloben dentro de los objetivos para alcanzar la neutralidad climática en el plan *Net Zero*.

El plan de trabajo consiste en las siguientes etapas:

- La primera etapa supone redactar una introducción que permita reflejar la importancia del tema a tratar y obtener una visión general del campo a investigar.
- La siguiente etapa es de revisión bibliográfica en la que se investigan y deciden las diferentes variantes de las etapas.
- Una vez realizada la revisión bibliográfica se procede a realizar los diferentes cálculos y simulaciones necesarios a lo largo del proceso para caracterizar las corrientes y equipos.
- Además, se realizará un análisis de rentabilidad para estudiar la viabilidad económica del proyecto teniendo en cuenta ciertos aspectos.
- Por último, se propondrán alternativas para mejorar el proceso.

4. Resultados

4.1. Condiciones de partida

El bioetanol, un combustible que se obtiene partiendo de biomasa, cuya combustión tiene un impacto en el medio ambiente considerado nulo tiene la siguiente estructura:

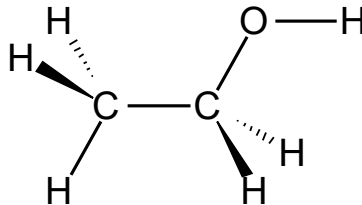


Figura 6. Fórmula desarrollada del etanol.

Para su producción, la materia prima debe ser de naturaleza lignocelulósica, es decir, que su componente mayoritario sea la lignocelulosa. Este material es el que compone la pared celular de las células vegetales, y está compuesto de tres polímeros: lignina, celulosa y hemicelulosa. La celulosa es un polímero que tiene una estructura cristalina y se agrupa en capas, y éstas en paquetes. Y es el compuesto de interés, ya que suele ser el mayoritario y cuya hidrólisis genera azúcares. La hemicelulosa es una mezcla de carbohidratos, cuyos polímeros más abundantes y comunes son pentosas y hexosas, siendo el xilano el mayoritario en maderas y materias primas provenientes de la agricultura. Este es el componente que une los tres polímeros. Por último, la lignina es el elemento resistente de la estructura, sus propiedades le permiten ser resistente al agua (impermeabilidad), a la presencia de bacterias y a la oxidación. (Cortes Ortiz, 2014)

Esta estructura celular dificulta la operación de hidrólisis posterior, ya que la lignina es un polímero muy resistente. Por lo tanto, se hace patente la necesidad de un pretratamiento de la biomasa para la disgregación del conjunto, ya sea mediante la eliminación de la hemicelulosa y/o la lignina o cambiando la estructura de la lignina.

Se va a partir de un supuesto: el proceso que se pretende diseñar se va a ubicar en la Comunidad de Madrid, y, por lo tanto, debe ser capaz de tratar los residuos producidos. Los residuos seleccionados son la fracción vegetal, ya que supone una fuente de lignocelulosa y es fácil de separar o de realizar su recogida selectiva, además es un residuo de generación constante, ya que una gran parte la forma la poda o los residuos de jardinería. Por lo que la materia prima de partida se basa en la información pública de producción de fracción vegetal en la Comunidad de Madrid que fue de 9,33 kg/hab, según la propia administración pública. Por lo tanto, para una población de 360.000 habitantes se obtendría una producción en torno a las 3.359 toneladas al año. Al ser una planta que trata residuos, su factor de

operación tiene que ser equivalente a la duración del año, porque los residuos se generan de manera constante todo el tiempo, unas 8.760 horas. (Consejería del Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 2018)

Para obtener unos datos concretos de composición de la corriente inicial se ha supuesto una mezcla inicial de residuos de poda correspondiente a alguno de los árboles más comunes y representativos de España, y más concretamente, de la Comunidad de Madrid. La caracterización de las diferentes especies arbóreas se resume en la siguiente tabla (Gabrielli et al., 2022; Garcia-Maraver et al., 2013; Hasanov et al., 2022; ICRAF Database - Wood Density, s. f.; Miranda et al., 2009; Romaní et al., 2012):

Tabla 1. Composición de diferentes materias primas.

Especie arbórea	Proporción (%)			Densidad (kg/m ³)
	Lignina	Celulosa	Hemicelulosa	
Fresno (Fraxinus exselsior)	24,89	59,96	15,15	680
Encina (Quercus ilex)	19,4	59,7	20,9	800
Olivo (Olea europaea)	35,58	47,37	17,05	990
Rebollo (Quercus pyrenaica)	21,9	55,77	22,33	720
Eucalipto (Eucalyptus Spp.)	35,46	48,56	15,98	820

Los datos presentados se corresponden con la proporción que guardan entre sí los tres componentes ignorando otros que carecen de importancia para la elección. Como se puede apreciar, las especies seleccionadas son de las más características y mayoritarias de España. Para tratar de establecer una corriente real, la capacidad anual de la planta sería la mencionada previamente y sería de una mezcla homogénea de los árboles seleccionados, por lo que las condiciones de partida son:

Tabla 2. Datos de la materia inicial.

Caudal (kg/año)	Proporción (%)			Localización	Factor de operación (h)
	Lignina	Celulosa	Hemicelulosa		
3.358,8	27,45	54,27	18,28	Comunidad de Madrid	8.760

4.2. Descripción del proceso

4.2.1. Pretratamiento

El pretratamiento es la primera etapa del proceso y en muchos casos suele ser la más importante. Su función principal es permitir el acceso a la celulosa. Para lograr esto se estudian muchos parámetros involucrados de la propia biomasa, ya que, al ser una materia prima muy heterogénea, no se tiene un conocimiento exacto de las reacciones y cambios estructurales exactos de esta. Un pretratamiento eficaz debe ser capaz de realizar algunas de las siguientes acciones: (Banerjee et al., 2009; Ewanick & Bura, 2010; McGinnis et al., 1983; Negro et al., 2003)

- Aumentar la superficie de acceso de la biomasa para mejorar el contacto y mejorar la eficiencia del proceso, normalmente se consigue mediante un proceso físico de molienda para reducir su tamaño de partícula y aumentar la superficie específica.
- Modificar estructuralmente la lignina y/o eliminarla, pudiendo ser a través de una desestructuración general de la biomasa, retirando también la hemicelulosa.
- Nula o leve producción de compuestos inhibidores de la fermentación, ya que implicaría una etapa de lavado que aumentaría la complejidad y el coste del proceso.
- Condiciones y coste del proceso: hay que tener en cuenta si el proceso requiere de la compra de reactivos u otros compuestos, si las condiciones de operación son muy exigentes... Es decir, los parámetros que pueden provocar un elevado coste y complejidad de operación.

Hay muchos tipos de pretratamiento y su elección depende de muchos factores, como el coste, la materia prima del proceso, el acceso a diferentes recursos, etcétera. No existe una metodología para la selección de esta operación, cada tipo de pretratamiento tiene sus ventajas y desventajas. Tradicionalmente se emplean o se han estudiado más unos procesos, pero últimamente cada vez surgen nuevos estudios con procesos muy novedosos como el uso de plasma, ultrasonidos, rayos de electrones... En este caso, el objeto de estudio va a ser los procesos tradicionales, que son los más desarrollados. A continuación, se muestra una breve descripción y clasificación:

- Pretratamientos de carácter químico:
 - Tratamiento ácido. El pretratamiento ácido o DAP (*"Dilute acid pretreatment"*) es de los más desarrollados, se basa en el uso de un ácido diluido, normalmente ácido sulfúrico, a elevadas temperaturas para favorecer las reacciones con la biomasa y desestructurarla. (Xu & Huang, 2014; Zhou et al., 2023)
 - Tratamiento alcalino. Este proceso es de los menos exigentes, consistiendo en el empleo de, normalmente, sosa diluida en condiciones leves de temperatura y presión durante un largo periodo de tiempo, permitiendo la deslignificación y solubilización de una parte de la hemicelulosa. (Xu & Huang, 2014; Zhou et al., 2023)

- Disolventes orgánicos (“*Organosolv*”). El objetivo de este proceso es la solubilización de la lignina y la hemicelulosa utilizando disolventes orgánicos como el etanol, metanol y otros más pesados.(Xu & Huang, 2014)
- Líquidos iónicos. Estos compuestos están formados por cationes y aniones unidos por enlaces iónicos, encontrándose en estado líquido por debajo de los 100 °C y su uso permite una solubilización selectiva de la biomasa, pudiendo actuar como catalizadores. (Hasanov et al., 2022)
- Disolventes eutécticos. Son una alternativa a los líquidos iónicos, ya que son menos negativos para el medio ambiente y más eficientes, consisten en la mezcla de un componente que dona un enlace de hidrógeno y otro que lo acepta. El principio de funcionamiento es el mismo que el de los líquidos iónicos. (Chen & Mu, 2019)
- Ozonólisis. Es un pretratamiento oxidativo, en el que se emplea una cantidad muy elevada de ozono en un reactor en condiciones leves y permite una deslignificación selectiva.(Travaini et al., 2016; Xu & Huang, 2014; Zhou et al., 2023)
- Pretratamientos fisicoquímicos
 - Oxidación húmeda. Es un proceso que se basa en el empleo de aire o agua a elevadas temperaturas y presiones permitiendo la solubilización de la lignina y la hemicelulosa logrando una gran recuperación de la celulosa, al mismo tiempo que se generan una gran variedad de productos debido a reacciones secundarias. (Banerjee et al., 2009; McGinnis et al., 1983; Zhou et al., 2023)
 - Explosión de fibra de amonio (AFEX). Se basa principalmente en una descompresión rápida con un cambio de fase del amonio, en la cual el gas amonio se expande afectando drásticamente a la estructura de la biomasa. (Balan, Bals, et al., 2009; Balan, Sousa, et al., 2009; Xu & Huang, 2014)
 - Explosión de CO₂. Consiste en utilizar el mismo principio que el proceso AFEX pero con CO₂ supercrítico, es decir, usar este compuesto en estado gaseoso pero con una densidad similar a la de un líquido. (Zheng et al., 1998)
- Pretratamientos hidrotermales
 - Explosión de vapor. Es un proceso en el que se introduce el residuo en un reactor y se pone en contacto con vapor saturado durante unos minutos, para posteriormente descomprimir el reactor de golpe, lo que conlleva una explosión del propio vapor, permitiendo un desligamiento de las fibras de la biomasa y la aparición de reacciones que producen otros componentes. (Ewanick & Bura, 2010; Negro et al., 2003)
 - Agua líquida caliente (“*Liquid hot water*”, “LHW”). Consiste en introducir la biomasa en un tanque con agua, a elevadas temperaturas y presiones para facilitar el acceso a la celulosa, retirando gran parte de la hemicelulosa, un porcentaje de la lignina y

provocando grandes cambios estructurales en esta última. (Ewanick & Bura, 2010; Zhuang et al., 2016)

De los procesos presentados, hay que tener en cuenta el grado de desarrollo de la tecnología, las variables a tener en cuenta sobre el tratamiento de la biomasa mencionados anteriormente y su impacto medioambiental. Para la selección se van a tener en cuenta las condiciones que debe tener un buen pretratamiento explicadas previamente y además se va a exigir que no requiera de agentes externos, ya que los procesos con biomasa suelen conllevar un coste elevado. Teniendo esto en cuenta y que la materia prima inicial se considera como madera dura, que industrialmente se recomienda un pretratamiento hidrotermal, los procesos más aptos son la explosión de vapor y LHW.

Por lo tanto, se va a comparar el efecto de estos pretratamientos en la biomasa en los aspectos definidos como clave, y añadiendo el consumo de agua, ya que es el agente requerido en ambos procesos. (Ewanick & Bura, 2010)

Tabla 3. Resumen de la influencia en la biomasa de diferentes pretratamientos.

Proceso	Aumento de área accesible	Eliminación lignina	Solubilización hemicelulosa	Generación de inhibidores	Alteración de la estructura de la lignina	Necesidad de agua
Explosión de vapor	E	B	M	E	M	M
LHW	E	B	M	B	M	E

Siendo:

- E: Efecto elevado.
- M: Efecto medio.
- B: Efecto bajo.

Como se puede comprobar, ambos sistemas son muy similares diferenciándose únicamente en la generación de inhibidores y el consumo de agua. Habiendo establecido que la generación de inhibidores implica una etapa más del proceso, se va a suponer que eso supone un coste y complejidad mayor que la necesidad de agua superior del proceso LHW, por lo que este es el pretratamiento elegido.

Un beneficio muy importante de este proceso frente a otros es su relación con el tamaño de partícula necesario de la materia prima. Generalmente hay un proceso, de carácter físico, previo al pretratamiento, para reducir el tamaño de partícula y mejorar el resultado del proceso. Esta etapa suele ser la que más consumo energético requiere. El consumo depende de la materia a triturar y del tamaño objetivo. Los residuos de poda son los que requieren de más energía, pero, el pretratamiento

seleccionado no se ve fuertemente influenciado por este parámetro. Según bibliografía, con mantener el tamaño de partícula entre 1 y 15mm, es suficiente, siendo la molienda mediante cuchillas el proceso más eficaz, con un tamaño final de 6,35mm. (Negro et al., 2003; Vidal et al., 2011)

Concretamente, según otro estudio se emplean entre 95 y 130 kWh/Mt dependiendo del tamaño final de partícula, al emplear uno mayor que el del artículo se suponen 100 kWh/Mt. Por lo que, para conocer la potencia final solo habría que tener en cuenta el factor de operación y las toneladas por hora tratadas. (Ashraf & Schmidt, 2018)

A continuación, se va a detallar más el proceso seleccionado. El tratamiento de agua líquida caliente consiste en la alteración de la estructura de la biomasa mediante el contacto entre ésta y el agua en un reactor modificando las condiciones de este contacto. Este contacto logra que los componentes de la hemicelulosa se disuelvan y reaccionen en parte con el agua, siendo separados de la biomasa. Es importante destacar que, con este tipo de proceso, se elimina la necesidad de añadir una etapa de lavado previa a la hidrólisis, reduciendo el coste global. (Negro et al., 2003; Zhuang et al., 2016)

El mecanismo de reacción es muy complejo porque intervienen muchos reactivos presentes en la biomasa, siendo los mayoritarios los de la hemicelulosa. Simplificándolo: a altas temperaturas se liberan iones del agua que actúan como catalizadores para que los compuestos de la hemicelulosa hidrolicen, formándose también ácidos como el acético. Los azúcares generados son más propensos a la degradación que los que se forman a partir de la celulosa. Las pentosas generadas pueden degradar en furanos que son inhibidores de la fermentación. La generación en mayor o menor medida de estos productos dependen de las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso, resumiéndose en que, a mayor temperatura, mayor producción. Por lo que lo interesante es solubilizar la hemicelulosa sin producir estos compuestos de tal manera que se recupere una corriente de pentanos con interés industria. Dependiendo de las condiciones, se puede recuperar en torno a un 60-80% de la hemicelulosa inicial. (Zhuang et al., 2016)

Aunque la hemicelulosa sea el componente más afectado, una parte de la lignina también se solubiliza (en torno a un 10-20%), y parte de la celulosa también puede llegar a solubilizar o hidrolizar, pero de manera poco significativa. Esta desestructuración de la biomasa es lo que provoca que la celulosa sea más accesible. (Ewanick & Bura, 2010)

El proceso suele llevarse a cabo en un rango de temperatura de entre 140°C y 240°C, dependiendo del objetivo concreto, aunque no se trabaja a mayores temperaturas por la degradación de la celulosa en furanos, siendo por debajo o en torno a 200°C lo más común. Para mantener el agua en estado líquido se opera en presiones superiores a los 5MPa. El tiempo de residencia es muy amplio, yendo de los pocos minutos a días, en aplicaciones industriales o de plantas pilotos normalmente se trata con tiempos medios de 10-60 minutos, ya que elevados tiempos de residencia provoca una mayor

degradación de los azúcares. Por último, el pH suele tener valores ácidos, ya que el agua a elevadas temperaturas tiene ese carácter, lo que favorece el proceso, ya que en condiciones ácidas se minimiza la reacción de hidrólisis, y por lo tanto la formación de inhibidores. El rango óptimo es entre 4 y 7, y a 200°C el agua tiene un pH de 5, por lo que no haría falta un control excesivo de este parámetro, y, además, la propia biomasa amortigua las variaciones de pH. Con una medición periódica y disponibilidad de un compuesto alcalino se controlaría el pH. (Ximenes et al., 2017)

Para la comparación entre pretratamientos hidrotermales normalmente se emplea un parámetro que relaciona la severidad de los procesos. Esta severidad se ve relacionada con las variables mencionadas, tiempo, temperatura y pH, la ecuación empírica empleada es: (Ewanick & Bura, 2010)

$$\log R_0 = \log \left[t \cdot \exp \left(\frac{T - 100^\circ\text{C}}{14,75} \right) \right] - pH$$

Ecuación I. Cálculo de la severidad del pretratamiento.

Donde:

- R_0 : severidad, adimensional.
- t : tiempo, en minutos.
- T : temperatura, en grados.
- pH
- El valor de 100°C es una temperatura de referencia.
- El número 14,75 es un valor arbitrario basado en la experiencia y valores de energía de activación de la biomasa.

Los valores típicos de la severidad para este pretratamiento son entre 3,6 y 4,8. Según bibliografía, no existe una correlación realmente exacta entre los valores de la severidad y los resultados experimentales de la biomasa, siendo mucho más exacto para el tratamiento con vapor. De todos modos, todos los investigadores lo emplean para tratar de trabajar en un marco común de referencia, ya que, como se ha mencionado previamente, los tipos de biomasa son muy variados y un mismo proceso puede afectar de manera muy distinta. (Ximenes et al., 2017)

Por último, hay que seleccionar el tipo de operación, especificando el tipo de reactor. Los aspectos a valorar son los resultados obtenidos en cada tipo de operación según la desestructuración de la biomasa, la complejidad y el coste de operación. Se clasifican de la siguiente manera:

- Reactor discontinuo o por lotes. Consiste en introducir ambos materiales (agua y biomasa) en el reactor al mismo tiempo y calentar a la temperatura seleccionada durante el tiempo requerido. Se extraen las diferentes corrientes por separado y se volvería a empezar. Es el sistema de menos coste y complejidad, pero con la efectividad más baja. Los resultados se

pueden mejorar empleando sistemas de varias etapas en las que se varían los parámetros de tiempo y temperatura. (Elander, 2013; Ruiz et al., 2020)

- Reactor de flujo continuo o lecho fluidizado. Es un sistema semicontinuo de pretratamiento. En este caso, la biomasa se dispone como un lecho por el que se hace pasar el agua. De este modo, al tener la fracción líquida menos tiempo de residencia, los azúcares tienden menos a degradarse por lo que se minimiza la formación de inhibidores y se maximiza la extracción de hemicelulosa y lignina. Tiene un coste y complejidad mayores, así como un consumo de agua superior, pero se obtienen mejores resultados. (Elander, 2013; Ruiz et al., 2020)
- Reactor continuo. Esta línea de investigación requiere de más estudio y, sobre todo, de estudios a escala planta piloto, puesto que existen sistemas como el reactor de flujo sin fin empleado con la explosión de vapor que sí tiene aplicación industrial, pero con el pretratamiento seleccionado aún no hay ningún sistema de estas características. (Elander, 2013; Ruiz et al., 2020)

Por lo tanto, se deben comparar los resultados que presentan las configuraciones discontinuas y semicontinuas, esto es, en su capacidad de desestructurar la lignocelulosa. También es importante reflejar el gasto de agua que conllevaría cada configuración.

En el caso de un reactor discontinuo es interesante estudiar la opción de realizarse en varias etapas, esto es en varios reactores en serie. Según un estudio (Ma et al., 2020) en el que se prueba el pretratamiento LHW en 2 etapas variando el tiempo global y el tiempo en cada reactor se consiguió un resultado óptimo de retirada de hemicelulosa en torno al 81%, con un 26% de lignina en el sólido restante, pero formándose una cantidad notable de inhibidores en la corriente líquida y con un tiempo de 60 minutos en cada reactor. La severidad del tratamiento tiene un valor de 4,14 y una relación de sólido a líquido en los reactores de 0,25.

En la segunda opción, un reactor semicontinuo, el estudio que se emplea como referencia (Archambault-Leger et al., 2012) investiga el flujo continuo en un reactor tubular variando la temperatura y el tiempo de residencia y se halló que el punto en el que se maximiza la extracción de hemicelulosa para madera dura, que es con una relación en el equipo de sólido a líquido de 0,225, un tiempo de residencia de 24 minutos y una temperatura de 210°C, lo que da una severidad de 4,62. Con estas condiciones se consigue una eliminación total de la hemicelulosa, pudiéndose recuperar de esta un 89% posteriormente, arrastrando también un 65% de lignina.

Con los estudios presentados se puede ver que los mejores resultados los presenta el proceso en semicontinuo, aunque su gasto de agua es ligeramente mayor y su complejidad de operación superior. Con estas condiciones no es necesario controlar el pH más allá de unas mediciones de precaución, ya que reduciendo el tiempo de residencia del líquido (la relación entre el tiempo de residencia del sólido y del líquido es $R_{LS}=0,083$), se minimiza el contacto extendido entre la hemicelulosa y el agua y se

degrada menos, no llegando a acidificarse la mezcla de manera significativa. (Archambault-Leger et al., 2012)

En resumen, se han seleccionado dos etapas para el pretratamiento, la primera una etapa de carácter físico en la que se reduce la materia prima a un tamaño de partícula de 6,35mm mediante una molienda de cuchillas. La segunda etapa es el proceso de agua líquida caliente (*LHW*) en semicontinuo, en la que se desestructura la lignocelulosa separando por completo la hemicelulosa y un 65% de lignina. Con lo cual se obtienen dos corrientes, una líquida con hemicelulosa, lignina y otros compuestos en menor medida y una fracción sólida con la totalidad de la celulosa y lo restante de la lignina. Con esta última corriente se procede a estudiar la siguiente etapa. (Archambault-Leger et al., 2012; Vidal et al., 2011)

La caracterización de las diferentes corrientes y el dimensionamiento del equipo se realizará en el apartado de cálculos.

4.2.2. Hidrólisis-Fermentación

Las siguientes etapas del proceso son la hidrólisis y la fermentación de la fracción sólida obtenida en el pretratamiento. El propósito de la hidrólisis es reducir el carbohidrato polimérico en esa fracción sólida, la celulosa, a monómeros, en este caso, azúcares (mayoritariamente glucosa). En otras palabras, es una reacción de despolimerización, que puede realizarse por diferentes vías: hidrólisis catalizada por vía ácida (a elevada concentración o diluida), vía hidrólisis rápida a elevadas temperaturas o por vía enzimática. A continuación, se presentan las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas. (Aguilar et al., 2018; Edeh, 2020)

Tabla 4. Ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de hidrólisis.

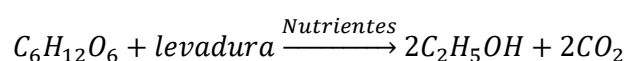
Vía		Modo de operación	Ventajas	Inconvenientes
Vía ácida	Elevada Concentración	Baja temperatura y elevada concentración del compuesto ácido	Elevado rendimiento de la hidrólisis en un período breve y con condiciones poco exigentes	Elevados costes del proceso debido al uso, gestión, control y reciclado del ácido y degradación de la celulosa.
	Diluida	Elevadas temperaturas y baja concentración del ácido.	Muy empleada y con costes más reducidos	Mayor formación de inhibidores de la fermentación
Hidrólisis rápida		Elevadas temperaturas (350 °C) cercanas al punto crítico	Reducida necesidad de catalizadores y períodos breves de tiempo	Degradación de la celulosa con formación de inhibidores

Tabla 4 (cont). Ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de hidrólisis.

Vía enzimática	Empleo de una serie de enzimas (celulasas) en condiciones suaves de temperatura y pH.	Elevado rendimiento del proceso, no se producen inhibidores, condiciones menos exigentes	Elevado tiempo de reacción y costes elevados de las enzimas
---------------------------	---	--	---

Siguiendo los mismos criterios que para el pretratamiento, la única opción de realizar la hidrólisis sin la formación de inhibidores de la fermentación es la vía enzimática. La hidrólisis se realiza a temperaturas medias en torno a 40-50 °C y con un control de pH para mantenerlo entre 4 y 5, y se realiza mediante un conjunto de enzimas denominadas celulasas y de las cuáles hay diferentes clases: endoglucanasas, exoglucanasas y β-glucosidasa. Cada una de ellas realiza diferentes funciones, pero operan de forma simultánea, rompiendo enlaces y liberando extremos reductores y no reductores en un sistema relativamente complejo. El azúcar mayoritario formado es la glucosa. (Aguilar et al., 2018; Singh et al., 2019).

La siguiente etapa es la fermentación, que parte de la glucosa producida para producir etanol y CO₂ en la siguiente proporción:



Ecuación 2. Reacción de fermentación de los azúcares simples.

En la reacción aparece como organismo fermentativo una levadura, pero este proceso puede ser llevado a cabo por diferentes tipos de microorganismos: levaduras, como *Saccharomyces cerevisiae* o *Kluyveromyces marxianus*, también bacterias siendo ejemplo de ellas *Escherichia coli*, *Zimomonas mobilis* y *Klebsiella oxitoca* y, por último, los hongos *Aspergillus orizae* y *Rhizobium javanicus*, entre otros. La mayoría de estas especies trabajan en un rango de temperaturas óptimos entre 25-37 °C. Antes de seleccionar y comparar diferentes opciones en este aspecto, se debe decidir la configuración del proceso, ya que influye en el tipo de enzima a elegir. (Edeh, 2020; Fan, 2014; Paulova et al., 2015; Senatore et al., 2020)

Las diferentes configuraciones de la hidrólisis y fermentación son: (Devi et al., 2022; Paulova et al., 2015; Sánchez & Montoya, 2013)

- Hidrólisis y fermentación separadas (*Separated Hydrolysis and Fermentation*, SHF). Consiste en realizar los dos procesos en equipos diferentes y en serie, primero la hidrólisis y posteriormente la fermentación. Operar de esta manera permite optimizar los procesos y trabajar en las condiciones ideales para cada uno, ya que, las temperaturas de trabajo son diferentes. Los principales inconvenientes son los costes, ya que se deben emplear dos equipos

y puede ser necesaria una etapa intermedia para eliminar los productos no hidrolizados, además que las celulasas se inhiben si la concentración de azúcares aumenta en gran medida.

- Hidrólisis y fermentación simultáneas (*Simultaneous Hydrolysis and Fermentation, SSF*). El proceso SSF permite trabajar con un solo equipo en el que se realizan ambas operaciones de manera simultánea. Las ventajas más importantes son la reducción de costes y equipos al trabajar con un solo reactor y que la glucosa que se forma se fermenta, por lo que la acumulación es inferior y la inhibición de las celulasas se reduce de manera considerable. El problema es que hay que trabajar a temperaturas cercanas a los 37 °C lo que reduce la efectividad de los procesos, en especial de la hidrólisis.
- Hidrólisis y co-fermentación simultáneas (*Simultaneous Hydrolysis and Co-Fermentation, SSCF*). En este caso, se utiliza tanto la corriente de hemicelulosa como la de celulosa, siendo la ventaja principal una mayor producción de etanol, pero presenta muchos inconvenientes. El primero sería el pretratamiento, debiéndose diseñar y ajustar para evitar la hidrólisis y/o degradación de la hemicelulosa, también es importante destacar el aumento de coste de las enzimas, siendo necesarias otras especies para hidrolizar la hemicelulosa, y lo mismo para la fermentación, porque la mayoría de los organismos fermentativos de los azúcares procedentes de hexosas no aceptan los de las pentosas.
- Bioprocésamiento consolidado (*Consolidated Bioprocessing, CBP*). Esta última configuración trata de integrar toda o una gran parte de la cadena de suministro dentro del proceso, produciendo las enzimas en vez de adquirirlas y eliminando el pretratamiento, realizando la producción de bioetanol en una sola etapa. Para ello se debe realizar un estudio y varios experimentos para encontrar un organismo que con la materia prima seleccionada pueda crecer y se pueda emplear para su crecimiento y producción de las enzimas requeridas. Este enfoque es muy interesante, con variantes como producir los organismos de una de las dos etapas y la otra adquirirla, pero requiere de más investigación, ya que actualmente no presenta buenos resultados y los procesos serían muy costosos.

La configuración que presenta más ventajas actualmente y cumple los criterios que se han ido siguiendo es la SSF, ya que reduce el número de equipos y, por lo tanto, el de costes, tiene un desarrollo tecnológico más elevado que, por ejemplo, el caso CBP y reduce la generación de inhibidores.

Su principio de operación consiste en realizar ambos procesos en un mismo equipo de manera simultánea, resultando en una reducción de equipos y costes y en una disminución de la inhibición de las celulasas al fermentar la glucosa según se forma. El primer parámetro que afecta al diseño de la operación es la carga de sustrato. La carga del sustrato se refiere a la cantidad de sólidos que se incluyen en el reactor, se denominan como WIS (*Water Insoluble Solids*), y es un factor que afecta enormemente al proceso, ya que, si se incluye en baja concentración, el proceso saldrá muy costoso

al tener que operar periodos elevados de tiempo y producir poco etanol, entre otras cosas. Sin embargo, si la carga es muy elevada, el rendimiento hacia el etanol disminuye. Por lo tanto, se debe optimizar el proceso para aumentar la carga y encontrar un equilibrio entre el rendimiento y la producción, encontrándose el máximo en torno al 10-25 % de proporción de sólidos en base seca, a partir de ahí, el rendimiento comienza a descender. (Romaní et al., 2012)

El siguiente factor a tener en cuenta es la carga de los organismos que realizan los procesos, es importante mencionar que este parámetro afecta a los resultados del proceso y al coste global, ya que la compra de estas puede llegar a ser el 30% de los costes del proceso. En primer lugar, las celulasas cuyo impacto es directo, a mayor concentración, mayor rendimiento de la operación, pero se debe alcanzar un equilibrio entre los costes y el resultado. Sin embargo, el microorganismo fermentativo tiene una menor influencia, pues empíricamente se ha visto que la operación limitante y determinante es la hidrólisis, no estableciéndose una clara correlación entre la carga de microorganismo y el rendimiento del proceso, dentro de unos rangos normales de operación. (Althuri et al., 2018; Olofsson et al., 2008)

También hay que definir los parámetros de temperatura y tiempo. Para el primero de ellos, la temperatura, hay que tener en cuenta que la hidrólisis y la fermentación operan de manera óptima en diferentes rangos. La hidrólisis en torno a 40 - 50°C y la fermentación entre 25 y 37°C, temperatura adecuada para la mayoría de organismos fermentativos, normalmente se hace un compromiso y se trabaja sobre los 35 - 40°C para no desnaturalizar los organismos de la fermentación, aunque se reduzca el rendimiento de la hidrólisis. El tiempo de residencia es importante definirlo y estudiarlo ya que un tiempo muy elevado implica una mayor concentración de etanol, lo que significa una inhibición de las enzimas, no produciéndose más etanol y eliminando la posibilidad de emplear el cultivo microbiológico. (Althuri et al., 2018; Olofsson et al., 2008; Sánchez & Montoya, 2013)

Por último, cabe mencionar la concentración final de etanol, ya que debe encontrarse en cierto rango para que el proceso sea viable: no debe ser inferior a 40 g/L porque entonces el proceso de destilación posterior tendría unos costes muy elevados, y tampoco debe ser muy superior a 60 g/L porque en este entorno las enzimas se inhiben con mucha facilidad. (Fan, 2014)

Recapitulando, de los grupos mencionados previamente: levaduras, bacterias y hongos, el más investigado y empleado son las levaduras, concretamente el organismo denominado *Saccharomyces cerevisiae*. Esto se debe a que las levaduras son más resistentes al etanol que la mayoría de las bacterias, y los hongos se emplean más en fermentaciones en estado sólido, un campo del que no se tienen los suficientes experimentos actualmente. Hay algunas muy prometedoras como *Kluyveromyces marxianus*, cuya resistencia a la temperatura es superior, pero en los estudios realizados no se ve que mejore mucho los resultados obtenidos por la propia *S. cerevisiae*, la levadura por excelencia, y sus cepas obtenidas por ingeniería genética. Por lo tanto, la especie más interesante es *S. cerevisiae* debido a que

se tiene un conocimiento muy amplio de ella y sus cepas. Las características de esta levadura en la fermentación es que su rango óptimo de temperaturas para su crecimiento se sitúa entre los valores de 20 y 35 °C y requiere de azúcares, nitrógeno, vitaminas y oxígeno. (Fan, 2014; J. Tse et al., 2021; Parapouli et al., 2020)

Dentro de la selección de reactores hay varias opciones, pero industrialmente en los fermentadores el más empleado es el tanque agitado, que presenta la ventaja de una complejidad reducida de operación y el resto de los reactores como los de tornillo aún no se conoce mucho su desempeño en la configuración SSF. El reactor sería sellado, ya que el proceso es anaerobio, y con agitación para favorecer el contacto de las diferentes especies y la evacuación por una válvula de alivio del CO₂ que se vaya formando, para evitar sobrepresiones por aumento del volumen dentro del reactor. El dióxido producido se captura para su posterior venta.

Por lo tanto, teniendo en cuenta todos los factores seleccionados, se selecciona un artículo que realizó una serie de experimentos con estos parámetros (Romaní et al., 2012). Se fija la temperatura de operación en 35 °C, con una duración de 96 horas y un pH de 5, se emplea una mezcla de celulasas denominada Celluclast 1.5 L obtenida de la empresa Novozymes y la levadura es la cepa CECT-1170 de *S. cerevisiae* (CECT, s. f.), y se varía la relación de sólido-líquido y la de enzima a sustrato. Los experimentos con unos resultados más favorables, es decir, una mayor concentración final de etanol y una conversión superiores son en condiciones de alta carga de sólidos, y con una relación de enzimas elevada. De entre los resultados con una mayor concentración de etanol en la mezcla final, que superen el valor de 40 g/L, se selecciona el más bajo para evitar la desactivación de los organismos. Este experimento obtiene una concentración final de 62,3 g/L y una conversión global del 79,8%, con una relación sólido líquido de 4, es decir, un 25% de sólidos en el reactor y las enzimas estarían en una relación de 10 FPU¹ por cada gramo de sustrato. La levadura requiere de nutrientes para su crecimiento, definidos en el artículo, y cuyo volumen y coste se tienen en cuenta más adelante. En el propio artículo se aprecia como la concentración máxima se alcanza a las 72 horas, descendiendo a partir desde ese momento, por lo que el tiempo de residencia se modifica a ese valor.

4.2.3. Purificación del etanol

En esta última etapa del proceso, el objetivo es diseñar un sistema de operaciones de separación para obtener el bioetanol. Este sistema se compone de dos procesos, el primero para separar la fracción sólida de la líquida y otro para extraer el etanol de esta última. Para ello, se diseñará una etapa de centrifugación para la separación del sólido y una destilación para el segundo paso.

¹ La unidad FPU (Unidad de Papel de Filtro) representa la actividad enzimática, y es equivalente a la Unidad Internacional. (Alfonseca Jaén et al., 1986)

Para el proceso de centrifugación se consideraron las operaciones de filtración y sedimentación, pero la centrifugación presenta ciertas ventajas, pese a tener un coste superior. La sedimentación tiene unos tiempos de separación superiores y es más eficaz para concentraciones inferiores a la actual. Por otra parte, la filtración trabaja por diferencia de tamaño de las partículas a separar, mientras que la centrifugación lo hace por diferencia de densidades. Esto hace que la separación por centrifugación sea más adecuada para mezclas con partículas muy pequeñas o compresibles, por lo que, al operar con biomasa, y microorganismos, es un proceso que se adapta mejor que la filtración. (Geankoplis, 1982)

El equipo de centrifugación se compone principalmente de una carcasa que gira y un tornillo interior con un giro a velocidades inferiores. Para caracterizar el proceso de centrifugación es necesario caracterizar algunos parámetros, como son la velocidad de giro, la relación longitud/diámetro del equipo y el propio diámetro. (Geankoplis, 1982; Rojas Sánchez, 2019)

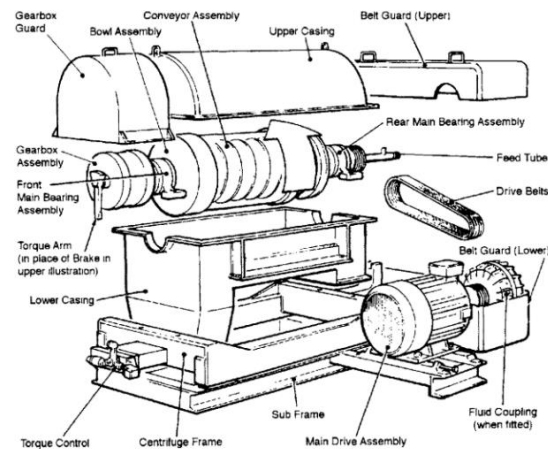


Figura 7. Esquema de un equipo de centrifugación. (Rojas Sánchez, 2019)

El fundamento de la centrifugación es separar toda la fase líquida de la sólida, es decir, obtener una corriente de líquido que se componga solamente de agua, etanol y algún inhibidor que se pueda haber formado, de tal manera que en la fracción sólida se quede toda la lignina, la celulosa y glucosa que no hayan reaccionado, las celulasas y levadura.

La siguiente etapa consiste en la purificación del etanol y se ha seleccionado la destilación al ser la tecnología más desarrollada, aunque sea uno de los procesos más caros. El problema de esta separación es el azeótropo que está presente en la mezcla agua-etanol, por lo que para lograr una pureza elevada se debe emplear un tipo concreto, la destilación extractiva. Esta operación consiste en adicionar un compuesto con un punto de ebullición superior al resto, de manera que dentro de la columna haya una mezcla ternaria y se desplace el equilibrio lejos del azeótropo. (Cajamarca Lituma, 2021)

Para este proceso se supone que en alguna etapa del proceso se ha formado algún inhibidor, ya que la biomasa tiene un sistema muy complejo de reacción y aunque el proceso se haya diseñado para evitar o minimizar estos compuestos, no se pueden obviar del todo.

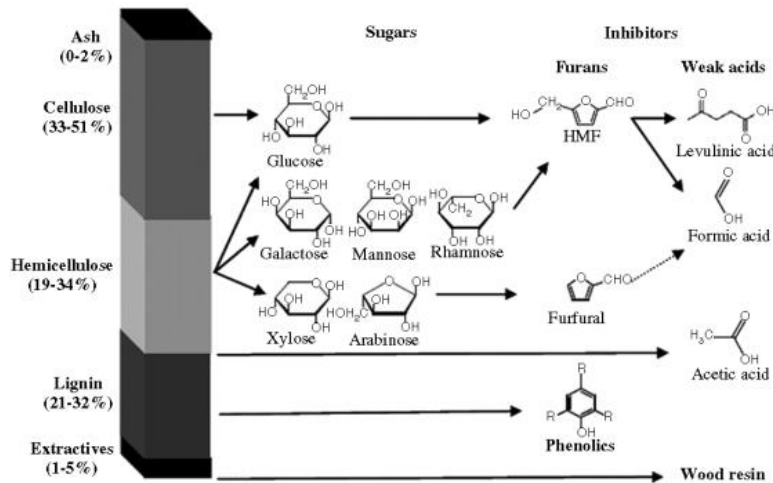


Figura 8. Compuestos inhibidores que se pueden formar de la biomasa. (Almeida et al., 2007)

Según bibliografía, el compuesto mayoritario que se forma es el 5-hidroximetil-2-furaldehído (HMF), además se adecúa al proceso diseñado porque se forma sobre todo a partir de la glucosa, que es el compuesto de interés para la formación del etanol. Por lo tanto, se asume una concentración de 6 g/L (en base a bibliografía), y la destilación se realiza con esos 3 compuestos. Al formarse este compuesto de manera relativamente sencilla, se supone que es el compuesto que se adiciona para la destilación como extractor, ya que al enmarcarse el proceso dentro de una biorrefinería, se puede haber formado en otros procesos dentro de la propia industria (ya que es un producto de interés en la industria farmacéutica) (Almeida et al., 2007)

4.3. Cálculos

El proceso final se encuentra representado y resumido en el siguiente diagrama, donde se encuentran los equipos principales y datos que ayudan a esclarecer las diferentes corrientes.

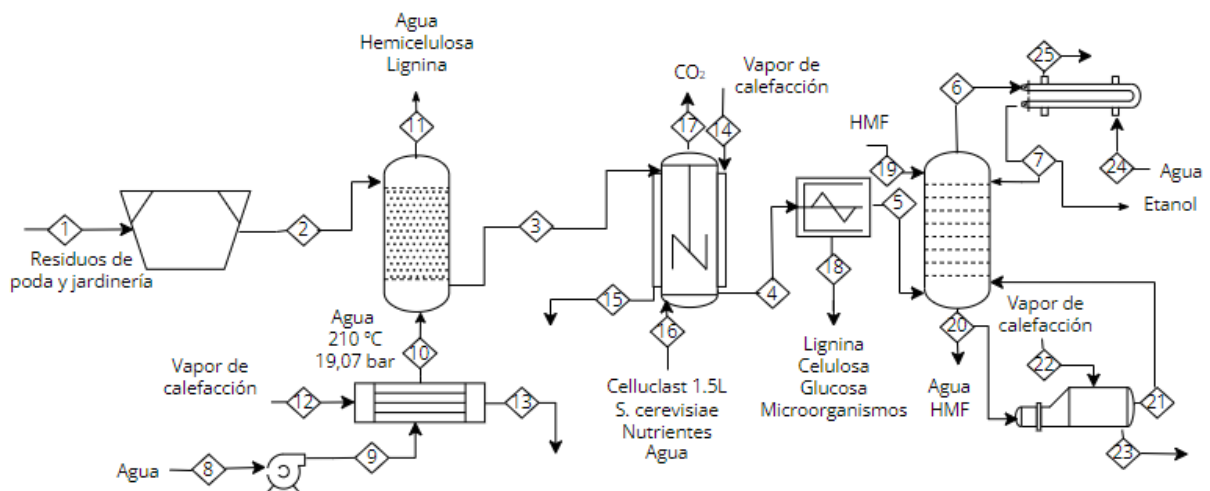


Figura 9. Diagrama PFD del proceso.

4.3.1. Pretratamiento

Los cálculos consisten en obtener las características necesarias de las corrientes para poder diseñar el proceso y los equipos, teniendo como base la bibliografía expuesta previamente, mediante balances de masa y energía. En el pretratamiento físico no hay ningún cálculo necesario ya que solo es una reducción de tamaño, pero el caudal no varía. Sin embargo, en la siguiente etapa del pretratamiento si hay que caracterizar corrientes, conociendo los porcentajes de las diferentes especies que se arrastran en la corriente líquida y en la sólida.

$$\text{Fracción sólida tras pretrat} = m \cdot \left(\frac{\%Cel}{100} + \frac{\%Lig \cdot 0,35}{100} \right)$$

Ecuación 3. Caracterización de la corriente sólida tras el pretratamiento.

$$\text{Fracción sólida tras pretrat} = 0,38 \frac{t}{h} \cdot \left(\frac{54,27}{100} + \frac{18,28 \cdot 0,35}{100} \right) = 0,23 \frac{t}{h}$$

$$\text{Fracción líquida tras pretrat} = m \cdot \left(\frac{\%Hem}{100} + \frac{\%Lig \cdot 0,65}{100} \right)$$

Ecuación 4. Caracterización de la corriente líquida tras el pretratamiento.

$$\text{Fracción líquida tras pretrat} = 0,38 \frac{t}{h} \cdot \left(\frac{27,45}{100} + \frac{18,28 \cdot 0,65}{100} \right) = 0,15 \frac{t}{h}$$

De la corriente líquida, como ya se ha comentado, solo es recuperable un 89%. De esta manera, la corriente sólida está compuesta de la siguiente manera:

Tabla 5. Características de la corriente sólida tras el pretratamiento.

Caudal (t/h)	% Celulosa	% Lignina	Caudal celulosa (t/h)	Caudal lignina (t/h)
0,23	89,45	10,55	0,21	0,02

Para poder diseñar el equipo se deben obtener el caudal de agua y el tiempo de residencia de este en el reactor, de este modo, se conoce el volumen que hay en todo momento en el reactor y diseñarlo en base a ello. Según el *paper* los tiempos de residencia siguen la siguiente relación:

$$t_{rL} = t_{rS} \cdot \frac{R_{tL}}{S} \xrightarrow{R_{tL}=0,083} t_{rL} = 0,083 \cdot t_{rS}$$

Ecuación 5. Relación entre tiempos de residencia.

Como aclaración, los subíndices S y L, corresponden con sólido y líquido, para todos los parámetros y variables que aparezcan. Conociendo el tiempo de residencia del sólido:

$$t_{rL} = 0,083 \cdot 24 \text{ min} = 1,99 \text{ min}$$

Para deducir el caudal de agua se debe conocer el volumen de sólidos en el reactor, conociendo el caudal, la densidad y el tiempo de residencia:

$$V_s = m \cdot \frac{t_{rs}}{\rho}$$

Ecuación 6. Volumen de sólidos en el pretratamiento.

$$V_s = 0,38 \frac{t}{h} \cdot \frac{24 \text{ min}}{802 \frac{kg}{m^3}} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ t}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 191,23 \text{ L}$$

La densidad se obtuvo de la media de los árboles presentados en las condiciones de partida. Y conociendo la relación entre los volúmenes de agua y sólidos en el interior del reactor se obtiene:

$$V_L = \frac{V_s}{R_{S/L}} \xrightarrow{R_{S/L}=0,225} V_L = \frac{V_s}{0,225}$$

Ecuación 7. Relación de volúmenes en el interior del reactor del pretratamiento.

$$V_L = \frac{191,23}{0,225} = 849,93 \text{ L}$$

Por último, conociendo el volumen y el tiempo de residencia, se consigue el caudal de agua:

$$Q_{agua} = \frac{V_L}{t_{rL}}$$

Ecuación 8. Caudal de agua en el pretratamiento.

$$Q_{agua} = \frac{849,93 \text{ L}}{1,99 \text{ min} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}} = 25.600,3 \frac{\text{L}}{\text{h}}$$

El volumen del reactor va a ser la suma de los volúmenes de las dos corrientes y se sobredimensiona un 10% por seguridad.

$$V_r = (V_s + V_L) \cdot 1,1$$

Ecuación 9. Volumen del reactor.

$$V_r = (191,23 \text{ L} + 849,93 \text{ L}) \cdot 1,1 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 1,14 \text{ m}^3$$

Una vez caracterizadas las corrientes y el volumen final del reactor, el diseño se hace en base a la ecuación del volumen del cilindro:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L$$

Ecuación 10. Volumen del cilindro.

En esta situación, hay dos incógnitas y una ecuación, por lo que se debe encontrar una relación entre el diámetro y la longitud del reactor para poder obtener las dimensiones del equipo. Según bibliografía la siguiente relación es común en la industria: (Pereira et al., 2016)

$$L = 1,5 \cdot D$$

Ecuación 11. Relación típica entre diámetro y longitud en reactores.

Por lo que despejando en estas dos ecuaciones se obtiene:

$$D = \sqrt[3]{\frac{V \cdot 4}{\pi \cdot 1,5}} = 0,99 \text{ m} \xrightarrow{L=1,5 \cdot D} L = 1,49 \text{ m}$$

En la siguiente tabla se encuentran resumidos los resultados del apartado:

Tabla 6. Parámetros del proceso y reactor de pretratamiento.

Tiempo de residencia (min)		Caudal de agua (L/h)	Dimensiones del reactor		
Sólidos	Agua		Volumen (m ³)	Diámetro (m)	Longitud (m)
24	1,99	25.600,3	1,14	0,99	1,49

4.3.2. Hidrólisis y fermentación

Para la siguiente etapa, la hidrólisis y fermentación simultáneas, la caracterización de las corrientes es más complicada al ser un sistema complejo y cuya evolución depende de muchas variables. Por lo tanto, aparte de los balances correspondientes, se va a hacer uso de ecuaciones empíricas reflejadas en el artículo en el que se basan los datos. (Romaní et al., 2012)

El primer paso es conocer las entradas al reactor. El caudal de sólidos es el que se corresponde con la corriente 3 en el diagrama de proceso, para obtener la cantidad de agua necesaria se extrae de la bibliografía la siguiente relación:

$$m_L = m_S \cdot LSR \xrightarrow{LSR=4} m_L = m_S \cdot 4$$

Ecuación 12. Relación entre las corrientes sólida y líquida en el proceso SSF.

Teniendo en cuenta que LSR es la abreviatura de “Liquid to solid ratio”, la relación es másica, por lo tanto, la cantidad de agua necesaria es:

$$m_L = 232,61 \frac{kg}{h} \cdot 4 = 930,46 \frac{kg}{h}$$

Otras entradas al reactor las componen las enzimas, el microorganismo *S. cerevisiae* y sus nutrientes. Comenzando con las celulasas, la relación que se establece con el sustrato (la celulosa, concretamente) está referida a la actividad específica de estas. En el artículo está representado según Unidades de Papel de Filtro (FPU), esta unidad se corresponde con la del Sistema Internacional (SI), por lo que, la actividad de las celulasas según la propia empresa distribuidora es 700 EGU/g, y conociendo la relación previa entre actividad y sustrato, se obtiene: (Novozymes, s. f.)

$$R_{enz/sust} = 10 \frac{FPU}{g \text{ sust.}} \cdot \frac{1 g \text{ enz.}}{700 EGU} \cdot \frac{1 EGU}{1 FPU} = 0,014 \frac{g \text{ enz.}}{g \text{ sust.}}$$

Con este valor, y el caudal de sólido se puede obtener el caudal de enzima requerido:

$$m_{enzima} = R_{enz/sust} \cdot m_s \cdot \frac{\% Cel}{100}$$

Ecuación 13. Caudal de enzima.

Empleando el porcentaje de celulosa en la fracción sólida tras el pretratamiento, se consigue:

$$m_{enzima} = 0,014 \frac{g \text{ enz.}}{g \text{ sust.}} \cdot 232,61 \frac{kg}{h} \cdot \frac{89,45\%}{100} = 2,97 \frac{kg \text{ enz.}}{h}$$

A continuación, se determinará el caudal de levadura que es necesario. En este caso el dato que se conoce es la concentración resultante de esta en el medio, que es de 1,85 g/L. Conocido el caudal de agua y su densidad, se obtiene el caudal de levadura:

$$m_{lev} = 1,85 \frac{g \text{ lev.}}{L \text{ agua}} \cdot 930,46 \frac{kg \text{ agua}}{h} \cdot \frac{1 L \text{ agua}}{1 kg \text{ agua}} \cdot \frac{1 kg \text{ lev.}}{1000 g \text{ lev.}} = 1,72 \frac{kg \text{ lev.}}{h}$$

Y, por último, los nutrientes de la levadura, que para su obtención se conoce la relación del volumen de estos entre el del agua de entrada, que es 0,04, por lo que teniendo en cuenta la densidad del agua:

$$Q_{nutr} = 0,04 \frac{L \text{ nutr.}}{L \text{ agua}} \cdot 930,46 \frac{kg}{h} \cdot \frac{1 L \text{ agua}}{1 kg \text{ agua}} = 37,22 \frac{L \text{ nutr.}}{h}$$

De este modo se han definido los caudales de entrada al reactor, pero se debe recordar que es un proceso discontinuo, en el que el reactor está en operación 72 horas, para obtener los volúmenes de entrada se multiplican los caudales por este periodo. Los resultados son:

Tabla 7. Resumen de los volúmenes de entrada.

Volúmenes de entrada (L)					
Sólidos	Agua	Celulasas	<i>S. cerevisiae</i>	Nutrientes	Total
20.883,24	66.993,43	175,43	112,67	2.679,74	90.844,51

También se incluye una tabla resumen con las densidades con las que se han obtenido estos resultados, teniendo en cuenta que la de los sólidos es la media de los datos presentados en la Tabla 1: (Bryan et al., 2010; Novozymes, s. f.)

Tabla 8. Resumen de densidades.

Densidades (kg/L)		
Sólidos	Celulasas	<i>S. cerevisiae</i>
0,802	1,22	1,1

Una vez definidas las entradas, se debe proceder a caracterizar las salidas, para ello, se debe conocer la evolución de los reactivos en el reactor. El sistema de reacción ya se ha explicado previamente, consiste en una primera etapa de hidrólisis de la celulosa a glucosa y posteriormente, ésta a etanol y dióxido de carbono. Para la hidrólisis se establece la siguiente relación empírica entre la celulosa y la glucosa potencial, que es la máxima que se puede obtener:

$$G_{POT} = \frac{\%C}{100} \cdot \frac{180}{162} \cdot \frac{\rho}{LSR + 1 - \frac{\%L}{100}}$$

Ecuación 14. Obtención de la glucosa potencial.

El porcentaje de entrada de celulosa y lignina (%C y %L, respectivamente) se conocen, solo hay que hacer un pequeño ajuste, ya que en el propio artículo se refleja que hay una proporción de celulosa que sale intacta, por lo tanto, hay que reducir en consecuencia, ya que no toda la celulosa reacciona a glucosa. Para este caso, hay un 4,5% de celulosa de salida, por lo tanto, la celulosa que reacciona es 84,95%. La densidad es la del medio, 1005 g/L. Y, por último, el término LSR es el explicado previamente. Entonces, la ecuación resulta en:

$$G_{POT} = \frac{84,95\%}{100} \cdot \frac{180}{162} \cdot \frac{1.005 \frac{g}{L}}{4 + 1 - \frac{10,55\%}{100}} = 193,8 \frac{g}{L}$$

Esta es la concentración resultante en el medio, conociendo el volumen de líquido presente, se puede conocer la producción másica potencial de glucosa, calculada más adelante. La siguiente ecuación permite obtener la conversión de la glucosa:

$$X_{Et} = 100 \cdot \frac{E_{max}}{G_{POT} \cdot \frac{92}{180}}$$

Ecuación 15. Conversión de la glucosa.

La variable E_{max} es la concentración máxima de etanol en el medio registrada, según el experimento seleccionado, este parámetro adquiere un valor de 62,3 g/L, por lo que sustituyendo:

$$X_{Et} = 100 \cdot \frac{62,3}{193,8 \cdot \frac{92}{180}} = 62,9 \%$$

Conociendo la conversión, la estequiometría de la reacción de fermentación (reflejada en la Ecuación 2), y la producción de glucosa, se puede obtener la producción de etanol:

$$m_{Etanol} = n_{Glucosa} \cdot \frac{2 \cdot X_{Et}}{100} \cdot Mm_{Etanol} = \frac{m_{Glucosa}}{Mm_{Glucosa}} \cdot \frac{2 \cdot X_{Et}}{100} \cdot Mm_{Etanol}$$

Ecuación 16. Producción de etanol.

Un paso previo sería averiguar la producción másica de glucosa:

$$m_{Glucosa} = G_{POT} \cdot V_L$$

Ecuación 17. Producción másica de glucosa.

$$m_{Glucosa} = 193,8 \cdot 66.933,43 \cdot \frac{1 t}{10^6 g} = 12,98 t$$

Por lo tanto, de etanol se produciría:

$$m_{Etanol} = \frac{12,98 t}{180 g} \cdot \frac{2 \cdot 62,9 \%}{100} \cdot 46 = 4,17 t$$

Para comprobar los cálculos, también se puede obtener la producción másica de etanol a través de la concentración registrada y el volumen de líquido en el reactor:

$$m_{Etanol} = E_{max} \cdot \frac{V_L}{10^6 \frac{g}{t}} = 62,3 \frac{g}{L} \cdot \frac{66.933,43 L}{10^6 \frac{g}{t}} = 4,17 t$$

El resultado es el mismo, se puede asumir que los cálculos realizados son correctos. La producción de CO₂ sigue la misma relación que la de etanol por lo que, una vez comprobado que el sistema de cálculo es correcto, empleando la Ecuación 16, y cambiando la masa molar del etanol por la del propio dióxido, se obtiene:

$$m_{Etanol} = \frac{12,98 \text{ t}}{180 \text{ g}} \cdot \frac{2 \cdot 62,9 \%}{100} \cdot 44 = 3,99 \text{ t}$$

También es importante recalcar lo mencionado previamente: como se trabaja con biomasa, un sistema con tendencia a generar reacciones secundarias, para tratar de asemejarlo lo máximo a la realidad posible, se asume que parte de la glucosa se degrada para producir HMF, con una concentración de 6 g/L, según bibliografía. Multiplicando ese valor por el volumen de líquido se obtiene la producción másica. Y conociendo los caudales producidos de etanol, CO₂ y HMF, y el principio de conservación de la masa, se conoce también la masa de salida de la glucosa.

Por último, empleando el mismo esquema de cálculo del apartado de pretratamiento para obtener las dimensiones del reactor, así como el mismo factor de sobredimensionamiento, se consiguen los siguientes resultados, resumidos en la tabla, junto a las corrientes de salida:

Tabla 9. Resumen de las características de las corrientes de salida y del reactor SSF.

Producción másica de salida (t)				Dimensiones del reactor		
Glucosa	Etanol	CO ₂	HMF	Volumen (m ³)	Diámetro (m)	Longitud (m)
4,41	4,17	3,99	0,4	99,93	4,39	6,59

Para suministrar el calor al reactor se aportará vapor de agua, pero para conocer el caudal necesario, se debe obtener el calor a aportar según las reacciones que se suceden. La primera es la de hidrólisis de la celulosa, al ser esta un polímero, no tiene un valor de entalpía de formación exacto, por lo tanto, para obtenerlo, se debe extraer del calor que libera en su combustión, y teniendo la estequiometría empírica (Tarchevsky & Marchenko, 1991):

$$\Delta H_{f_{CEL}} = 6 \cdot \Delta H_{f_{CO_2}} + 5 \cdot \Delta H_{f_{H_2O}} - \Delta H_{Comb}$$

Ecuación 18. Entalpía de formación de la celulosa.

$$\Delta H_{f_{CEL}} = 6 \cdot (-8,94) + 5 \cdot (-13,42) - (-17,41) = -103,36 \frac{kJ}{g}$$

Una vez conocida la entalpía de formación de la celulosa se puede obtener el de la hidrólisis, teniendo en cuenta que se forma glucosa:

$$\Delta H_{RH} = \Delta H_{f_{GLU}} - \Delta H_{f_{CEL}}$$

Ecuación 19. Entalpía de reacción de la hidrólisis.

$$\Delta H_{RH} = (-7,08) - (-103,35) = 96,28 \frac{kJ}{g}$$

El valor es positivo por lo que la reacción es endotérmica, por lo que para suceder debería aportarse cierta cantidad de calor. A continuación, teniendo en cuenta la estequiometría de la fermentación:

$$\Delta H_{RF} = 2 \cdot \Delta H_{fCO_2} + 2 \cdot \Delta H_{fEt} - \Delta H_{fGLU}$$

Ecuación 20. Entalpía de reacción de la fermentación.

$$\Delta H_{RF} = 2 \cdot (-8,94) + 2 \cdot (-6,04) - (-7,08) = -22,88 \frac{kJ}{g}$$

La fermentación es exotérmica, a diferencia de la hidrólisis. Una vez obtenidas las entalpías de reacción se puede conocer el calor general a aportar, para ello se debe multiplicar la masa que reacciona de celulosa y la de glucosa a las entalpías de hidrólisis y fermentación, respectivamente.

La masa de celulosa se consigue multiplicando el porcentaje de esta que reacciona a la masa de sólidos, y la de glucosa obteniendo la diferencia entre la que se forma y la restante.

Tabla 10. Masas y entalpías de reacción.

Sólidos (kg)	%Celulosa	m _{Cel} (kg)	m _{Glu} (kg)	ΔH _{RH} (kJ/g)	ΔH _{RF} (kJ/g)
16.748,36	84,95	14.226,89	8.567,88	96,28	-22,88

De esta manera, el calor global en el reactor es:

$$Q_G = \Delta H_{RH} \cdot m_{Celulosa} + \Delta H_{RF} \cdot m_{Glucosa}$$

Ecuación 21. Calor de reacción global en el SSF.

$$Q_G = \left(96,28 \frac{kJ}{g} \cdot 14.226,89 \text{ kg} + (-22,88) \frac{kJ}{g} \cdot 8.567,88 \text{ kg} \right) \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 1,17 \cdot 10^9 \text{ kJ} = 1,17 \text{ TJ}$$

Este es el calor global a lo largo de las 72 horas de proceso, y, como se puede apreciar, el valor es positivo, lo que implica que es endotérmico y requiere de aporte de calor. Para obtener el caudal de calor por hora se divide entre el tiempo de residencia y se obtiene un valor de 16,3 GJ/h, suponiendo un vapor de calefacción típico de baja energía, con las siguientes condiciones:

Tabla 11. Parámetros típicos de vapor de calefacción.

T _{entrada} (°C)	T _{salida} (°C)	ΔH _{COND} (kJ/kg)	C _p medio (kJ/kg·°C)	P _{entrada} (bar)
169,98	166,26	2.047,69	3,61	7,9

Estos datos se basan en que los cambiadores de calor tienen una pérdida de carga típica de 0,7 kg/cm², lo que implica que el vapor se condensa a lo largo de todo el cambiador y no a una cierta temperatura, por eso, aparte del calor de condensación, se tiene en cuenta el poder calorífico medio de los puntos inicial y final.

Entonces, conociendo el calor a aportar y los parámetros del agente calefactor, empleando una ecuación de transmisión de calor, se puede obtener el caudal de vapor requerido para el servicio.

$$Q_G = m_v \cdot (Cp_m \cdot (T_e - T_s) + \Delta H_{COND}) \xrightarrow{\text{Despejar } m_v} m_v = \frac{Q_G}{Cp_m \cdot (T_e - T_s) + \Delta H_{COND}}$$

Ecuación 22. Obtención del caudal de vapor de calefacción.

$$m_v = \frac{16,3 \cdot 10^6 \frac{kJ}{h}}{3,61 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot (169,98 ^\circ C - 166,26 ^\circ C) + 2.047,69 \frac{kJ}{kg}} = 7.909,27 \frac{kg}{h}$$

De este modo ya está definido y diseñado el intercambio de calor que sucede en la camisa calefactora del reactor.

4.3.3. Etapa de purificación

4.3.3.1. Centrifugación

La separación por centrifugación es muy eficaz, por lo que se supone un 100% de separación y se obtienen dos corrientes, una líquida con el agua, el etanol y el HMF, ya que este compuesto es líquido en las condiciones de operación, a diferencia de otros compuestos como la glucosa, y una corriente con unas características más similares a un lodo en la que se encuentran los microorganismos enzimáticos, y lo restante de celulosa, lignina y glucosa.

Para el proceso de centrifugación se va a emplear un sistema de cálculo subespecificado visto en bibliografía, es decir, hay más incógnitas que ecuaciones, por lo que se debe iterar hasta conseguir que las variables se encuentren en ciertos rangos. El primer paso de este sistema consiste en calcular el caudal volumétrico de salida del reactor, que es la entrada menos la salida de CO₂ que se produce en el reactor:

$$Q_c = \frac{V_t \cdot \rho_m - m_{CO_2}}{t_{rSSF} \cdot \rho_m}$$

Ecuación 23. Caudal de entrada a la centrifugadora.

Las variables ya han aparecido previamente, la única aclaración, es que, tras el proceso en el reactor, aparecen especies con una densidad inferior, como el etanol y el CO₂, por lo que la densidad media disminuye y se asume que es la del agua al ser el componente mayoritario:

$$Q_c = \frac{90.844,51 L \cdot \frac{1 m^3}{1000 L} \cdot 1.000 \frac{kg}{m^3} - 3,99 t \cdot \frac{1000 kg}{1 t}}{72 h \cdot 1.000 \frac{kg}{m^3}} = 1,207 m^3$$

Una vez obtenido el caudal, se presentan las ecuaciones de diseño del equipo de centrifugación: la velocidad de separación por gravedad y el factor de forma:

$$v_g = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_m) \cdot g}{18 \cdot \mu_m}$$

Ecuación 24. Velocidad de separación por gravedad.

$$\Sigma = \frac{\pi \cdot \omega^2 \cdot L}{g} \cdot \frac{(R^2 - r^2)}{\ln \frac{R}{r}}$$

Ecuación 25. Factor de forma.

Siendo:

- v_c : velocidad de separación, en m/s
- d_p : diámetro de la partícula a separar, en m. En este caso, la de menor densidad es la levadura.
- ρ_s : densidad de la partícula, en kg/m³.
- ω : velocidad de giro de la centrífuga, en rad/s.
- R: Radio de la centrífuga, en m.
- μ_m : viscosidad de la mezcla, en kg/m·s.
- L: Longitud de la centrífuga, en m.
- g: gravedad terrestre, en m/s².
- r: radio de la interfase, en m.

La velocidad se mide en metros por segundo y el factor de forma en metros al cuadrado, por lo que, si se multiplica se debe obtener el caudal de entrada:

$$Q'_c = v_g \cdot \Sigma \xrightarrow{\text{Iteración}} Q'_c = Q_c$$

Ecuación 26. Obtención del caudal por iteración.

Como se puede observar hay 3 ecuaciones y 7 incógnitas. De las cuales, según bibliografía, se deben mantener en los siguientes rangos: (Rojas Sánchez, 2019; Sinnott & Towler, 2020)

Tabla 12. Rangos bibliográficos de las diferentes variables.

Diámetro de la centrífuga (m)		L/D		ω (rpm)	
0,15	0,6	1,5	3,5	1600	6000

En las ecuaciones también hay parámetros que no han aparecido previamente, cuyos valores son los siguientes: («Identification of Fungi in Culture», 2018; Jang et al., 2012)

Tabla 13. Parámetros para el diseño de la centrífuga.

Viscosidad del medio (kg/m·s)	Diámetro de partícula <i>S. cerevisiae</i> (µm)
$27,7 \cdot 10^{-3}$	7,5

Por lo tanto, sustituyendo en la Ecuación 24 y en la Ecuación 25, se obtiene:

$$v_c = \frac{(7,5 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (1.100 - 1.000) \cdot 9,81}{18 \cdot 27,7 \cdot 10^{-3}} = 1,107 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s}$$

$$\Sigma = \frac{\pi \cdot 257,61^2 \cdot 1,95}{9,81} \cdot \frac{\left(\left(\frac{0,6}{2}\right)^2 - 0,1^2\right)}{\ln\left(\frac{0,6}{0,1}\right)} = 3.017,79 \text{ m}^2$$

$$Q'_c = 1,107 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s} \cdot 3.017,79 \text{ m}^2 \cdot \frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 1,203 \text{ m}^3 \approx Q_c$$

Los valores presentados son del diseño final, la elección se ha hecho en base al coste, teniendo en cuenta tanto los costes del propio equipo como los variables de la velocidad de giro, es decir, la electricidad que se consume. Esta optimización se explica en el anexo de la evaluación económica.

Por último, se calcula el tiempo de residencia en el equipo y se resumen los resultados en una tabla:

$$t_{rc} = \frac{\pi \cdot L \cdot (R^2 - r^2)}{Q_c}$$

Ecuación 27. Tiempo de residencia en el equipo de centrifugación.

$$t_{rc} = \frac{\pi \cdot 1,95 \cdot \left(\left(\frac{0,6}{2}\right)^2 - 0,1^2\right)}{1,207} = 0,406 \text{ h} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 24,5 \text{ min}$$

Tabla 14. Parámetros de diseño de la centrifugadora.

Velocidad de giro		Tiempo de residencia (min)	Dimensiones de la centrifugadora	
rpm	Rad/s		Diámetro (m)	Longitud (m)
2460	257,61	24,5	0,6	1,95

Un parámetro importante de la centrifuga es conocer la potencia, y así poder establecer una relación en cuanto al consumo de electricidad de la operación. La relación entre la velocidad de giro y la potencia es la siguiente:

$$P = \omega \cdot F_c$$

Ecuación 28. Potencia de centrifugación.

Siendo F_c la fuerza centrífuga que se descompone en lo siguiente:

$$F_c = m_c \cdot a_c$$

Ecuación 29. Fuerza centrífuga.

La ecuación es un caudal por aceleración, siendo el caudal, m_c , los sólidos que se desean extraer y la aceleración es la centrífuga, que se puede calcular de la siguiente manera:

$$a_c = \omega^2 \cdot r$$

Ecuación 30. Aceleración centrífuga.

El radio r es el interior, el de la interfase, porque es la distancia a la que hay que trasladar las partículas a separar. Conocidos todos los datos, los cálculos son:

$$a_c = 257,61^2 \cdot 0,1 = 6.636,32 \frac{m}{s^2}$$

El caudal se obtiene de restar al caudal másico de entrada el correspondiente a la corriente de salida líquida (etanol, agua y HMF).

$$F_c = 0,059 \frac{kg}{s} \cdot 6.636,32 \frac{m}{s^2} = 391,3 N$$

$$P = 257,61 \cdot 391,3 = 100.802,33 W = 100,8 kW$$

Con la potencia de la centrifuga ya se puede establecer un consumo de electricidad que se calculará en el anexo de análisis económico.

4.3.3.2. Destilación extractiva

Para la última etapa del proceso se ha empleado el software de simulación Aspen Plus. El objetivo es separar el etanol con un nivel de pureza muy elevado (99,9 %) empleando una corriente extractiva de HMF, que se asume que procede de otras etapas de la industria en la que se ubica la planta. De esta manera se obtiene una segunda corriente con el HMF y el agua, esta corriente se supone que es devuelta a la biorrefinería de la que procedía el HMF. Los diagramas y capturas del programa se presentan en el anexo, así como las tablas con los datos extraídos para su tratamiento en Excel.

La corriente 4 es la de entrada, cuyos caudales son los que provienen del reactor. Suponiendo un tiempo de descarga igual al de operación y carga (72 horas), se obtendrían los siguientes caudales:

Tabla 15. Caudales de entrada a la columna de destilación.

Caudal alimento (kg/h)				Caudal extractor (kg/h)
Agua	Etanol	HMF	Total	HMF
930,46	57,97	5,58	994,01	1.819,99

El modelo termodinámico seleccionado es NRTL, ya que opera adecuadamente en operaciones por debajo de 10 bares y para mezclas polares y no polares, teniendo en cuenta que esta mezcla está compuesta por elementos polares.

La operación de destilación extractiva se lleva a cabo introduciendo una corriente del compuesto pesado por cabeza y el alimento por una etapa más cercana al fondo, de manera que el perfil de composiciones en cabeza se desplace a una mayor composición de etanol y HMF y no de etanol y agua. Los platos de alimento son concretamente el 3 para el HMF y el 28 para la mezcla. El perfil de presiones se ha realizado suponiendo una pérdida de carga típica de 0,7 bares, por lo que el condensador está a presión atmosférica y la caldera a 1,7 bares.

La simulación se llevó a cabo mediante especificaciones de diseño en las que se fijaron la recuperación y la pureza del etanol, variando la fracción de alimento que salía por cabeza (“*distillate to feed ratio*”) y el caudal de HMF. También se variaba el plato de entrada del alimento de manera que el caudal de HMF necesario fuese el mínimo. Este proceso se realizó para varios números de etapas para seleccionar el más económico, teniendo en cuenta los cambiadores de calor asociados (caldera y condensador). Esta optimización se presenta en el anexo del análisis económico. El diámetro de la columna se obtuvo del propio Aspen. Para obtener la altura del equipo se deben tener en cuenta diferentes aspectos:

$$NLL = \frac{Q_R \cdot t_{rD}}{S} = \frac{Q_R \cdot t_{rD}}{\frac{\pi}{4} \cdot D_{col}^2}$$

Ecuación 31. Cálculo del parámetro NLL en la columna de destilación.

$$H (m) = HLL (m) + 4 \cdot 0,91 m + N_{platos} \cdot 0,46 m$$

Ecuación 32. Cálculo de la altura de la columna.

El NLL es la altura del líquido del fondo de la columna en operación normal, que se asume que es en torno a un 50 %, y la manera de obtenerlo es teniendo en cuenta el caudal de salida por fondo (Q_R), el tiempo de residencia (t_{rD}) y la sección de la columna. El parámetro HLL es la altura del líquido del fondo del equipo en una situación crítica de llenado, y se supone que es un 80%. El valor de 0,91 metros se refiere al espaciado típico que se deja en varias zonas de la columna: desde el fondo al último plato, de la cabeza al primer plato, y de la entrada de las corrientes a los platos cercanos, al haber dos corrientes de entrada, el total de estos espaciados son 4. Y, por último, los platos entre ellos tienen un espaciado típico de 0,46 metros. Por lo tanto, los cálculos son los siguientes:

$$NLL = \frac{3,18 \frac{m^3}{h} \cdot 0,011 h}{\frac{\pi}{4} \cdot (0,29 m)^2} = 0,54 m$$

$$H (m) = NLL (m) \cdot \frac{80\%}{50\%} + 4 \cdot 0,91 m + 31 \cdot 0,46 m = 21,26m$$

Los parámetros de diseño de la columna, así como las características de las corrientes de salida se encuentran resumidas a continuación:

Tabla 16. Resumen de los parámetros de la columna.

CORRIENTES DE SALIDA (kg/h)					DIMENSIONES DE LA COLUMNA		
Destilado		Residuo			LLL (m)	NLL (m)	HLL (m)
57,41		2.756,59			0,22	0,54	0,87
Agua	Etanol	Agua	HMF	Etanol	N° platos	Diámetro (m)	Altura (m)
0,02	57,39	930,44	1.825,57	0,58	31	0,29	18,77

4.3.4. Cambiadores de calor

Los cambiadores de calor se han diseñado empleando el simulador Aspen, con el mismo modelo termodinámico que el mencionado en la destilación. Estos equipos se han diseñado con el objetivo de tenerlos en cuenta para el análisis económico, ya que su impacto en la inversión puede ser muy significativo. Por lo tanto, no se ha realizado un diseño riguroso de los mismos. Del programa se extrajo el área de intercambio, ya que es el parámetro en el que se basa el cálculo de su coste, y también se obtuvo un caudal aproximado del agente calefactor o refrigerante en cada caso.

La simulación se ha realizado introduciendo los siguientes datos a los cambiadores: cambio de fase de la corriente principal en los cambiadores asociados a la columna (en la caldera se evapora y en el condensador se condensa) y en los que se emplea vapor de calefacción (caldera y pretratamiento); el vapor de calefacción empleado tiene las mismas condiciones que el que calienta el reactor, menos para el pretratamiento; para el pretratamiento se han puesto las condiciones establecidas en su apartado para la salida del agua; pérdida de carga típica en cada caso (0,7 o 0,1 kg/cm², dependiendo del servicio); y se ha supuesto un rango de actuación del agua de refrigeración entre 31 y 49 grados para evitar sobrecalentarla.

Tabla 17. Datos de del vapor de calefacción del pretratamiento.

T _{entrada} (°C)	T _{salida} (°C)	P _{entrada} (bar)
243,45	242,33	35,5

Tabla 18. Datos finales de los cambiadores de calor.

Intercambiador	Función	Área (m²)	Agente empleado	Consumo (kg/h)
Pretratamiento	Calentar agua de pretratamiento	6,9	Vapor de calefacción	1.059,05
Caldera	Evaporar corriente de retorno a la columna	7,74	Vapor de calefacción	521,5
Condensador	Condensar destilado	4,32	Agua de refrigeración	6.060

El área se ha sobredimensionado un 10 % por seguridad. Como se puede apreciar, por el tamaño obtenido, los cambiadores serían de tubos concéntricos, siendo el más pequeño el condensador, pudiendo ser los demás de carcasa y tubos.

4.4. Análisis económico

El procedimiento seguido con el análisis económico consiste en el cálculo de los costes de los equipos, costes variables (electricidad, agua...) y ventas, con los equipos se obtienen los costes asociados a un proyecto mediante el método de los porcentajes. Posteriormente se calcula la inversión inicial y ya se puede hacer un análisis de la rentabilidad del proceso. Todo esto está desarrollado en el anexo, aquí se presenta un pequeño resumen con las premisas establecidas y los resultados obtenidos.

Las consideraciones que se han tenido al realizar este apartado son las siguientes:

- Como ya se ha mencionado, este proceso se engloba dentro de una industria más grande, una biorrefinería. Por lo que se supone que el vapor de calefacción proviene de ésta y no supone ningún coste, al igual que el HMF, al no provenir del propio proceso, no se considera su venta y su mezcla con el agua se asume que se devuelve. También afecta al agua de refrigeración, que se supone su recirculación, pero el sistema de almacenamiento y reducción de temperatura no está previsto en este proceso, si no en la biorrefinería.
- Se han supuesto 3 escenarios: el escenario base, otro suponiendo que parte de la inversión viene dada por el gobierno y uno final en el que se operaría como en el sector de ofertas públicas de residuos. En el tercero la Administración pública pagaría por tonelada de residuo gestionado.
- Al tener etapas discontinuas en el proceso se han diseñado de tal manera que solo afecte a esos equipos y el resto opere de forma continua. En el pretratamiento, se ha supuesto una operación con dos reactores, de manera que mientras uno está en operación, el otro descargue y cargue. En el caso del hidrolizador-fermentador, se han supuesto 3 reactores, ya

que su elevado volumen y tiempo de residencia complica la operación con dos reactores, de este modo, mientras uno está en operación, otro está descargando y el otro cargando.

- El material de los equipos es acero inoxidable debido a las condiciones en las que operan ciertos equipos (reactor de pretratamiento, columna de destilación...) y a la presencia de materiales con características corrosivas como el propio etanol.

El procedimiento se ha basado en el cálculo del coste de los equipos y con el método de Peters y Timmerhaus, por porcentajes, se ha estimado el resto de costes del proyecto. Los costes de operación definidos son: electricidad (centrifugadora y molienda), consumo de agua (pretratamiento, reactor SSF y condensador), compra de celulasas, levadura y nutrientes. (Active Yeast, s. f.; REData - Mercados, s. f.; Tarifas y bonificaciones - Oficina Virtual - ovlf.cyii.corp, s. f.; Ashraf & Schmidt, 2018; Brodeur et al., 2011; Peters et al., 2003; Sinnott & Towler, 2020)

Tabla 19. Datos del análisis económico.

Total equipos (€)	Inflación	Costes anuales (€)	Tasa descuento (k)
3.490.471,82	2,6 %	237.855,69	4 %

Teniendo en cuenta que los ingresos son el etanol, el CO₂, y para el tercer escenario los residuos, el proyecto se supone una línea temporal de 2 años de construcción y 15 de operación: («Ayudas instalaciones energías renovables térmicas en Madrid», s. f.; Global Chemical and Petrochemicals, Specialty Chemicals, Elastomer and Rubber, Fertilizer and Feedstock - Latest Chemical Prices, News and Market Analysis | ChemAnalyst, s. f.; Plataforma de Contratación del Sector Público, s. f.; Programa RENOCOGEN | Idae, s. f.; Spain Ethanol Prices, 21-Aug-2023, s. f.)

Tabla 20. Resultados del análisis económico en los diferentes escenarios.

Escenario	Ingresos anuales (€)	Inversión (€)	VAN (€)	TIR
Base	1.395.971,75	13.780.249,63	1.351.237,79	5,31 %
Inversión rebajada (50 %)		6.890.124,81	8.028.278,81	16,96 %
Oferta pública	1.825.931,74	13.780.249,63	5.896.299,06	9,21 %

El escenario más rentable es el segundo, que implica una reducción del 50 % en la inversión inicial y no se supone ningún ingreso por la gestión de residuos.

4.5. Mejoras del proceso

Al ser un proceso complejo con un elemento tan heterogéneo como la biomasa, las diferentes etapas pueden tener muchas otras opciones que en función del desempeño podrían implicar una mejora. Aquí se incluyen algunas de las opciones vistas en la bibliografía presentada que podrían suponer una mejora.

- Aprovechamiento de la corriente de hemicelulosa extraída. La hemicelulosa es una fuente de azúcares al igual que la celulosa, por lo que su aprovechamiento como biocombustible, ya sea etanol u otros como el butanol, también es viable, pero requeriría de equipos propios, así como de enzimas diferentes. También podría ser la fuente de HMF requerida en la destilación, lo que conseguiría que el proceso fuese autosuficiente en ese aspecto. Esto también implicaría la recirculación del agua empleada en el pretratamiento, reduciendo significativamente el coste de consumo.
- Mejoras en el reactor de hidrólisis y fermentación. De manera empírica se podría evaluar con más detenimiento la evolución de la reacción, lo que podría permitir diseñar un perfil de calor y aprovechar de una manera más eficiente el vapor de calefacción, pudiendo implicar un aumento de la conversión del proceso. Otro método de operación es la inoculación postergada, que significaría comenzar el proceso solo con las celulasas, permitiendo que la hidrólisis suceda a una temperatura superior y favoreciéndola, y después añadir la levadura con los nutrientes, consiguiendo una menor desactivación de las enzimas.
- Empleo de membranas. La ultrafiltración presenta resultados interesantes en la obtención de bioetanol, ya que se puede conseguir una elevada pureza, y los costes de operación se reducen en gran medida. También se podría instalar una en la salida del reactor y extraer etanol de manera continua, logrando que la conversión aumente, al permitir trabajar a las enzimas en un entorno menos exigente para ellas.
- Mayor inversión en las operaciones de separación. Si se dispusiese de más etapas de separación, ya sean centrifugaciones u otros métodos, se puede aprovechar mejor la corriente 4: aprovechando la glucosa restante para mantener un cultivo de levadura y no depender de su adquisición externa; estudio del estado de las celulasas, para poder ser recirculadas o empleo de la lignina restante junto a otros compuestos que se hayan formado para la producción de compuestos de interés para sectores como el agrícola o el farmacéutico. También sería interesante la instalación de una segunda columna de destilación para separar el HMF y poder aprovecharse para su venta.
- Reducción de costes. Empleo de energías renovables para la generación de electricidad como un campo de paneles fotovoltaicos, y conseguir la autosuficiencia energética. También sería interesante tratar de obtener residuos de la industria alimentaria para sustituir la compra de nutrientes para la levadura, haciendo un estudio previo para obtener la mezcla adecuada.

5. Conclusiones

El proceso de obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos ha demostrado ser viable y rentable dentro de la biorrefinería. Como se ha podido comprobar, el empleo de residuos como materia prima presenta sus dificultades, vistas en las diferentes etapas del proceso, pero, ajustando las condiciones de operación, no solo se ha logrado la obtención de 507,8 toneladas anuales de bioetanol, si no que se han generado diferentes corrientes con interés industrial, como la hemicelulosa, el CO₂ y los residuos sólidos como la lignina. El proceso también tiene gran capacidad de modificación y adaptación según las mejoras propuestas, pudiendo implicar un aumento de los beneficios si se seleccionan adecuadamente.

La captura de las 485,7 toneladas anuales de CO₂ generado permite reducir el impacto ambiental a prácticamente nulo y además las corrientes generadas tienen potencial de aprovechamiento, incluso se ha diseñado el proceso de manera que pueda llegar a ser autosuficiente con el cultivo de microorganismos o la generación de HMF.

Los precios de etanol demuestran su interés a escala industrial, teniendo en cuenta además que según el escenario más favorable en la que la administración pública subvenciona parte del proyecto, cuya inversión inicial es de 6.890.124,81€, demostrándose su rentabilidad al obtener un VAN de 8.028.278,81€ y una TIR de 16,96%. Por lo tanto, desde el punto de vista económico, este proyecto que se enfoca dentro de la economía circular es interesante desde la iniciativa privada y pública.

Muchos de las etapas presentan variables muy interesantes pero cuyo nivel de desarrollo es muy bajo, con una mayor inversión en investigación y desarrollo a nivel global, se podría conseguir reducir los costes de elementos como las celulasas y del número de equipos necesarios, entre otras cosas.

En conclusión, el proceso es viable dentro de las condiciones impuestas, por lo que el interés no solo debe enfocarse a este proceso en concreto si no al de la biorrefinería, ya que empleando más tipos de residuos se podría conseguir una planta autosuficiente con la generación de muchos tipos diferentes de productos y con un impacto ambiental nulo.

6. Bibliografía

- Active yeast: Manufacturing sales price UK 2008-2021*. (s. f.). Statista. Recuperado 30 de agosto de 2023, de <https://www.statista.com/statistics/485706/active-yeast-value-weight-in-the-united-kingdom-uk/>
- Aguilar, D. L., Rodríguez-Jasso, R. M., Zanuso, E., Lara-Flores, A. A., Aguilar, C. N., Sanchez, A., & Ruiz, H. A. (2018). Operational Strategies for Enzymatic Hydrolysis in a Biorefinery. En S. Kumar & R. K. Sani (Eds.), *Biorefining of Biomass to Biofuels* (Vol. 4, pp. 223-248). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67678-4_10
- Alfonsel Jaén, M., Negro Álvarez, M. J., Sáez Ángulo, R., & Martín Moreno, C. (1986). *ACTIVIDAD ENZIMÁTICA DEL COMPLEJO CELULOLÍTICO PRODUCIDO POR Trichoderma reesei. HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA DE LA CELULOSA*. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/063/38063276.pdf
- Almeida, J. R., Modig, T., Petersson, A., Hähn-Hägerdal, B., Lidén, G., & Gorwa-Grauslund, M. F. (2007). Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(4), 340-349. <https://doi.org/10.1002/jctb.1676>
- Althuri, A., Chintagunta, A. D., Sherpa, K. C., & Banerjee, R. (2018). Simultaneous Saccharification and Fermentation of Lignocellulosic Biomass. En S. Kumar & R. K. Sani (Eds.), *Biorefining of Biomass to Biofuels* (Vol. 4, pp. 265-285). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67678-4_12
- Archambault-Leger, V., Shao, X., & Lynd, L. R. (2012). Integrated analysis of hydrothermal flow through pretreatment. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 49. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-49>
- Asenjo, L. (2016, marzo 29). Producción de bioetanol a partir de residuos sólidos urbanos. *AINEnergia*. <https://www.ainenergia.com/bioetanol-residuos-solidos-urbanos/>
- Ashraf, M. T., & Schmidt, J. E. (2018). Process simulation and economic assessment of hydrothermal pretreatment and enzymatic hydrolysis of multi-feedstock lignocellulose – Separate vs

combined processing. *Bioresource Technology*, 249, 835-843.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.088>

Ayudas instalaciones energías renovables térmicas en Madrid. (s. f.). *Saltoki*. Recuperado 27 de septiembre de 2023, de <https://www.portaldeayudas.com/buscador-subsvenciones/instalaciones-termicas-madrid/>

Balan, V., Bals, B., Chundawat, S. P. S., Marshall, D., & Dale, B. E. (2009). Lignocellulosic Biomass Pretreatment Using AFEX. En J. R. Mielenz (Ed.), *Biofuels* (Vol. 581, pp. 61-77). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-214-8_5

Balan, V., Sousa, L. D. C., Chundawat, S. P. S., Marshall, D., Sharma, L. N., Chambliss, C. K., & Dale, B. E. (2009). Enzymatic digestibility and pretreatment degradation products of AFEX-treated hardwoods (*Populus nigra*). *Biotechnology Progress*, 25(2), 365-375. <https://doi.org/10.1002/btpr.160>

Banerjee, S., Sen, R., Pandey, R. A., Chakrabarti, T., Satpute, D., Giri, B. S., & Mudliar, S. (2009). Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization. *Biomass and Bioenergy*, 33(12), 1680-1686. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.001>

Bioenergy – Analysis. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/bioenergy>

Biofuels – Analysis. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/biofuels>

Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K. B., & Ramakrishnan, S. (2011). Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *Enzyme Research*, 2011, 787532. <https://doi.org/10.4061/2011/787532>

Bryan, A. K., Goranov, A., Amon, A., & Manalis, S. R. (2010). Measurement of mass, density, and volume during the cell cycle of yeast. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(3), 999-1004. <https://doi.org/10.1073/pnas.0901851107>

Cajamarca Lituma, N. M. (2021). *DESARROLLO DE UN PROCESO DE SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS PARA LA DESTILACIÓN DE ETANOL – AGUA* [Universidad Técnica de Machala].

- http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/17321/1/E-3467_CAJAMARCA%20LITUMA%20NARDY%20MICHELLE.pdf
- Carbon Capture, Utilisation and Storage – Analysis. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/carbon-capture-utilisation-and-storage-2>
- CECT. (s. f.). Recuperado 13 de mayo de 2023, de <https://www.cect.org/vstrn.php?lan=es&cect=1170>
- Chen, Y., & Mu, T. (2019). Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion. *Green Energy & Environment*, 4(2), 95-115. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.012>
- Consejería del Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. (2018). *Estrategia de Gestión Sostenible de los residuos de la Comunidad de Madrid (2017/2024)*. https://www.comunidad.madrid/sites/default/files/doc/medio-ambiente/residuos_cm_tdc_interactiva_mod_2_1.pdf
- Cortes Ortiz, W. G. (2014). Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos. *Revista de Tecnología*, 13(1), 39-44.
- Devi, A., Bajar, S., Kour, H., Kothari, R., Pant, D., & Singh, A. (2022). Lignocellulosic Biomass Valorization for Bioethanol Production: A Circular Bioeconomy Approach. *BioEnergy Research*, 15(4), 1820-1841. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10401-9>
- Edeh, I. (2020). *Bioethanol Production: An Overview*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94895>
- Elander, R. T. (2013). Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. En C. E. Wyman (Ed.), *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals* (pp. 417-450). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470975831.ch20>
- Ewanick, S., & Bura, R. (2010). Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass. En *Bioalcohol Production* (pp. 3-23). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845699611.1.3>
- Fan, Z. (2014). Consolidated Bioprocessing for Ethanol Production. En *Biorefineries* (pp. 141-160). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59498-3.00007-5>
- Gabrielli, S., Caviglia, M., Pastore, G., Marcantoni, E., Nobili, F., Bottoni, L., Catorci, A., Bavasso, I., Sarasini, F., Tirillò, J., & Santulli, C. (2022). Chemical, Thermal and Mechanical Characterization

- of Licorice Root, Willow, Holm Oak, and Palm Leaf Waste Incorporated into Maleated Polypropylene (MAPP). *Polymers*, 14(20), Article 20. <https://doi.org/10.3390/polym14204348>
- García-Maraver, A., Salvachúa, D., Martínez, M. J., Díaz, L. F., & Zamorano, M. (2013). Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Management*, 33(11), 2245-2249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.010>
- Geankoplis, C. J. (1982). *Transport Processes and Separation Process Principles* (Cuarta). Global Chemical and Petrochemicals, Specialty Chemicals, Elastomer and Rubber, Fertilizer and Feedstock—Latest Chemical Prices, News and Market Analysis | ChemAnalyst. (s. f.). Recuperado 16 de septiembre de 2023, de <https://www.chemanalyst.com/>
- Hasanov, I., Shanmugam, S., & Kikas, T. (2022). Extraction and isolation of lignin from ash tree (*Fraxinus excelsior*) with protic ionic liquids (PILs). *Chemosphere*, 290, 133297. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133297>
- Hydrogen Supply – Analysis*. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/hydrogen-supply>
- ICRAF Database—Wood Density. (s. f.). Recuperado 24 de septiembre de 2023, de <http://db.worldagroforestry.org/wd>
- Identification of Fungi in Culture. (2018). En T. J. Walsh, R. T. Hayden, & D. H. Larone, *Larone's Medically Important Fungi* (pp. 73-331). ASM Press. <https://doi.org/10.1128/9781555819880.ch2>
- J. Tse, T., J. Wiens, D., & J. T. Reaney, M. (2021, noviembre 18). *Production of Bioethanol—A Review of Factors Affecting Ethanol Yield*. <https://www.mdpi.com/2311-5637/7/4/268>
- Jang, J.-S., Cho, Y., Jeong, G.-T., & Kim, S.-K. (2012). Optimization of saccharification and ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from seaweed, *Saccharina japonica*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 35(1), 11-18. <https://doi.org/10.1007/s00449-011-0611-2>
- Key World Energy Statistics 2021 – Analysis*. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>

- Ma, X., Zhang, H., Chen, Q., Huang, H., Cheng, H., Huang, L., Chen, L., Ni, Y., & Cao, S. (2020). Comparison of single-stage and two-stage hydrothermal pretreatments for improving hemicellulose separation from bamboo chips. *Wood Science and Technology*, 54(3), 547-557. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01165-6>
- McGinnis, G. D., Wilson, W. W., & Mullen, C. E. (1983). Biomass pretreatment with water and high-pressure oxygen. The wet-oxidation process. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22(2), 352-357. <https://doi.org/10.1021/i300010a036>
- Miranda, M. T., Arranz, J. I., Rojas, S., & Montero, I. (2009). Energetic characterization of densified residues from Pyrenean oak forest. *Fuel*, 88(11), 2106-2112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.015>
- Negro, M. J., Manzanares, P., Ballesteros, I., Oliva, J. M., Cabañas, A., & Ballesteros, M. (2003). Hydrothermal Pretreatment Conditions to Enhance Ethanol Production from Poplar Biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105(1-3), 87-100. <https://doi.org/10.1385/ABAB:105:1-3:87>
- Net Zero by 2050 – Analysis. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- Novozymes. (s. f.). Celluclast® 1.5 L. Recuperado 8 de septiembre de 2023, de <https://www.novozymes.com/en/products/juice-fruit-vegetables/vegetables/celluclast-15-l>
- Nuclear Electricity – Analysis. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/nuclear-electricity>
- Olofsson, K., Bertilsson, M., & Lidén, G. (2008). A short review on SSF – an interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Biotechnology for Biofuels*, 1(1), 7. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-1-7>
- Parapouli, M., Vasileiadis, A., Afendra, A.-S., & Hatziloukas, E. (2020). *Saccharomyces cerevisiae* and its industrial applications. *AIMS Microbiology*, 6(1), 1-31. <https://doi.org/10.3934/microbiol.2020001>

- Paulova, L., Patakova, P., Branska, B., Rychtera, M., & Melzoch, K. (2015). Lignocellulosic ethanol: Technology design and its impact on process efficiency. *Biotechnology Advances*, 33(6, Part 2), 1091-1107. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.12.002>
- Pereira, B. S., Casassas, G. G., Monserrat, M. S., & Tkatchenko, R. (2016). *PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO*.
- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., & West, R. E. (2003). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* (Quinta).
- Plataforma de Contratación del Sector Público*. (s. f.). Recuperado 16 de septiembre de 2023, de https://contrataciondelestado.es/wps/portal/!ut/p/bl/nY_faoMwHIWfpQ8g-SUx0VIGY9Xin7hoZnljMtrNMXWMscKefnb0dh3s3B34-A4HOWQ9jBIIAWOMox65ZfycnsaPaV3GI0t3fPCTOo73GYFQUwmkkF3Hs0sl6GFD7IbALxHwt8H9IlzGvjkYxXWeAuTZXhYdZpASfgVuTNgNCAZhkkbkdxTq6H4bOaiyVSnBABYZZX2ftz8t6sEf9Ev4Vj5qWoDIojL6XBX2XMm2_6KmM6IRCygeN7vdVRzpMBQRFICHSSQQ5MIxWQUkl-P8WV9k6H9Hsnk9azQWbPPENxYUScA!!/dl4/d5/L2dJQSEvUUt3QS80SmtFLIo2X0JTODhBQjFBMDAzVTgwQTZRuum5RDAyMDkz/?nID=Z6_4EOCCFH208S3D02LDUU6HH2082&cID=Z6_4EOCCFH208S3D02LDUU6HH2082
- Programa RENOCOGEN | Idae*. (s. f.). Recuperado 27 de septiembre de 2023, de <https://www.idae.es/ayudas-y-financiacion/programa-renocogen>
- REData—Mercados*. (s. f.). Red Eléctrica. Recuperado 30 de agosto de 2023, de <https://www.ree.es/es/datos/mercados>
- Renewable Electricity – Analysis*. (s. f.). IEA. Recuperado 3 de julio de 2023, de <https://www.iea.org/reports/renewable-electricity>
- Rojas Sánchez, C. A. (2019). *Diseño de un equipo centrífugo para la separación de almidón a partir de papa de descarte en una línea de producción* [Universidad de los Andes]. <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/44815/u831047.pdf?sequence=1>

- Romaní, A., Garrote, G., & Parajó, J. C. (2012). Bioethanol production from autohydrolyzed Eucalyptus globulus by Simultaneous Saccharification and Fermentation operating at high solids loading. *Fuel*, 94, 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.013>
- Ruiz, H. A., Conrad, M., Sun, S.-N., Sanchez, A., Rocha, G. J. M., Romaní, A., Castro, E., Torres, A., Rodríguez-Jasso, R. M., Andrade, L. P., Smirnova, I., Sun, R.-C., & Meyer, A. S. (2020). Engineering aspects of hydrothermal pretreatment: From batch to continuous operation, scale-up and pilot reactor under biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 299, 122685. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122685>
- Sánchez, O., & Montoya, S. (2013). Production of Bioethanol from Biomass: An Overview. En *Biofuel technologies* (pp. 397-441). https://doi.org/10.1007/978-3-642-34519-7_16
- Senatore, A., Dalena, F., & Basile, A. (2020). Novel bioethanol production processes and purification technology using membranes. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 179, pp. 359-384). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64337-7.00019-7>
- Singh, A., Rodríguez Jasso, R. M., Gonzalez-Gloria, K. D., Rosales, M., Belmares Cerda, R., Aguilar, C. N., Singhanía, R. R., & Ruiz, H. A. (2019). The enzyme biorefinery platform for advanced biofuels production. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100257. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100257>
- Sinnott, R., & Towler, G. (2020). *Chemical Engineering Design* (Sexta). *Solid waste management*. (2017, septiembre 26). UNEP - UN Environment Programme. <http://www.unep.org/explore-topics/resource-efficiency/what-we-do/cities/solid-waste-management>
- Sorenson, R. P. (2011). *Eunice Foote's Pioneering Research On CO2 And Climate Warming; #70092 (2011)*. *Spain ethanol prices, 21-Aug-2023*. (s. f.). GlobalPetrolPrices.Com. Recuperado 28 de agosto de 2023, de https://www.globalpetrolprices.com/Spain/ethanol_prices/
- Tarchevsky, I. A., & Marchenko, G. N. (1991). Thermodynamic Properties of Cellulose and its Satellites. En I. A. Tarchevsky & G. N. Marchenko, *Cellulose: Biosynthesis and Structure* (pp. 210-220). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-75474-6_17

- Tarifas y bonificaciones—Oficina Virtual—Ovlf.cyii.corp. (s. f.). Recuperado 15 de septiembre de 2023, de <https://oficinavirtual.canaldeisabelsegunda.es/informacion/tarifas-y-bonificaciones>
- Travaini, R., Martín-Juárez, J., Lorenzo-Hernando, A., & Bolado-Rodríguez, S. (2016). Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology*, *199*, 2-12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.143>
- Vidal, B. C., Dien, B. S., Ting, K. C., & Singh, V. (2011). Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion—A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *164*(8), 1405-1421. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9221-3>
- Ximenes, E., Farinas, C. S., Kim, Y., & Ladisch, M. R. (2017). Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production. En H. A. Ruiz, M. Hedegaard Thomsen, & H. L. Trajano (Eds.), *Hydrothermal Processing in Biorefineries* (pp. 181-205). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56457-9_7
- Xu, Z., & Huang, F. (2014). Pretreatment Methods for Bioethanol Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *174*(1), 43-62. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1015-y>
- Zheng, Y., Lin, H.-M., & Tsao, G. T. (1998). Pretreatment for Cellulose Hydrolysis by Carbon Dioxide Explosion. *Biotechnology Progress*, *14*(6), 890-896. <https://doi.org/10.1021/bp980087g>
- Zhou, Z., Ouyang, D., Liu, D., & Zhao, X. (2023). Oxidative pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis: Progress and challenges. *Bioresource Technology*, *367*, 128208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128208>
- Zhuang, X., Wang, W., Yu, Q., Qi, W., Wang, Q., Tan, X., Zhou, G., & Yuan, Z. (2016). Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. *Bioresource Technology*, *199*, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.051>