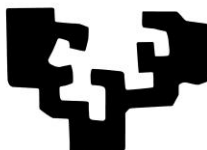


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Procesos integrales de biorefinería aplicados a la valorización de residuos lignocelulósicos locales para producción de productos químicos y energía

Tesis Doctoral presentada por:

Nezly Martelo Schmalbach

De acuerdo a los requerimientos para optar al grado Doctora en Ingeniería de
Materiales Renovables, por la Universidad del País Vasco, UPV/EHU.

Directores: Dr. María González Alriols y Dr. Rodrigo Llano-Ponte Álvarez

Tutor: Dr. Jalel Labidi

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa

Donostia-San Sebastián

2023

Agradecimientos:

A Dios

Juan y Sarah

Mi madre

Mi Universidad del País Vasco, Grupo BioRP

María, Rodrigo y Jalel

INDICE	Pag.
CAPITULO 0. MOTIVACIÓN DE LA TESIS	
RESUMEN	1
OBJETIVOS	1
ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO	2
CAPITULO I. BIOMASA Y BIO-REFINERÍA	
1.1. INTRODUCCION	3
1.2. OBJETIVOS	3
1.3. BIOMASA. DEFINICION	3
1.4. CLASIFICACION DE LA BIOMASA	4
1.4.1. Clasificación en relación a su origen y calidad	4
1.4.2. Clasificación en relación a su uso energetico	5
1.5. COMPOSICION DE LA BIOMASA	6
1.5.1. Celulosa	7
1.5.2. Lignina	7
1.5.3. Hemicelulosa	8
1.6. BIO-REFINERIA. DEFINICION	9
1.6.1 Tipos de bio-refinería	10
1.6.2. Tipos de bio-refinería integrada	10
1.6.2.1. Clasificación según el grado de integración	10
1.6.2.2. Clasificación según la materia prima que utiliza	11
1.6.2.3. Bio-refinería de materiales lignocelulósicos	11
1.6.2.4. Bio-refinería de cultivo integral	12
1.6.2.5. Bio-refinería verde	15
1.7 PRODUCTOS QUÍMICOS A PARTIR DE LA BIOMASA	16
1.8. CONCLUSIONES	19
1.9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	20
CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE LA SIMULACION DE PROCESOS QUIMICOS	
2.1 INTRODUCCION	23
2.2. OBJETIVOS	23
2.3. SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS	24

2.3.1. Conceptos básicos	24
2.3.2. Modelos de simulación	24
2.3.2.1. <i>Diseño de un proceso químico</i>	24
2.3.2.2. <i>Modelado de un proceso químico</i>	25
2.3.2.3. <i>Ventajas y desventajas del uso de la simulación</i>	26
2.3.3. Tipos de simuladores de proceso	27
2.3.4. Estrategias de simulación	27
2.3.4.1. <i>Simulación en estado estacionario</i>	27
2.3.4.1.1. <i>Simuladores modulares secuenciales</i>	27
2.3.4.1.2. <i>Descomposición de diagramas de flujo</i>	28
2.3.4.1.3. <i>Simuladores basados en ecuaciones</i>	31
2.3.4.1.4. <i>Selección del modelo termodinámico</i>	31
2.3.4.2. <i>Simulación dinámica</i>	35
2.3.4.3. <i>Simuladores simultáneos</i>	35
2.3.4.4. <i>Simuladores híbridos</i>	36
2.4. ASPEN PLUS	36
2.4.1. Funcionamiento de una simulación en Aspen Plus	37
2.5. OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS	38
2.6. ESTADO DEL ARTE DE LA SIMULACIÓN EN BIO-REFINERÍA	39
2.6.1. Artículos representativos de simulación de bio-refinería	39
2.7. CONCLUSIONES	47
2.8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	48
CAPÍTULO III. SIMULACIÓN DE PROCESOS DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS LOCALES	
3.1. INTRODUCCIÓN	50
3.2. OBJETIVOS	50
3.3. MATERIAS PRIMAS	50
3.3.1. Composición química de las materias primas	53
3.4. PROCESOS EXPERIMENTALES	53
3.4.1. Proceso organosolv	53
3.4.2. Proceso alcalino	54
3.4.3. Esquema experimental	54
3.4.4. Caracterización de las fracciones obtenidas	55

3.4.5. Resultados del proceso experimental	56
3.5. SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS EXPERIMENTALES	58
3.5.1. Diseño del modelo de simulación	58
3.5.1.1. Base de datos de componentes	58
3.5.1.2. Modelo termodinámico	58
3.5.1.3. Diagrama de flujo	58
3.5.1.4. Diseño de especificaciones	66
3.6. RESULTADOS	68
3.6.1. Balances de materia	68
3.6.2. Consumos energéticos por equipos	70
3.7. CONCLUSIONES	72
3.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
CAPITULO IV. SIMULACIÓN DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA LA CONVERSIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN ENERGÍA.	
4.1. INTRODUCCIÓN	76
4.2. OBJETIVOS	76
4.3. PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA. PIRÓLISIS.	77
4.3.1. Tecnologías de pirólisis	79
4.3.1.1. Pirólisis ablativa	79
4.3.1.2. <i>Reactor de Lecho fluidizado burbujeante (BFBR)</i>	80
4.3.1.3. <i>Reactor de Lecho fluidizado circulante (CFBR)</i>	80
4.3.1.4. <i>Reactor de lecho fijo (FBR)</i>	81
4.3.1.5. <i>Reactor de tornillo</i>	81
4.3.1.6. <i>Reactor de cono giratorio (RCR)</i>	82
4.3.1.7. <i>Pirólisis a vacío</i>	82
4.4. EQUIPO EXPERIMENTAL	83
4.4.1. Planta piloto de pirólisis de biomasa lignocelulósica	83
4.4.2. Sección de carga	85
4.4.2.1 <i>Reactor</i>	85
4.4.2.2. <i>Intercambiador de calor</i>	86
4.4.2.3. <i>Refrigeración y limpieza del gas</i>	87
4.5. PROCESO EXPERIMENTAL	88
4.5.1. Materias primas	88

4.6. SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS	89
4.6.1. Definición de las materias primas en la simulación	89
4.6.2. Modelado del proceso de descomposición de la biomasa	90
4.6.3. Diagrama de flujo	92
4.6.4. Corriente de piro-gas para usos energéticos	92
4.7. RESULTADOS	95
4.8. CONCLUSIONES	97
4.9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	98
CAPITULO V. CONCLUSIONES GENERALES, FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN Y PUBLICACIONES REALIZADAS.	
5.1. INTRODUCCIÓN	102
5.2. CONCLUSIONES GENERALES	102
5.2.1. Capítulo 1. Biomasa y bio-refinería	102
5.2.2. Capítulo 2. Fundamentos de la simulación de procesos químicos	103
5.2.3. Capítulo 3. Simulación de procesos de valorización de residuos lignocelulósicos locales.	103
5.2.4. Capítulo 4. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.	104
5.3. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION	105
5.4. PUBLICACIONES REALIZADAS Y PARTICIPACION EN CONGRESOS	106
5.5. LISTADO DE TABLAS	107
5.6. LISTADO DE FIGURAS	109

CAPÍTULO 0. MOTIVACIÓN DE LA TESIS

RESUMEN

El desarrollo tecnológico, industrial y social de la humanidad en los últimos cien años ha sido posible gracias al uso y aprovechamiento de los recursos fósiles, que han permitido el suministro energético necesario y la posibilidad de obtener materiales y diversificar los recursos para dar respuesta a problemas de diversa índole que se han puesto de manifiesto a lo largo de dichas décadas, aunque la inestabilidad político-económica de los mercados fósiles y una creciente sensibilización con respecto al impacto medioambiental de las actividades antropogénicas han dirigido los objetivos hacia fuentes de origen renovable.

Este trabajo está dedicado a las tecnologías para el aprovechamiento con fines energéticos o para la obtención de productos y materiales de la biomasa lignocelulósica, es decir, a los procesos de bio-refinería. Esta tecnología ha experimentado un desarrollo notable en las últimas décadas, pero es necesario mejorar aspectos relacionados con la robustez de los procesos, la versatilidad de los productos generados y la competitividad en términos económicos para trasladar estas tecnologías a la industria de manera generalizada.

La modelización y simulación de los procesos químicos permite realizar un análisis profundo de los mismos, en términos energéticos, de consumos de reactivos, de generación de efluentes, facilitando el estudio en cuanto a eficiencias, rentabilidad, estabilidad e impacto ambiental. Por tanto, en este estudio se han utilizado herramientas de modelado y simulación para el diseño de diferentes procesos de bio-refinería a partir de datos experimentales obtenidos con diferentes recursos orgánicos renovables de tipo lignocelulósico, como los residuos agroforestales, con el fin de proponer rutas tecnológicas eficientes y optimizadas que permitan favorecer la incorporación de estos procesos en la industria.

OBJETIVO

El trabajo de investigación realizado se ha dedicado al modelado y simulación de diferentes procesos de bio-refinería para su optimización en términos de consumos energéticos, reactivos y generación de efluentes.

El objetivo fundamental de este estudio ha sido incorporar datos experimentales obtenidos en el laboratorio por el Grupo de Investigación BioRP a diferentes simulaciones de procesos de bio-refinería con el fin de seleccionar las rutas de proceso, condiciones de operación y posibilidades de integración en los mismos para obtener un diagrama de flujo optimizado desde el punto de vista de la integración energética, ambiental y de sostenibilidad. De este modo, se ha pretendido potenciar el aspecto económico y medioambiental de dichas tecnologías para favorecer su competitividad frente a otras técnicas de procesado que se utilizan en la actualidad.

ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

La memoria que se presenta a continuación se ha organizado en V capítulos dedicados a diferentes aspectos del trabajo efectuado.

En el Capítulo I se han definido los conceptos fundamentales de las tecnologías de bio-refinería y se realiza una revisión bibliográfica del estado del arte de las mismas, incluyendo las diferentes líneas de procesos, dedicadas tanto a la generación de energía como de productos químicos y materiales. Se presentan también los diferentes tipos de biomasa lignocelulósica susceptibles de ser aprovechados en estos procesos y se indican aquellos que se han elegido para realizar este trabajo.

El Capítulo II está dedicado a los procesos de simulación en el ámbito de la ingeniería química. Se exponen los fundamentos de la simulación de procesos químicos, las técnicas de optimización y se analiza una selección de trabajos relevantes y representativos del estado del arte en el campo de conocimiento de la simulación de procesos de bio-refinería

El Capítulo III incluye la simulación del proceso de valorización de tres tipos de residuos lignocelulósicos locales (cáscaras de almendra, avellana y nuez), mediante dos tratamientos diferentes (organosolv y sosa) con el fin de extraer resultados acerca de las vías óptimas de tratamiento para obtener productos de alto valor añadido.

El Capítulo IV presenta los resultados de la simulación del tratamiento termoquímico de residuos lignocelulósicos mediante pirólisis. El trabajo experimental se ha realizado en colaboración con investigadores de la Universidad de Catania, Sicilia, Italia, donde hay instalada una planta piloto de pirolisis que ha sido utilizada para la obtención de parámetros experimentales. La simulación de los datos obtenidos ha permitido realizar la modelización del proceso y evaluar la influencia de la composición de la materia prima y de los parámetros de operación en los rendimientos y composición de los productos de salida. Además, se ha estudiado el potencial del piro-gas obtenido como fuente de generación de energía térmica y eléctrica en una central micro-CHP (Combined Heat and Power).

El Capítulo V resume las conclusiones generales extraídas del trabajo realizado, presenta las líneas futuras de investigación que se pretenden seguir e incluye las publicaciones realizadas como resultado de la investigación llevada a cabo, además de las participaciones en conferencias y congresos durante el tiempo de realización de la tesis.

CAPITULO I. BIOMASA Y BIO-REFINERÍA

1.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo recoge los conceptos básicos relacionados con la definición de biomasa, su clasificación según diversos criterios, sus componentes fundamentales y su tecnología de procesado, la bio-refinería. Además, se definirá la plataforma de productos químicos y energéticos que se puede obtener a partir de la conversión de la biomasa a través de diferentes rutas tecnológicas.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos definidos para este capítulo son:

- definir el concepto de biomasa y su clasificación
- definir la biomasa lignocelulósica y sus principales componentes
- definir el concepto de bio-refinería y los tipos existentes
- describir la plataforma de productos químicos de base o building blocks que se pueden obtener en una bio-refinería integral

1.3 BIOMASA. DEFINICIÓN

La Biomasa: es el conjunto de la materia orgánica, de origen vegetal o animal, y los materiales que proceden de su transformación natural o artificial. La Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de la energía procedente de fuentes renovables, define la biomasa como “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales” [1.1].

La biomasa es un material biológico derivado de organismos vivos o recientemente vivos de origen vegetal o animal. Históricamente, la biomasa se ha utilizado para generar electricidad o producir calor a través de la combustión directa. Los residuos forestales, por ejemplo (como árboles muertos, ramas y tocones de árboles), recortes de patio, astillas de madera y residuos sólidos urbanos se utilizan a menudo para este propósito [1.2].

La biomasa, por tanto, es un concepto muy amplio que incluye desde los residuos procedentes de las actividades forestales, agrícolas y ganaderas hasta la fracción orgánica de los residuos domésticos e industriales, pasando por los subproductos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera.

En los últimos años, a medida que ha ido aumentando la explotación del inmenso potencial disponible y se ha ido consolidando un mercado para la biomasa, aumentando los agentes implicados y los volúmenes comercializados, se han acrecentado los esfuerzos por estandarizar y certificar la calidad de este tipo de combustibles, por ejemplo en su aplicación como combustibles sólidos, como las astillas y los pellets (normas ISO 17225), habiendo además estudios recientes (BIOMASUD) y normas específicas que también se dirigen a residuos como los huesos

de aceituna y las cáscaras de frutos (normas UNE-164003 y UNE-164004, respectivamente) [1.3].

1.4. CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA

La Figura 1.1, muestra una clasificación general de la biomasa.

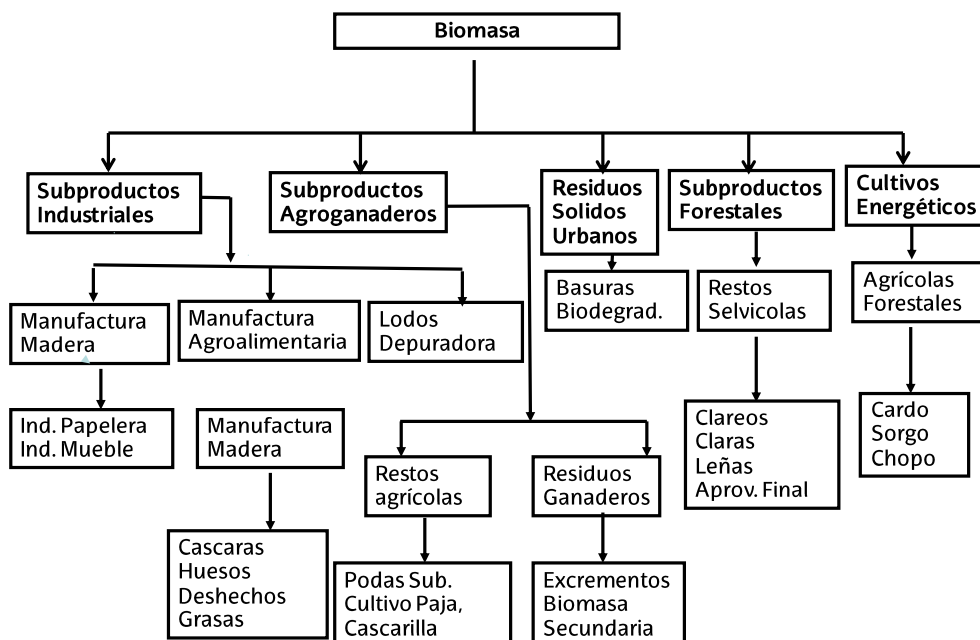


Figura 1.1. Clasificación general de la biomasa. Adaptado de la referencia [1.4].

1.4.1. Clasificación en relación a su origen y calidad

La Figura 1.2, ilustra su clasificación, con relación al origen, y a sus diferentes tipos de calidad.

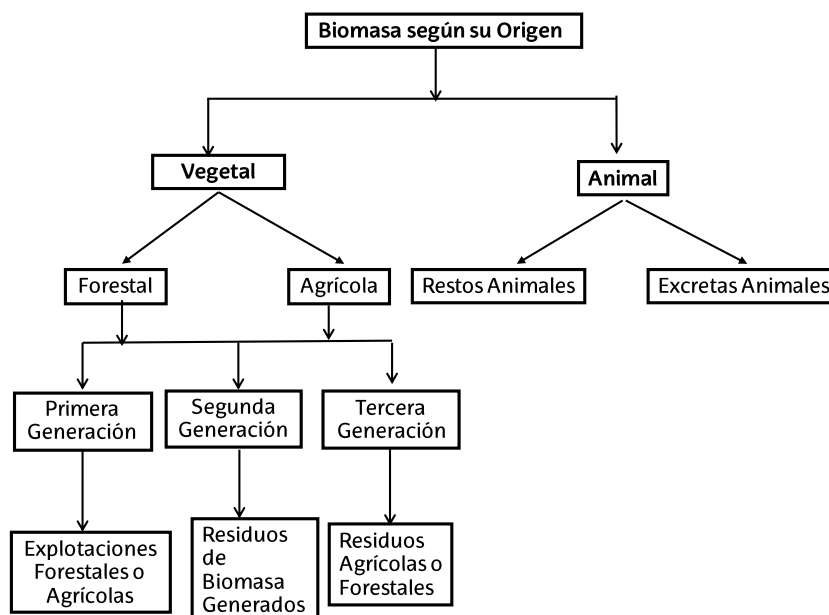


Figura 1.2. Clasificación de la biomasa según su origen. Adaptada de la referencia [1.5].

1.4.2. Clasificación con respecto a su uso energético

En la Tabla 1.1 se presenta un esquema de los principales tipos de biomasa para aplicaciones energéticas.

Tabla 1.1. Tipos de biomasa para fines energéticos. Basado en la referencia [1.6]

Sector	Tipo	Ejemplo
Ganadería	Residuos Ganaderos	Estiércol sólido (estiércol de pollo) Estiércol líquido (bovino, porcino, estiércol de oveja)
Cultivos energéticos	Cultivos de energía herbácea, lignocelulósica seca.	Hierba; caña común; hierba roja; caña gigante; cardo; Arbusto indio, Miscanthus
Cultivos agrícolas	Cultivos energéticos de almidón	Trigo; patata; maíz; cebada; amaranto.
Forestales	Subproductos forestales	Bloques de madera; virutas de madera de las tapas y ramas; virutas de madera del adelgazamiento.
	Residuos de la industria maderera.	Residuos industriales de aserraderos y madera de desecho industrial procedente de molinos de madera (la corteza, aserrín, astillas de madera, losas, cortes) Residuos vegetales fibrosos de la producción de pulpa virgen y de la producción de papel a partir de pulpa, incluido el licor negro
Industria	Productos Industriales	Bio-aceite (aceite de pirolisis)
	Residuos de la industria alimenticia.	Material celulósico húmedo (colas de raíz de remolacha); Grasas (aceites de cocina usados); Sebo, grasa amarilla; Proteínas (residuos del matadero)
Parques y jardines	Herbáceos	Poda de madera y césped.
Otros residuos	Residuos contaminados	Demoliciones de madera, biodegradables, lodos de aguas residuales, gases de vertederos y alcantarillados, residuos municipales.
Otros	Cascaras/conchas/huesos	Almendra, aceituna, nuez.

El Comité Europeo de Normalización (CEN) publicó 27 especificaciones técnicas (pre-normas) para biocombustibles sólidos durante 2003-2006. La clasificación de la biomasa

ayuda a diferenciar la materia prima en función de su origen con todos los detalles. Estos se actualizan a estándares comunes para todos los países de Europa y están etiquetados como estándares en las dos especificaciones técnicas más importantes desarrolladas, para la clasificación y especificación (EN 14961) y el aseguramiento de la calidad de los biocombustibles sólidos (EN 15234).

La clasificación de los biocombustibles sólidos se basa en el origen y la fuente. Esto ayudará a rastrear la cadena de producción de combustible. Los combustibles sólidos se dividen entre las siguientes subcategorías de acuerdo con las normas EN:

- Biomasa leñosa: Se basa en la plantación, por productos y madera usada. Árboles y arbustos.
- Biomasa herbácea: Plantas que tienen tallo no leñoso y que mueren al final de la temporada de crecimiento. También entran en esta clasificación, los granos y sus productos.
- Biomasa de frutas: Son las partes de una planta, que contienen semillas.
- Mezclas: Se refieren a la mezcla intencional de biomasa y las mezclas se refieren a la biomasa mixta no intencional.

1.5. COMPOSICIÓN DE LA BIOMASA

La biomasa de origen vegetal presenta en su composición diferentes componentes y diversas estructuras químicas:

- Carbohidratos (75%): Celulosa, almidón, quitina y hemicelulosas
- Lignina (20%)
- Componentes Minoritarios (5%): Vitaminas, Grasas, Proteínas, Aromas y Colorantes

Los compuestos principales de los materiales lignocelulósicos son:

- Celulosa, es un polímero obtenido de la glucosa
- Hemicelulosas/poliosas, son polímeros formados por hexosas y pentosas.
- Lignina, es un polímero de alto contenido en grupos fenólicos

Con el objetivo de desarrollar varios tipos de líneas de productos, a partir de estos tres grupos de compuestos, hay que primero lograr una separación de los mismos para su posterior tratamiento individual. La reacción química que se desarrolla, en el procesado del material lignocelulósico es la fragmentación del mismo en celulosa, hemicelulosa y lignina. En medio del proceso se obtienen diferentes reacciones como la descomposición de la celulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$ en unidades de glucosa $(C_6H_{12}O_6)$, la descomposición de las hemicelulosas $(C_5H_8O_4)_n$ en azúcares simples como la xilosa $(C_5H_{10}O_5)$ y, por último, la degradación de esta última formando productos como el furfural $(C_5H_4O_2)$.

1.5.1. Celulosa

Es el polisacárido más encontrado en la naturaleza y su composición está formada principalmente por moléculas de β -D-glucosa en forma de piranosa unidas entre sí por enlaces β -1,4-O-glucosílico. Presenta un grado de polimerización variable comprendido entre 8000 y 10000. Además de utilizarse en la fabricación del papel, también sirve como materia prima para la elaboración de fibras artificiales (acetato de celulosa), plásticos (nitrato de celulosa), explosivos (nitrocelulosa), agentes espesantes y agentes gelificantes (éteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa) [I.7].

Otra aplicación de la celulosa es la obtención de hidroximetilfurfural ($C_6H_6O_3$) por deshidratación de las hexosas (procedentes de hidrolizar la celulosa) a partir de un proceso similar al de obtención del furfural mediante una tecnología que está siendo mejorada con nuevos métodos de extracción que serán utilizados en breve a nivel industrial [I.8]. Este derivado del furano, junto con el furfural, obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica, suponen el punto de partida para su conversión en estructuras monoméricas polimerizables por reacciones equivalentes a las que se utilizan en la química del petróleo para obtener polímeros a partir de derivados alifáticos y aromáticos [I.9].

Además de lo anterior, la celulosa puede ser hidrolizada vía enzimática o química para convertirse en glucosa y, por posterior fermentación de ésta, producir etanol. En 2021, se fabricaron en el mundo 27,310 millones de galones de etanol, de los cuales 15,000 millones de galones, se produjeron en los Estados Unidos (siendo el maíz, la materia prima), 7,500 millones de galones en Brasil (de la caña de azúcar), y cerca de 1,500 millones de galones en la Unión Europea [I.10]. Tiene como uso principal, el biocombustible, aunque, a partir del mismo, se puede obtener etileno, acetaldehído, ésteres de etilo y éteres etílicos tales como éter dietílico y etil-ter-butil éter.

1.5.2. Lignina

La lignina es un bio-polímero aromático, ramificado y reticulado formado por estructuras fenilpropánicas (principalmente guaiacilo y siringilo, con cantidades menores de p-hidroxifenilpropano), véase la Figura 1.3, [I.11], conectadas entre sí por enlaces C-C y éter como el β -O-4, α -O-4, β -5, β -1, 4-O-5 y 5-5, [I.12-I.14], de los cuales el más común es β -O-4 [I.15].

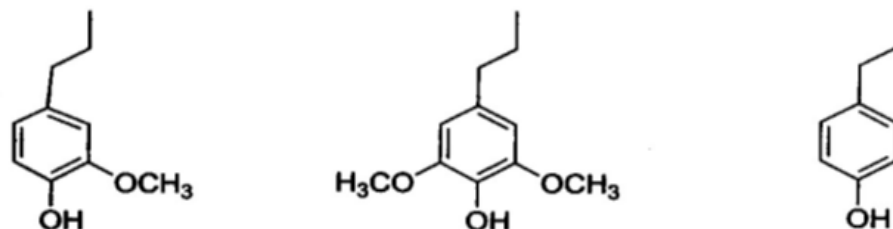


Figura 1.3. Estructuras químicas de las principales unidades constituyentes de las ligninas.
Izquierda: guaiacilo; centro: siringilo; derecha: p-hidroxifenilpropano.

Debido a su complejidad, la lignina, con una gran variedad de grupos funcionales conectados por diferentes enlaces depende principalmente de su procedencia y su

método de extracción utilizado para obtenerla [I.16]. Cabe resaltar que, dentro de sus posibles aplicaciones, está la formulación de polímeros [I.17], fabricación de filamentos para fibras de carbono [I.18], compuestos para uso cosmético, como la vainillina [I.19] y de otros productos como aldehídos o ácidos alifáticos. Estas aplicaciones incrementan el valor este compuesto, en el esquema de bio-refinería en comparación con el valor asociado a la utilización de la lignina como combustible sólido, aplicación a la que generalmente se destina a las fábricas de pasta y papel [I.20].

1.5.3. Hemicelulosas

Las hemicelulosas, también conocidas como poliosas, son heteropolisacáridos constituidas por pentosas (pentosanos) y hexosas (hexosanos). Los pentosanos están formados por aldopentosas (monosacáridos de 5 átomos de carbono) y los hexosanos por aldohexosas (monosacáridos de 6 átomos de carbono), unidas por enlaces (1-5), formando una cadena lineal ramificada. Las aldopentosas más halladas en la materia vegetal son la xilosa y la arabinosa, mientras que las aldohexosas son la galactosa, manosa, glucosa y el ácido glucurónico.

La hemicelulosa que más abunda en las plantas anuales y residuos agrícolas es el xilano, polisacárido formado por una cadena lineal de residuos de xilosa con diversas ramificaciones y sustituciones.

La despolimerización catalizada y deshidratación del xilano para la elaboración del furfural ($C_5H_{10}O_5$) es un proceso industrial, que se ha venido desarrollando. A partir de furfural se obtienen una variedad de compuestos de interés industrial, entre ellos, el alcohol furfurílico y su tetrahidroderivado, furfurilamina, ácido furoico y ácido furanacrílico, furano y tetrahidrofurano [I.21].

El furfural fue, además, el compuesto de partida para la fabricación del nylon 6 y nylon 6,6 en su proceso de fabricación original, aunque dicho proceso no está actualmente en uso. [I.22].

El xilitol ($C_5H_{12}O_5$) es un alcohol de azúcar que se puede obtener ya sea por vía química o enzimática a partir de la xilosa. Es un edulcorante con propiedades anticariogénicas y con un metabolismo independiente de la insulina, lo que le hace interesante en la industria alimentaria. Su síntesis por vía química tiene un costo muy elevado por lo que es interesante su producción vía fermentación de residuos agrícolas con alto contenido en hemicelulosas [I.23].

1.6. BIO-REFINERÍA. DEFINICIÓN

Definición 1. La Agencia de Energía Internacional ha definido la bio-refinación como el procesamiento de manera sustentable de biomasa para lograr su conversión en una variedad de productos bio-compuestos (comida, sustancias químicas, materia prima) y bioenergía (biocombustibles, poder y/o calor). También se define como una estructura industrial que utiliza la biomasa como materia prima y la transforma como biocombustible o bioenergía. [I.24].

Definición 2. Bio-refinería es una planta industrial que transforma la biomasa en vapor, electricidad, biocombustibles, químicos, plásticos y otros productos de alto valor agregado. Su propósito es aprovechar cada fracción de la biomasa, mediante la integración eficiente de procesos físicos, químicos, termoquímicos y bioquímicos, para generar múltiples productos. La idea también es crear una economía circular que recicle tanto nutrientes como otros insumos auxiliares, lo que reduciría las emisiones y su impacto en el medio ambiente y los ecosistemas, permitiendo, a la vez, el ahorro de recursos no renovables. Además, la cadena de valor alrededor de una bio-refinería promovería el desarrollo económico, así como la integración de comunidades, si se usa biomasa producida localmente.

Las bio-refinerías emergen como una posible solución para producir no sólo biocombustibles, sino múltiples productos de manera rentable y más sustentable, a partir de la biomasa. [I.25] Ahora bien, según la Comisión Europea, reunida en Bruselas, desarrollaron un Plan de Acción, de la UE, para la economía circular. Al estimular la actividad sostenible en sectores clave y nuevas oportunidades de negocio, el plan contribuirá a liberar el potencial de crecimiento y empleo de la economía circular. El plan incluye compromisos globales sobre el diseño ecológico, la elaboración de planteamientos estratégicos sobre los plásticos y las sustancias y productos químicos, una iniciativa de primer orden para financiar proyectos innovadores en el marco del programa de investigación de la UE Horizonte 2020 y 2030, y acciones específicas en ámbitos como los plásticos, los residuos alimentarios, las materias primas críticas, los residuos industriales y mineros, el consumo y la contratación pública. Son una respuesta, con beneficios en los rubros, económico, ambiental y social.

A todo ello seguirán otras propuestas legislativas clave sobre fertilizantes y reutilización del agua. Por último, se contemplan medidas horizontales de facilitación en ámbitos como la innovación y la inversión, a fin de estimular la transición hacia una economía circular. Las acciones propuestas apoyan la economía circular en cada etapa de la cadena de valor, desde la producción hasta el consumo, la reparación y la reelaboración, la gestión de los residuos y las materias primas secundarias que se reintroducen en la economía. Las acciones propuestas se llevarán a cabo ateniéndose a los principios de legislar mejor, y tras haberlas sometido a una adecuada consulta y evaluación de impacto. [I.26] (Figura 1.4). La mayoría de los productos químicos, procedentes del petróleo, pueden producirse a partir de biomasa [I.27].

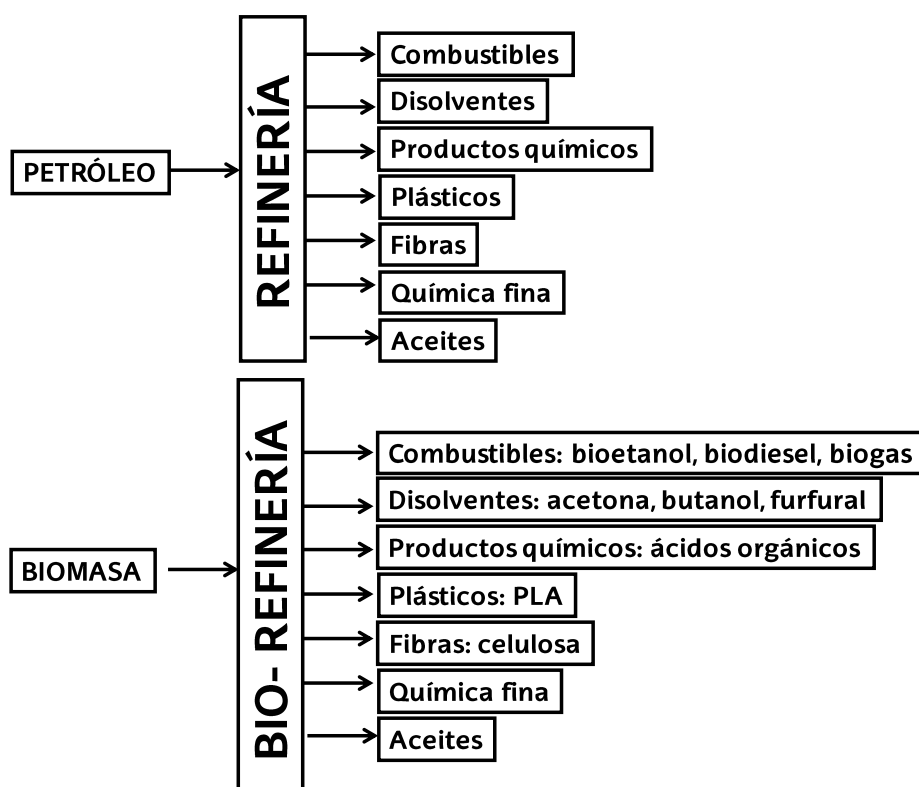


Figura 1.4. Diseños de bio-refinería. Adaptada de la referencia. [1.27]

1.6.1 Tipos de bio-refinería

Existen dos tipos principales:

- Bio-refinería simple: a partir de la biomasa se produce un determinado biocombustible o bioenergía.
- Bio-refinería integrada: corresponde a la producción de diferentes líneas de productos, combustibles y energía de forma similar a una refinera de petróleo.

La bio-refinería integrada ofrece una mayor versatilidad de procesamiento de biomasa de diferente origen y la capacidad de generar diferentes líneas de productos según su posición en el mercado. Esta flexibilidad de este tipo de bio-refinería, sería comparada con la simple.

1.6.2. Tipos de bio-refinería integrada

Existen dos tipos, y van a depender de la materia prima que se utiliza y del grado de integración.

1.6.2.1. Clasificación según el grado de integración

➤ Bio-refinerías de primera generación

Produce biocombustible, a través de un sistema poco flexible, utilizando un tipo de materia prima específica, con capacidad de procesamiento fija y se obtiene algún subproducto de bajo valor. Es el mínimo grado de integración.

➤ **Bio-refinerías de segunda generación**

Parte de un tipo específico de biomasa, da como resultado una variedad de productos finales con baja demanda. Va a permitir unir líneas de productos industriales y las unidades que ya existen de la producción agrícola y de esta manera se ve aumentado el grado de integración.

➤ **Bio-refinerías de tercera generación**

Mediante la unión de varias tecnologías múltiples, producen bio-energía y biocombustibles, y una serie de diferentes líneas de productos, partiendo de biomasa variada, ya sea de origen forestal o agrícola. (Figura 1.5).

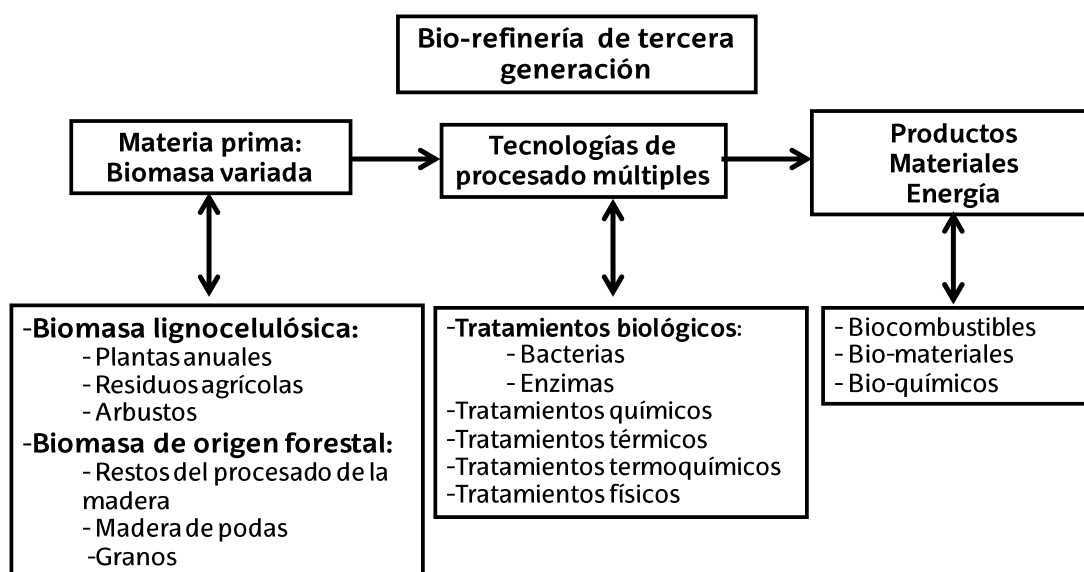


Figura 1.5. Esquema de una bio-refinería integrada de tercera generación. Adaptada de la referencia [1.28].

1.6.2.2. Clasificación según la materia prima que utiliza

Según el tipo de materia prima que procesan, las bio-refinerías se clasifican del siguiente modo [1.28]:

- Bio-refinería de materiales lignocelulósicos
- Bio-refinería de cultivo integral
- Bio-refinería verde

1.6.2.3. Bio-refinería de materiales lignocelulósicos

Esta tecnología procesa biomasa seca, como residuos forestales (restos de madera, podas) y residuos agrícolas (paja, tallos, cañas, residuos de papel, etc.) Estos materiales tienen la característica de ser accesibles a bajo costo y estar disponibles en gran cantidad [1.29].

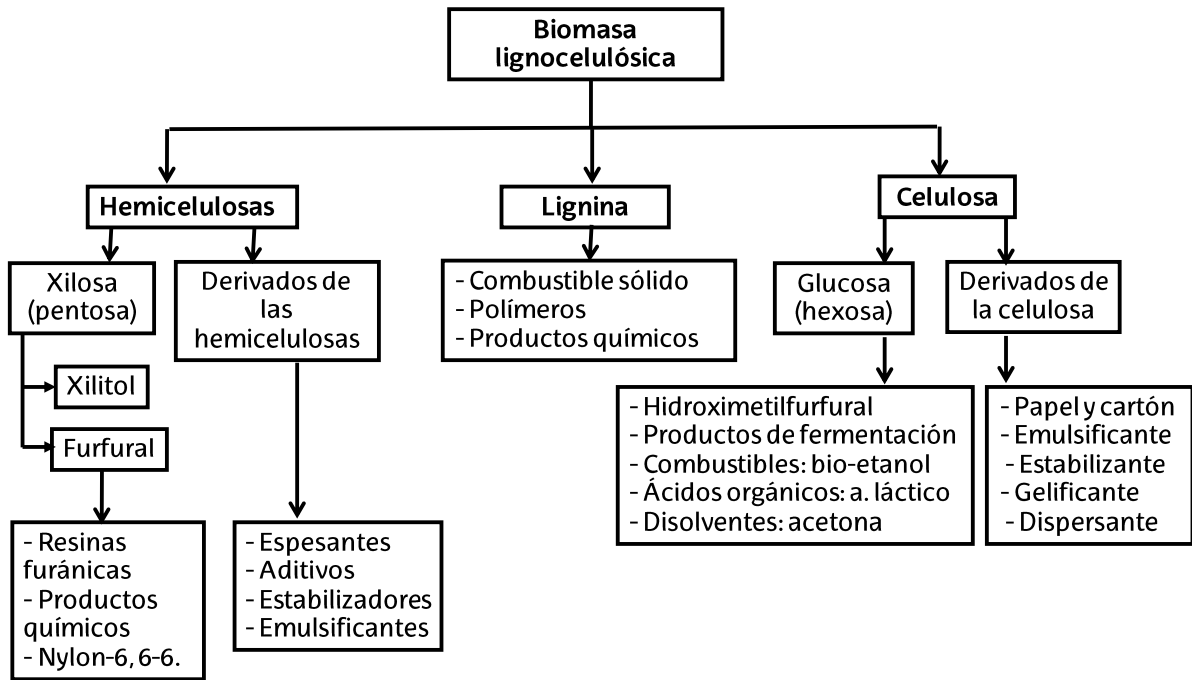


Figura 1.6. Posibles productos que se pueden desarrollar en una bio-refinería de materia lignocelulósica. Adaptada de la referencia [1.29].

1.6.2.4. Bio-refinería de cultivo integral

Este tipo de tecnología utiliza los cereales (arroz, trigo, centeno, avena, cebada, maíz) de forma integral, tanto el grano como la paja. El primer paso consiste en la separación de la paja y el grano para su posterior procesado por separado. En la Figura 1.7 se esquematizan las principales vías de aprovechamiento de la materia prima en bio-refinería de cultivo integral.

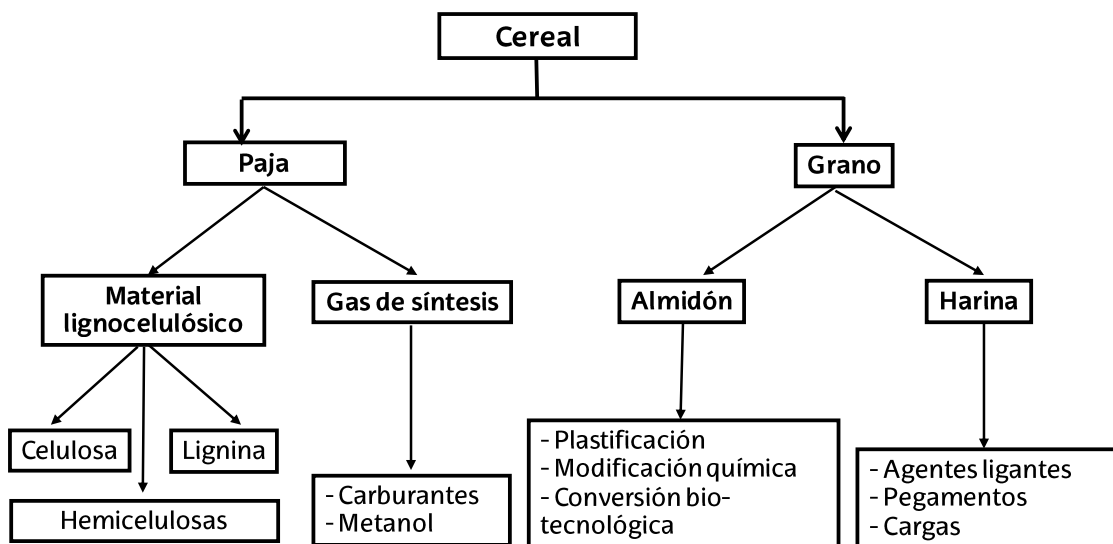


Figura 1.7. Esquema de los diferentes productos que se podrían obtener en una bio-refinería de cultivo integral. Adaptada de la referencia [1.30].

Por una parte, los residuos agrícolas (paja de cereales) se pueden someter a un proceso de pastado semi-químico con diferentes reactivos para la separación de sus tres

Capítulo I. Biomasa y bio-refinería

componentes (celulosa, hemicelulosas y lignina) y la obtención de diferentes productos a partir de estas tres líneas base. De este modo, tras el fraccionamiento de la biomasa, se obtiene, por un lado, un sólido rico en celulosa y hemicelulosas, a partir del cual se producirán pastas celulósicas y, por otro lado, un licor negro con alto contenido en lignina, pudiéndose separar ésta, para una posterior obtención de productos de valor añadido.

Dichas pastas celulósicas se pueden emplear directamente en la producción de papel u otras aplicaciones a partir de la celulosa (envases, etc.). Por otra parte, mediante los tratamientos hidrotérmicos o de auto hidrólisis, consistentes en tratar la materia prima con agua a elevada temperatura, se puede solubilizar el mayor porcentaje posible de hemicelulosas, que están constituidas principalmente por unidades de xilosa. De esta manera se obtiene un hidrolizado formado por una mezcla de oligómeros (xilooligómeros), monosacáridos (principalmente xilosa), productos de descomposición de azúcares (furfural o hidroximetilfurfural) y ácido acético. Este último se genera a partir de los grupos acetilos presentes en la hemicelulosa, actuando como catalizador de la reacción de auto hidrólisis.

Además de lo anterior, la paja es el material inicial para la fabricación de gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) por pirólisis. Y el gas de síntesis, es la materia prima para la producción de una gran variedad de productos, como carburantes y metanol [I.31]

El grano puede transformarse en almidón, polisacárido obtenido de la mezcla de amilosa (18-28%) y amilopectina (72-82%), existen diversas formas para la obtención de productos: plastificación (copolimerización y mezcla con otros polímeros), modificación química (eterificación para dar almidón carboximetilado, usado como agente estabilizante y espesante en la industria textil; esterificación y trans-esterificación a ésteres de ácidos como el acético, succínico, adípico y cítrico usados como espesantes; hidrólisis por aminación reductiva para producir etilendiamina e hidrólisis con hidrogenación para obtener sorbitol, etilenglicol, propilenglicol y glicerina) y conversión biotecnológica para generar poli-ácido 3-hidroxibutírico [I.32]. También, se pueden obtener otros co-productos como harinas, jarabe de maíz de alta concentración de fructosa, almidón, dextrosa, etc., los cuales pueden seguir rutas de procesamiento para la obtención de productos alimenticios, plásticos, pegamentos, adhesivos, etc. [I.33]

En cuanto a la obtención de bio-combustibles, la EIBI (European Industrial Bioenergy Initiative) indica: "Los bio-carburantes avanzados son los que se han producido a partir de materias primas lignocelulósicas, cultivos no alimentarios o desechos industriales y corrientes residuales; presentan bajas emisiones de CO₂ asociadas a su uso y se les atribuye un bajo impacto sobre los cambios indirectos del uso de la tierra" [I.34].

La Tabla 1.2 presenta una clasificación de los principales biocombustibles y sus aplicaciones.

Tabla 1.2. Biocombustibles y sus aplicaciones. Basado en la referencia [1.34].

BIOCOMBUSTIBLE	DESCRIPCIÓN	APLICACIONES
Bio-etanol	Etanol producido a partir de biomasa o de la fracción biodegradable de los residuos, mediante fermentación para su uso como biocombustible.	Motores gasolina en mezclas de hasta el 15%. Mezclas superiores como E-85 (85% de etanol) E- Diesel: etanol mezclado hasta un 10% con gasoil para motores diésel. En desarrollo.
Bio-diesel	Ester metílico producido a partir de aceite vegetal o animal Mediante esterificación	Motores diésel convencionales puro o en mezclas con gasóleo.
Bio-gas	Combustible gaseoso producido por digestión anaerobia de biomasa y/o fracción biodegradable de residuos	Purificado hasta alcanzar la calidad del gas natural: uso en turbinas de gas.
Bio-metanol	Producido a partir de biomasa	Aplicaciones similares a las del bioetanol
Bio-dimetiléter	Producido a partir de biomasa	Indicado para la sustitución del oil en los motores de ciclo Diésel
Bio-ETBE (Etil ter-butil éter)	ETBE a partir de bioetanol por reacción con el isobuteno. La fracción volumétrica que computa como biocombustible es del 47%	Puede ser usado en mezcla al 15% en volumen con la gasolina. Mejora el poder antidetonante
Bio-MTBE (Metil ter-butil éter)	MTBE a partir de bio-metanol. La fracción volumétrica que computa como biocombustible es del 36%	Puede ser usado en mezcla al 15% en volumen con la gasolina. Mejora el poder antidetonante
Biocombustibles sintéticos	Hidrocarburos sintéticos o sus mezclas obtenidas mediante síntesis de Fischer-Tropsch a partir de biomasa	En función del hidrocarburo sintético obtenido podrá emplearse en un motor diésel o de ciclo Otto
Bio-hidrógeno	Hidrógeno producido a partir de la biomasa y/o a partir de la fracción biodegradable de los residuos	Uso en motores adaptados

Hidrobiodiesel	Producido por hidrogenación/isomerización de aceite vegetal o animal	Uso en motores diésel
Bio-queroseno	Fracción ligera procedente de la destilación de biodiesel obtenido por trans-esterificación	Uso en mezclas con queroseno hasta el 20% para uso en motores de aviación.
Otros bio-carburantes	Productos producidos por tratamiento en refinería de biomasa, la bio-gasolina y los carburantes de bio-refinería.	Uso en motores diésel o Otto en función de las características del combustible

1.6.2.5. Bio-refinería verde

Las materias primas incluidas en este concepto de bio-refinería corresponden a las biomásas con alto contenido en humedad, tales como pastos y cultivos verdes (alfalfa y trébol) y los cereales en fase temprana de desarrollo, así como otros cultivos como la patata, la yuca, la remolacha azucarera y la caña de azúcar.

El jugo de prensado o verde contiene una gran variedad de sustancias (proteínas, aminoácidos libres, ácidos orgánicos, tintes, enzimas, hormonas, sustancias orgánicas, minerales, etc.) y a partir de él puede llegar a obtenerse ácido láctico y sus derivados, aminoácidos, etanol y ciertas proteínas. La torta, rica en nutrientes, suele destinarse a la alimentación animal, aunque también puede emplearse para la producción de ácido levulínico y biocombustibles sintéticos (gas de síntesis e hidrocarburos) y pellets [1.35].

De la misma manera, estos procesos dan lugar a diferentes residuos, que pueden emplearse para la obtención del biogás, en combinación con la producción de calor y electricidad. Para este tipo de bio-refinerías se requiere utilizar, materia lignocelulósica húmeda, como la hierba, procedente de campos naturales, alfalfa, cereales no maduros, y desechos agrícolas o forestales húmedos. En la Figura 1.8 se ilustran las principales vías de aprovechamiento de la materia lignocelulósica húmeda.

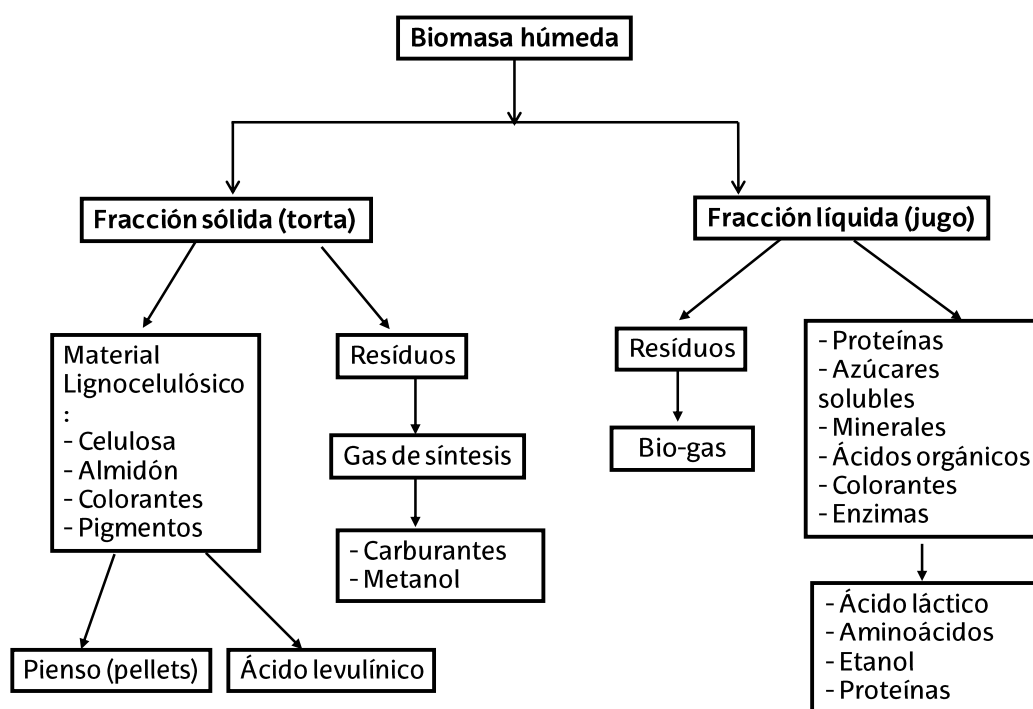


Figura 1.8. Esquema de posibles productos que se pueden obtener en una bio-refinería verde. Adaptada de la referencia [1.35].

1.7 PRODUCTOS QUÍMICOS A PARTIR DE LA BIOMASA

El desarrollo de una industria química partiendo de la biomasa, como reemplazo de los combustibles fósiles nos va a permitir trasladar los sistemas de producción de la petroquímica a la bio-industria.

Hoy por hoy 85% de todos los productos químicos, aproximadamente, se producen, a partir de unos 20 productos químicos base, de los cuales 8 vienen de la petroquímica (etileno, propileno, benceno, tolueno, p-xileno, butadieno, o-xileno, metanol). Estos 8 productos producen a su vez 300 compuestos intermedios a partir de los cuales se fabrican hasta 30.000 productos finales.

La biomasa, siendo una alternativa, de materia prima base, deberá suministrar los compuestos químicos y materiales orgánicos complejos para las diferentes aplicaciones requeridas en el mercado actual, para poder sustituir la química orgánica que se produce de los combustibles fósiles. La fabricación de biomasa anual, estimada en 170 billones de toneladas, el 75% son carbohidratos, principalmente en forma de celulosa, almidón y sacarosa; el 20% es lignina y el 5% restante, otros compuestos como grasas, proteínas y sustancias varias [1.35].

Teniendo en cuenta lo anterior, debería ser prioritario, conseguir un acceso eficiente a los carbohidratos, así como un adecuado proceso de conversión de los mismos, en productos químicos de base, con variadas aplicaciones y funcionalidad con el potencial de ser transformados en nuevas familias de moléculas de interés industrial. Para ello, es vital, la combinación en los procesos de degradación, de la celulosa o el almidón, vía

Capítulo I. Biomasa y bio-refinería

enzimática o química, para la obtención de azúcares simples, con procesos de síntesis que nos lleven a los correspondientes productos y materiales finales.

En el Departamento de Energía de los Estados Unidos (Biomass Program, U.S. Department of Energy (DOE), dentro del programa de Biomasa, propuso un listado de los doce productos químicos base, procedentes de azúcares y del gas de síntesis con mayor potencial industrial para la obtención de toda una serie de productos y materiales que compiten, con la plataforma petroquímica, basándose en los mercados potenciales de los productos químicos base y sus derivados, así como la complejidad técnica de las rutas de obtención de los mismos. Además, se propuso, un segundo grupo de posibles candidatos viables (Tabla 1.3).

Entre los productos descritos, como el furfural, el sorbitol y el ácido láctico, ya se obtienen partir de la biomasa. En ciertos casos, como el de los ácidos 1-4-dicarboxílicos y el xilitol/arabinitol, tienen moléculas agrupadas como la consecuencia de la potencial sinergia de sus estructuras, ya sea por ser isómeros, o porque a partir de ellos puede obtenerse la misma molécula, o porque, a partir de ellos o de sus derivados, se obtiene básicamente la misma familia de productos.

Tabla 1.3. Listado de Productos químicos de máximo potencial industrial [1.36].

Grupo de máximo potencial industrial	Posibles candidatos
Ácidos 1,4-dicarboxílicos (succínico, fumárico y málico)	Ácido glucónico
Ácido 2,5-furanodicarboxílico	Ácido láctico
Ácido-hidroxipropiónico	Ácido masónico
Ácido aspártico	Ácido propiónico
Ácido glucárico	Ácido cítrico
Ácido glutámico	Ácido aconítico
Ácido itacónico	Ácido xilónico
Ácido levulínico	Acetoína
3-Hidroxibutirolactona	Furfural
Glicerol	Levoglucosano
Sorbitol	Lisina
Xilitol/arabinitol	Serina
	Treonina

Los productos derivados se presentan a continuación:

Derivados del ácido succínico: tetrahydrofurano, 1,4-butanodiol, succinamida, butirolactona, 2-pirrolidona, 1,4-diaminobutano, succinonitrilo. Los compuestos antes mencionados, se utilizan para la elaboración de lacas y colorantes, en perfumería y medicina.

Derivados del ácido 2,5-furandicarboxílico: ácido succínico, 2,5-dihidroximetilfurano, 2,5-furandicarbaldehído. Este compuesto, tiene las mismas aplicaciones del ácido succínico, además de la producción de poliésteres para fibras, películas, botellas y recipientes.

Derivados del ácido 3-hidroxipropiónico: 1,3-propanodiol, ácido acrílico y acrilatos, acrilamida, 3-hidroxipropionato de etilo, acrilonitrilo, propiolactona. Son utilizados para la elaboración de lentes de contacto, floculantes y productos súper absorbentes.

Derivados del ácido aspártico: 3-aminotetrahidrofurano, amino butirolactona, anhídrido aspártico. Son utilizados para la elaboración de disolventes, sustitutos de poliácido acrílico, detergentes, floculantes y materiales súper absorbentes.

Derivados del ácido glucárico: Glucano-d-lactona, glucaro-d-lactona. Son utilizados para la elaboración de disolventes y nylon.

Derivados del ácido levulínico: 1,4-pentano diol, ácido acrílico, ácido acetilacrílico, ésteres. Son utilizados para la elaboración de aditivos de combustibles, disolventes, acrilatos, poliésteres, herbicidas y policarbonatos.

Derivados del glicerol: Ácido glicérico, 1,3-propanodiol, propilenglicol, carbonato de glicerol, poliésteres ramificados, mono, di o trigliceratos, glicidol, ácido oxálico. Son utilizados para la elaboración de poliésteres termoplásticos, fibras y películas de poliésteres, espumas y elastómeros de poliuretanos, cosméticos, explosivos, preparaciones farmacéuticas, tensoactivos y en síntesis de productos de química fina. Es de suma importancia, tener en cuenta la analogía estructural que posee el glicerol, respecto a los azúcares, lo que nos permite aplicar los procesos de conversión desarrollados, para el glicerol a la glucosa, xilosa, y otros productos, favoreciendo la diversificación de los procesos plausibles en una bio-refinería.

Ácido láctico: Se obtiene a partir de la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos por bacterias u hongos, generalmente se utiliza en la industria alimenticia como acidulante y conservante, y en la industria química como solubilizador, agente controlador de pH o solvente biodegradable. El incremento en su demanda se debe por el desarrollo del ácido láctico, precursor del ácido poliláctico o polilactida (PLA) a partir del dímero cíclico (lactida). El PLA es un compuesto material termoplástico biodegradable de alta resistencia, que se utiliza entre otras aplicaciones, en la elaboración de fibras, películas, varillas envases, tejidos y sus características, tienen la propiedad que le va a permitir competir con los actuales polímeros termoplásticos, producidos mediante las fuentes petroquímicas [1.36].

1.8. CONCLUSIONES

- Es de vital importancia realizar diseños flexibles para los procesos de bio-refinería, con el objetivo que posean los estándares requeridos del mercado actual, teniendo en cuenta que dicho mercado es fluctuante y variable y debe ofrecer una variedad de productos, con este objetivo básico. El concepto de bio-refinería integrada resume esta visión, abarcando en un mismo proceso diferentes líneas de producción que puedan utilizar diferentes materias primas, y elaborar una serie de bienes de consumo, como también bio-energía y productos químicos.
- La bio-refinería de materiales lignocelulósicos, utiliza materias primas, de fácil acceso, económicas, variadas, y tienen disponibilidad en cualquier parte del mundo. Es una característica de suma importancia ya que, para poder contrarrestar los productos derivados o fabricados en la industria petroquímica, se deben tener productos de alta calidad, fácil acceso y económicos.
- Se deben desarrollar las tecnologías necesarias, para separar y procesar cada fracción de la biomasa y convertirla en múltiples productos. Esto requiere, de una investigación multidisciplinaria, incluyendo agrónomos, biotecnólogos, químicos e ingenieros de proceso entre otros.
- Una integración sistemática a las tecnologías de procesos, de manera que su funcionamiento, en conjunto, maximice el uso de la biomasa y minimice la generación de emisiones.
- Desarrollar un buen análisis de sostenibilidad, para asegurar que el sistema de bio-refino es realmente, más conveniente que un sistema de producción basado en materias primas fósiles.

1.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [I.1] Barton G. 1985. Definition of Biomass Samples Involving Wood, Bark and Foliage. In: Overend R., Milne T., Mudge L. (Eds.) *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Springer, Dordrecht. 1137-1144.
- [I.2] Amiri A., Brewer C. 2020. Biomass as a renewable energy source for water desalination: a review. *Desalination and Water Treatment*, 181, 113-122.
- [I.3] Paredes-Sánchez J., López-Ochoa L., López-González L., Las-Heras-Casas J., Xiberta-Bernat J. 2019. Evolution and perspectives of the bioenergy applications in Spain. *Journal of Cleaner Production*, 213, 553-568.
- [I.4] Tursi A. 2019. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6, 2, 962-979.
- [I.5] Lippe M., Lewandowski I., Unseld R., Pucher J., Bräutigam K.R. 2020. The Origin of Biomass. In: Pietzsch J (ed.) *Bioeconomy for beginners*. Heidelberg; Berlin. Cap. 11-66.
- [I.6] Tumuluru J., Sokhansanj S., Wright C., Boardman R., Vancey N.A. 2011. A Review on Biomass Classification and Composition, Co-Firing Issues and Pretreatment Methods. 2011 ASABE Annual International Meeting. Paper Number: 1110458.
- [I.7] Organization for Economic Co-operation and Development (OCDE/FAO). 2017, "Biocombustibles". OCDE-FAO *Perspectivas Agrícolas 2017-2026*, OECD Publishing, París. www.fao.org/3/a-i7465s.pdf. (Accedido 06/2022).
- [I.8] Jiménez-Morales I., Santamaría-González J., Jiménez-López A., Maireles-Torres P. 2014. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural on zirconium containing mesoporous MCM-41 silica catalysts. *Fuel*, 118, 265-271.
- [I.9] Ramos R., Peixoto A., Arias-Serrano B., Soares O., Pereira M., Kubicka D., Freire C. 2019. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hydrotalcite derived Catalyst. *ChemCatChem* 12, 1467–1475.
- [I.10] Renewable Fuels Association (RFA). *Industry Statistics: Annual World Ethanol Production by Country*. 2019. (Accedido 06/22). <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>
- [I.11] Lu F., Jonh R. 2010. Lignin. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels*. First ed., 169-207.
- [I.12] Chakar F., Ragauskas A. 2004. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.*, 20, 2, 131-141.

Capítulo I. Biomasa y bio-refinería

[I.13] Gordobil O., Moriana R., Zhang L., Labidi J., Sevastyanova O. 2016. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Ind. Crops Prod.*, 83, 155-165.

[I.14] Feofilova E., Mysyakina I. 2016. Lignin: Chemical structure, biodegradation and practical application (a review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 52, 573–581.

[I.15] Thakur V., Manju Kumari T., Prasanth Raghavan and Michael R. Kessler. 2014. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2, 5, 1072–1092.

[I.16] Souto F., Calado V., Pereira Nei. 2018. Lignin-based carbonfiber: a current overview. *Materials Research Express*. Paper Number 5072001.

[I.17] Akriti A., Nirmala Kaushik and Soumitra Biswas. 2014. Derivatives and Applications of Lignin – An Insight. *The Scitech J.*, 01, 07, 30-36.

[I.18] Yong H., Yijing D., Shi Qiu., Meng W., Chao J., Hui C., Yunming F. and Tianwei T. 2018. Lignin-first biorefinery: a reusable catalyst for lignin depolymerization and application of lignin oil to jet fuel aromatics and polyurethane feedstock. *Sust. Energy Fuels*, 2, 637-647.

[I.19] Mansilla H., Baeza J., Urzúa S., Maturana G., Villaseñor J., Manzilla H. 1998. Evaluation of furfural production. *Biores. Technol.* 66, 3, 189-193.

[I.20] Singh Mamman A., JongMin L., YeongCheol K., Taek Hwang I., NoJoong, P., Young Kyu H., JongSan C., JinSoo H. 2008. Furfural: Hemicellulose/xylose derived biochemical. *BioFPR*, 2, 5. 438-454.

[I.21] Ur-Rehman S., Mushtaq Z., Zahoor T., Jamil A., Murtaza M.A. 2015. Xylitol: a review on bioproduction, application, health benefits, and related safety issues. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 55, 11, 1514-28.

[I.22] Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo. Programa de trabajo de la energía renovable. 2006. Las energías renovables en el siglo XXI: Construcción de un futuro más sostenible. 848 final. Bruselas. (Accedido 9/20)

[I.23] Ciencia y Desarrollo. Martinez Hernandez E. 2015. Bio-refinerías Sustentables: Integración es la Clave. (Accedido 6/22). www.academia.edu/14213401/Biorefinerias_sustentables_integracion_es_la_clave.

[I.24]. European Comission. Circular economy action plan (Accedido 6/22) https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en.

[I.25] López F. 2019-2020. Universidad de Córdoba. La bioenergía y la nueva economía. (Accedido 06/22). <https://helvia.uco.es/xmlui/handle/10396/19029>.

Capítulo I. Biomasa y bio-refinería

[I.26] Perlack R., Wright L., Turhollow A., Graham R., Stokes B., Erbach. D. 2005. Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply. U.S. Department of Energy and U.S. Department of Agriculture. (Accedido 06/22).

www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/final_billionton_vision_report2.pdf

[I.27] Rossel C., Mantellato P., Agnelli A., Nascimento J. 2006. Biorefinery–Technology for an integrated production of Poly (3-hydroxybutyrate), Sugar and Ethanol En: Biorefineries–Industrial Processes and Products, Status Quo and Future Directions, 1, 10.

[I.28] Valdivia M., Galán J., Laffarga J., Ramos J. 2016. Biofuels 2020: Biorefineries based on lignocellulosic materials. *Microb. Biotechnol.* 9, 5, 585-94.

[I.29] Clasen C., Kulicke W. 2001. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polym. Sci.* 26, 9, 1839-1919.

[I.30] Kromus S., Kamm B., Kamm M., Fowler P., Narodoslowsky M., Book Editor(s): Kamm B., Gruber P.R., Kamm M. 2005. Green Biorefineries: The Green Biorefinery Concept – Fundamentals and Potential. (Accedido 06/22). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527619849.ch12>.

[I.31] Vargas González F. 2017. Bio-refinería de residuos de la industria agroalimentaria. Valorización de paja de cereales. Universidad de Córdoba. UCOPress. (Accedido 06/22). <https://helvia.uco.es/handle/10396/14852>.

[I.32] Román-Leshkov V., Chheda J., Dumesic J. 2006. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science* 312, 1933–1937.

[I.33] Sánchez C., Serrano L., Llano-Ponte R., Labidi J. 2014. Bread residues conversion into lactic acid by alkaline hydrothermal Treatments, *Chem. Eng. J.* 250, 326-330.

[I.34] European Industrial Bioenergy Initiative. (EIBI 2010). (Accedido 06/22) www.etipbioenergy.eu/about-ebtp/the-role-of-etip-bioenergy/european-industrial-bioenergy-initiative-eibi.

[I.35] Perea M., Sameron E., Perea A. 2019. Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends. *Sustainability*, 11, 3, 863.

[I.36] Top Value-Added Chemicals from Biomass, 2004. Vol. I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. En: Werpy T. U.S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. N°. DOE/GO-102004-1992; (Accedido 06/2022). www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf

CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE LA SIMULACION DE PROCESOS QUIMICOS

2.1. INTRODUCCIÓN

La simulación de procesos químicos, desarrollada fundamentalmente en los últimos 50 años, ha permitido considerables avances para la industria química, en términos de mejora de la eficacia y rentabilidad de los procesos, a través de la posibilidad de ajustar y optimizar las condiciones de los mismos, sin necesidad de realizar innumerables experimentos y pruebas. La complejidad y coste de muchas tecnologías químicas, hace indispensable el uso de simuladores, para evitar errores humanos en cálculos, reducción en los tiempos de desarrollo y operación, así como ajustar los consumos de reactivos, disolventes y energía. La modelización y simulación ofrecen un soporte fundamental, para la toma de decisiones, en diversos ámbitos y momentos del desarrollo del proceso químico, con especial énfasis en sistemas de manufactura.

El gran desarrollo de la tecnología de computadoras, tanto en el hardware como en el software, nos permite avanzar, en el desarrollo de los procesos, mediante simulaciones que incluyen métodos de cálculo, cada vez más sofisticados para el análisis, síntesis, diseño y optimización de todo tipo de procesos, relacionados con la ingeniería química. La simulación de procesos químicos, tiene como objetivo representar, a través de un modelo matemático, los cambios que se generan en el sistema químico, a lo largo de un proceso determinado, en términos de balances de materia, energía, exergía y otros parámetros.

El análisis se basa en un modelo matemático, conformado por un grupo de ecuaciones de proceso, con variables relacionadas, con las propiedades físico-químicas inherentes a los compuestos involucrados, propiedades de los equilibrios entre las diferentes fases participantes, y las condiciones de operación. Los diferentes modelos matemáticos, empleados en la simulación de procesos, contienen ecuaciones algebraicas lineales, no lineales y diferenciales, que representan equipos u operaciones de proceso, propiedades físico-químicas, conexiones entre el equipo y las operaciones y sus especificaciones. Estas conexiones se resumen en un diagrama de flujo, que representa la esencia del proceso químico. De este modo, el simulador de procesos se emplea para la interpretación y el análisis de la información.

2.2. OBJETIVOS

Los objetivos definidos para este capítulo son los siguientes:

Presentar los fundamentos teóricos de:

- la simulación de procesos químicos
- las técnicas de optimización
- recoger el estado del arte y analizar diferentes publicaciones sobre simulación de procesos de bio-refinería.

2.3. SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS

2.3.1. Conceptos básicos

Representación de los procesos químicos, utilizando ecuaciones matemáticas que reproduzcan adecuadamente su funcionamiento. Que van a formar parte, de todas las fases para un diseño de proceso químico, como son entre otras, la síntesis, el diseño, los controles, su dimensión, etc. Existen dos tipos de soluciones una sencilla y otra compleja respectivamente.

- **Sencilla:** Es la que corresponde a la resolución de un balance de materia, en estado estacionario, mediante ecuaciones matemáticas de tipo algebraico.
- **Compleja:** Corresponde a la resolución de modelos dinámicos, que representan cambios en la producción, mediante sistemas matemáticos algebraicos, ecuaciones diferenciales o con derivadas parciales.

Uno de los aspectos inherentes a la simulación, consiste en la toma de decisiones, ya que se puede dar el caso, de no contar con toda la información requerida desde el inicio, o de trabajar con problemas abiertos, que conducen a varias soluciones válidas, que se deberán seleccionar mediante un análisis crítico de los resultados.

2.3.2. Modelos de simulación

El modelo debe contener la siguiente información:

Compuestos químicos participantes:

- Propiedades químicas
- Propiedades de sus mezclas
 - Operaciones Unitarias implicadas y su conectividad.
 - Parámetros de diseño.
 - Flujos de materia y energía

2.3.2.1. Diseño de un proceso químico

El diseño de un proceso químico se plantea en la disposición de una serie de datos conocidos y variables a definir, del siguiente modo (Figura 2.1):

- Conocido:
 - Entradas
 - Salidas
- Desconocido:
 - Diseño de Operación
 - Parámetro de diseños de los equipos

- Resolución:
 - De forma iterativa suponiendo el valor de las condiciones de operación y los parámetros de diseño.
 - Resolviendo el modelo matemático hasta que se cumplan las especificaciones. [II.1] [II.2]

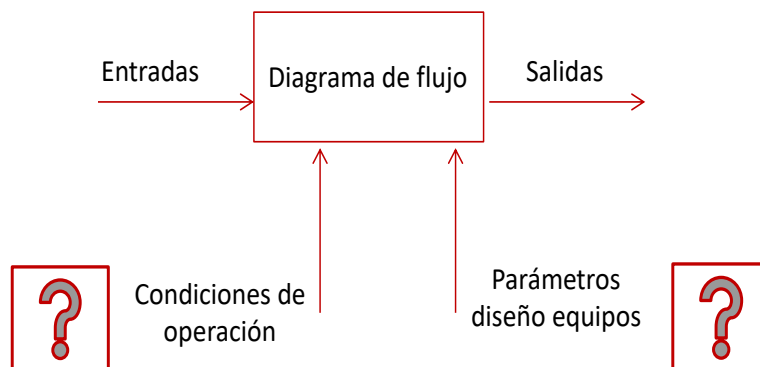


Figura 2.1. Esquema del diseño de un proceso químico.

2.3.2.2. Modelado de un proceso químico

Del mismo modo, en el caso de la simulación de un proceso químico, la información de partida y las variables a determinar se definen del siguiente modo (Figura 2.2):

- Conocido:
 - Entradas
 - Condiciones de Operación
 - Parámetro de los diseños de los equipos.
- Desconocido:
 - Salidas
- Resolución:
 - El sistema debe estar completamente especificado (fijados todos los grados de libertad).
 - Resuelve el balance de energía y materia y va a predecir las condiciones de salida en función a la entrada.
 - Utilizan modelos termodinámicos complejos para prever el equilibrio de fases y las propiedades físicas y utilizan modelos rigurosos para definir los bloques de las propiedades unitarias. [II.3]

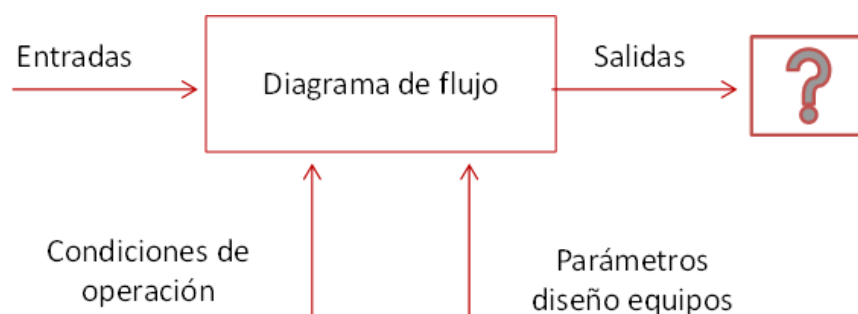


Figura 2.2. Esquema de la simulación de un proceso químico.

2.3.2.3. Ventajas y desventajas del uso de la simulación

➤ **Ventajas:**

- Minimiza las tareas largas y repetitivas, por ende, se ahorra tiempo en el diseño.
- Permite conocer o determinar las condiciones óptimas de operación, respetando las restricciones.
- Ayuda a discernir entre diferentes condiciones de operación.

➤ **Desventajas:**

- Proporciona una amplísima variedad de posibles resultados, por lo que es difícil para el usuario, analizar todos esos posibles resultados.
- A su vez resulta demasiado complicado, detectar posibles errores e inconsistencias.

Las principales ventajas de la simulación de procesos en el campo de la ingeniería química son:

- Hacer un mejor uso de los recursos energéticos
- Minimizar los costos de operación y la emisión de flujos de residuos que podrían ser contaminantes
- Aumentar la eficiencia y el rendimiento de los procesos
- Mejora la capacidad de control de los procesos
- Fomenta la enseñanza del diseño de procesos

La simulación de procesos, permite realizar un estudio de diferentes alternativas de proceso (diagramas de flujo), con el fin de determinar en un tiempo razonable cuáles de ellos no son factibles. Además, un simulador flexible desarrolla diferentes casos de estudio, en la búsqueda de una configuración óptima del proceso, haciendo posible que el diseño se mueva a etapas más avanzadas rápidamente [II.4].

2.3.3. Tipos de simuladores de proceso

Los simuladores de procesos, varían de acuerdo con la estrategia de simulación que se utilice, para así poder determinar el modelo matemático que representa el proceso, que se debe simular. Generalmente, la estrategia a aplicar va a depender de la complejidad del modelo y del cálculo. La primera, entendida como las diferentes posibilidades existentes, desde modelos lineales con ecuaciones de masa y/o energía. El segundo, se refiere a la información (variables de entrada) necesaria para poder especificar y resolver el modelo en términos de las incógnitas existentes (variables de salida).

Las subrutinas de un simulador de proceso, son las secuencias de las instrucciones o programas informáticos, suministrados inicialmente con vectores, que contienen la información correspondiente a los flujos de alimentación del proceso, y algunos de sus parámetros. La subrutina toma los vectores, interpreta la información y busca el modelo adecuado para resolver el problema. Los resultados son los flujos de productos del proceso. Por lo tanto, las subrutinas permiten trabajar con dos modos de cálculo en un simulador de proceso:

- **Diseño:** Basado en las condiciones de proceso requeridas, se utiliza un rendimiento deseado como punto de partida para encontrar las especificaciones del proceso que permiten el logro de esas condiciones.
- **Clasificación:** Basado en las especificaciones de diseño, proporcionadas al simulador, el rendimiento del proceso se evalúa para cumplir con algunas condiciones del mismo.

Las dos estrategias fundamentales utilizadas en la solución de problemas de simulación son la estrategia secuencial y la estrategia simultánea. La simulación secuencial proviene de la necesidad de calcular diferentes unidades de proceso que forman parte de un diagrama de flujo, en un modo de clasificación. En este caso, algunos de los valores de las secuencias de alimentación y las especificaciones de los parámetros de cada una de las unidades deben ser conocidos. Como es imposible especificar todas las corrientes todas las unidades de forma simultánea, se hace necesario utilizar los valores salientes obtenidos del cálculo en una unidad como información de entrada en la siguiente unidad. De esta manera, se establece un orden secuencial de cálculo para resolver uno por uno todas las unidades del proceso. [II.5], [II.6]

2.3.4. Estrategias de simulación

2.3.4.1. Simulación en estado estacionario

2.3.4.1.1. Simuladores modulares secuenciales

Se trata de simuladores en los que cada unidad de proceso se representa con un módulo en el que se incluyen el modelo de operación y el algoritmo numérico utilizado para el cálculo de las secuencias salientes. Los módulos son totalmente independientes entre sí y el flujo de información para el cálculo en la simulación coincide con el "flujo físico" en la planta. La ventaja de utilizar módulos, es que cada sistema de ecuaciones se resuelve utilizando su propia metodología planteada en tres etapas:

- Partición: detección de reciclaje.
- Tearing: selección de corrientes lagrimales, sobre las que se realiza el proceso iterativo.
- Pedido: establecimiento de una secuencia lógica para las unidades de operación.

Los reciclajes deben su existencia a todos aquellos procesos en los que se producen reacciones reversibles y fenómenos competitivos. En los simuladores hay subrutinas específicas para el cálculo de los reciclajes y la búsqueda de la convergencia. Entre ellos se establece un valor de inicialización para el flujo lagrimal, se ejecuta el cálculo y, finalmente, se comparan los valores y se dan nuevos valores de inicialización hasta que se logra la convergencia.

Los métodos más conocidos de convergencia en los simuladores son Wegstein, sustituciones sucesivas (o iteración directa), Newton-Raphson y Broyden Quasi-Newton. El método Wegstein se emplea en aquellas situaciones en las que las "sustituciones sucesivas" fallan o se requiere un gran número de iteraciones.

Los reciclajes constituyen una unidad adicional en los diagramas de flujo de simulación. Cabe señalar que debe existir un algoritmo de convergencia que permita el ajuste de los reciclajes y, por lo tanto, su cálculo debe realizarse por separado de las unidades de cálculo normales asociadas con las operaciones de unidad. Generalmente, los reciclajes no están instalados, es decir, no deben especificarse como bloques de cálculo en una simulación. [II.7], [II.8]

2.3.4.1.2. Descomposición de diagramas de flujo

Para resolver un diagrama de flujo, es necesario definir la secuencia de resolución, determinando el número de bucles y particiones del diagrama de flujo. Cuando existen ciclos de información, es imposible efectuar el cálculo del sistema en forma directa. Para hacerlo, deben suponerse los valores de una o varias corrientes, proceder al cálculo de acuerdo a las suposiciones efectuadas, e iterar sobre los valores adoptados. Las corrientes de las que se suponen los valores, se llaman corrientes de corte. Sobre ellas se deberán suponer una o más variables (temperatura, presión, caudal) y luego verificar la exactitud de esta suposición.

Para lograr que la estructura resultante sea acíclica, deberemos elegir una o más corrientes de corte, lo que constituye el llamado conjunto de corte. Al seleccionar este conjunto tendremos en cuenta que la dificultad de cálculo asociada sea mínima, considerando el número de variables del conjunto y la estabilidad numérica de la iteración.

El particionado es único, pero no la determinación de la corriente de ruptura y la secuencia de resolución, donde existen varias alternativas. Se intenta seleccionar el mínimo número de corrientes de ruptura y se suele elegir la que tiene más información. Para ello, se utiliza el algoritmo de Sargent y Westberg (1964). [II.9]. Siguiendo la dirección de las corrientes de salida, ir de un equipo al siguiente. Parar cuando:

- Un equipo reaparezca. En este caso, todas las unidades forman un bucle.

Capítulo II. Fundamentos de la simulación de procesos químicos

- Un equipo sea el final del proceso
- Contar el número de grupos de equipos encontrados. Cada uno de los grupos de equipos detectados forma una partición
- Identificar los grupos formados por un único equipo. Añadir estos equipos a la lista de particiones

La Figura 2.3 incluye un ejemplo del citado método:

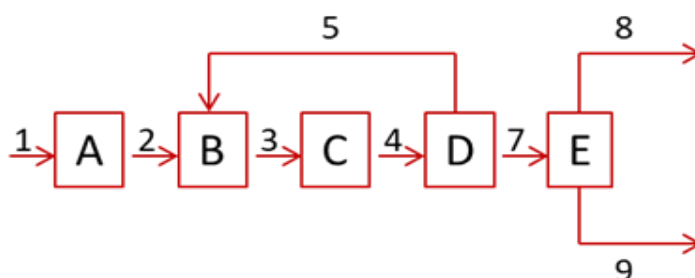


Figura 2.3. Descomposición de un diagrama de flujo.

En el ejemplo de la Figura 2.3, el diagrama de flujo se establece del siguiente modo:

Particiones: 2 ABCDB; ABCDE

Bucles:1 BCDB

Corrientes de Ruptura: 3, 4 o 5 (las del bucle). Se supone un valor para ellas.

Orden de Resolución A:

- Conozco el valor de la corriente 1.
- **Supongo el valor de la 3.**
- Con 1, conozco 2, resuelvo A.
- Con 3, conozco 4, resuelvo C.
- Con 1, conozco 7, calculo 5, resuelvo D.
- Con 2, 3 y 5, resuelvo B.
- Sustituyo los valores obtenidos y calculo 3.

Orden de Resolución B:

- Conozco el valor de la corriente 1.
- **Supongo el valor de la 4.**
- Con 1, conozco 2, resuelvo A.
- Con 1, conozco 7 y Con 4, Calculo 5 y resuelvo D.
- Con 2 y 5, Calculo 3, resuelvo B.
- Con 3, conozco 4 y resuelvo C.
- Sustituyo los valores obtenidos y calculo 4.

Orden de Resolución C:

- Conozco el valor de la corriente 1.
- **Supongo el valor de la 5.**
- Con 1, conozco 2, resuelvo A.
- Con 2 y 5, calculo 3, resuelvo B.
- Con 3, conozco 4, resuelvo C.
- Con 4, 5 y 7 resuelvo D.
- Sustituyo los valores obtenidos y calculo 5.

En resumen, **las principales características de un simulador modular secuencial** son las siguientes:

- Los cálculos se realizan por bloques
- El sistema de resolución consiste en descomponer el proceso en bloques y determinar el orden de resolución de cada uno (secuenciado).
- Los valores de salida se obtienen en función de los de entrada, parámetros de diseño y condiciones de operación
- Son muy eficaces, para resolver problemas con toda la información de entrada conocida
- Si hay bucles, se definirán corrientes de ruptura para poder calcular las unidades que forman el bucle secuencialmente.
- Los valores de las sucesivas iteraciones, se obtienen por métodos numéricos (sustitución sucesiva, Wegstein, Broyden...). Ejemplos de simuladores que trabajan con este método: Aspen Plus, Hysys. [II.10], [II.11].

2.3.4.1.3. Simuladores basados en ecuaciones

Las características principales de estos simuladores son:

- Todas las operaciones unitarias del diagrama de flujo, se representan en sistemas de ecuaciones, que se resuelven simultáneamente. Ejemplos de estos simuladores son gPROMS o SPEED-UP.
- La estrategia de cálculo está definida, por el problema en particular que se va a resolver, por lo que su formulación es una tarea compleja.
- Los aspectos más importantes son el tamaño del problema, el análisis de los grados de libertad y la detección de los sistemas no lineales, debido a las necesidades de cálculo.
- Para facilitar la convergencia, normalmente se utiliza algún algoritmo simplificado para estimar el valor inicial de las variables desconocidas y favorecer la convergencia.

Tabla 2.1. Comparación entre simuladores modulares secuenciales y basados en ecuaciones.

Modulares secuenciales	Basados en ecuaciones
Solucionan las unidades individualmente	Resuelven el proceso de forma simultánea
Descomponen el diagrama de flujo en bloques	Organizan las ecuaciones matemáticas
Cálculo iterativo, usando corrientes de ruptura en caso de bucles	Actualizan todas las variables desconocidas simultáneamente
Poco flexibles pero muy robustos	Muy flexibles, pero poco robustos
La iniciación no es importante	La inicialización es crítica
Baja necesidad de cálculo	Elevada potencia de cálculo

2.3.4.1.4. Selección del modelo termodinámico

El factor clave de los simuladores de procesos químicos, está en la convergencia de los métodos de cálculo utilizados. Suelen aparecer habitualmente problemas de convergencia, que se pueden resolver considerando los siguientes factores:

- Los simuladores utilizan algoritmos de convergencia diferentes, para realizar cálculos si en el sistema hay 2 o 3 fases, por lo que la eficacia de cálculo aumenta si se le da esta información a priori.
- Hay que saber diferenciar los problemas de convergencia y los de propiedades físicas. Por ejemplo, la presencia de un azeótropo imposible de superar, puede resultar en un aviso de que el método no converge.
- Es vital elegir un modelo termodinámico adecuado para el tipo de compuestos y condiciones de trabajo.
- Repasar las unidades y la consistencia de los valores obtenidos (ej., la presencia de incondensables en cabeza de columna o volátiles en fondo.) [II.12], [II.13].

Capítulo II. Fundamentos de la simulación de procesos químicos

Hay cuatro grupos principales de modelos termodinámicos:

- Grupo Ideal
- Grupo Ecuación de estado
- Grupo Coeficiente de actividad
- Grupo Sistemas especiales

La elección del modelo termodinámico, implica fijar el método que definirá las propiedades de los compuestos puros, así como de sus mezclas, el equilibrio termodinámico entre fases, en cualquier condición de presión y temperatura, incluyendo el potencial químico, coeficientes de actividad, fugacidad, o la relación de los coeficientes de distribución, por lo que es una decisión FUNDAMENTAL. Además, la presencia de compuestos de diferente naturaleza (polar, apolar, electrolitos, sólidos) dificulta mucho esta decisión.

Grupo Ideal

Los métodos del grupo ideal, utilizan ecuaciones correspondientes a un sistema ideal, para calcular las relaciones entre los coeficientes de distribución, que es lo que se usa posteriormente para calcular las condiciones de equilibrio.

Modelos termodinámicos basados en ecuaciones de estado

Estos modelos se basan, principalmente, en el uso de diferentes ecuaciones de estado, que se utilizan en ingeniería química, en los cálculos termodinámicos que permiten estimar las relaciones de distribución de los diferentes equilibrios. Los más importantes se presentan en la Tabla 2.2 [II.13].

Tabla 2.2. Modelos termodinámicos basados en ecuaciones de estado.

Métodos termodinámicos basados en ecuación de estado	Método de cálculo del coeficiente K
BWR-LS	BWR Lee-Starling
LK-PLOCK	Lee-Kesler-Plöcker
PENG-ROB	Peng-Robinson
PR-BM	Peng-Robinson with Boston-Mathias alpha function
PRWS	Peng-Robinson with Wong-Sandler mixing rules
PRMHV2	Peng-Robinson with modified Huron-Vidal mixing rules
PSRK	Predictive Redlich-Kwong-Soave
RKSWS	Redlich-Kwong-Soave with Wong-Sandler mixing rules
RKSMHV2	Redlich-Kwong-Soave with modified Huron-Vidal mixing rules
RK-ASPEN	Redlich-Kwong-ASPEN
RK-SOAVE	Redlich-Kwong-Soave
RKS-BM	Redlich-Kwong-Soave with Boston-Mathias alpha function
SR-POLAR	Schwartzentruber-Renon

Modelos basados en coeficientes de actividad

Estos modelos, utilizan diferentes relaciones para calcular los coeficientes de actividad de la fase líquida y, con ellos, la fugacidad del vapor utilizando una segunda relación. Los más importantes se presentan en la Tabla 2.3. [II.13]

Tabla 2.3. Modelos termodinámicos basados en coeficientes de actividad.

Métodos termodinámicos basado en coeficientes de actividad	Método de cálculo del coeficiente de actividad de la fase líquida	Método de cálculo del coeficiente de fugacidad de la fase vapor
B-PITZER	Bromley-Pitzer	Redlich-Kwong-Soave
ELECNRTL	Electrolyte NRTL	Redlich-Kwong
ENRTL-HF	Electrolyte NRTL	HF Hexamerization model
ENRTL-HG	Electrolyte NRTL	Redlich-Kwong
NRTL	NRTL	Ideal gas
NRTL-HOC	NRTL	Hayden-O'Connell
NRTL-NTH	NRTL	Nothnagel
NRTL-RK	NRTL	Redlich-Kwong
NRTL-2	NRTL (using dataset 2)	Ideal gas
PITZER	Pitzer	Redlich-Kwong-Soave
PITZ-HG	Pitzer	Redlich-Kwong-Soave
UNIFAC	UNIFAC	Redlich-Kwong
UNIF-DMD	Dortmund-mod. UNIFAC	Redlich-Kwong-Soave
UNIF-HOC	UNIFAC	Hayden-O'Connell
UNIF-LBY	Lyngby-modified UNIFAC	Ideal gas
UNIF-LL	UNIFAC for L-L systems	Redlich-Kwong
UNIQUAC	UNIQUAC	Ideal gas
UNIQUAC-HOC	UNIQUAC	Hayden-O'Connell
UNIQUAC-NTH	UNIQUAC	Nothnagel
UNIQUAC-RK	UNIQUAC	Redlich-Kwong
UNIQUAC-2	UNIQUAC (using dataset 2)	Ideal gas
VANLAAR	Van Laar	Ideal gas
VANL-HOC	Van Laar	Hayden-O'Connell
VANL-NTH	Van Laar	Nothnagel
VANL-RK	Van Laar	Redlich-Kwong
VANL-2	Van Laar (using dataset 2)	Ideal gas
WILSON	Wilson	Ideal gas
WILS-HOC	Wilson	Wilson Hayden-O'Connell
WILS-NTH	Wilson	Nothnagel
WILS-RK	Wilson	Redlich-Kwong
WILS-2	Wilson (using dataset 2)	Ideal gas
WILS-HF	HF	Hexamerization model
WILS-GLR	(ideal G, L enthalpy ref. st.)	Ideal gas
WILS-LR	(L enthalpy ref. st.)	Ideal gas
WILS-VOL	With volume term	Redlich-Kwong

Estos modelos se basan, en la información estructural de los compuestos, mediante la cual, se estiman las interacciones entre moléculas, por lo que se recomienda utilizarlos con precaución y validar sus predicciones. El rango de temperatura y presión adecuados para su aplicación es de 275-475 K y 0-4 atm respectivamente. Las predicciones se pueden validar con datos experimentales, o con comportamientos empíricos. Estos modelos son la única opción, cuando se dispone de datos parciales o cuando obtener

Capítulo II. Fundamentos de la simulación de procesos químicos

resultados cualitativos sea una opción válida (Ej., en las fases iniciales de desarrollo de un proceso).

Si faltan parámetros, se deben utilizar las bases de datos revisadas por los editores (DIPPR, DECHEMA), no revisadas (Reid, Perry, CRC), resultados experimentales o estimar los parámetros a partir de modelos predictivos.

Si el compuesto no está en la base de datos, la solución por defecto es utilizar un modelo predictivo y validar las estimaciones mediante propiedades físicas del compuesto puro y datos de equilibrio (L-V o L-L). [II.14]. [II.15]

Tabla 2.4. Comparación entre los modelos basados en ecuaciones de estado y los modelos de estimación de coeficientes de actividad.

Ecuaciones de Estado	Estimación de Coeficientes de Actividad
Capacidad de predicción limitada para mezclas fuertes no ideales	Puede representar a mezclas altamente no ideales. (hasta $P < 10$ atm). Si $P > 10$ atm, usar métodos predictivos
Menor número de parámetros necesarios	Requiere un elevado número de parámetros binarios
Razonable extrapolación con la temperatura	Parámetros binarios altamente dependientes de la temperatura
Consistente en la región crítica	Inconsistente en la región crítica

➤ Sistemas Especiales

Estos sistemas corresponden a las aplicaciones con aminas, sólidos y vapores.

La Figura 2.4 presenta un esquema para la selección de los modelos termodinámicos en las condiciones más comunes.

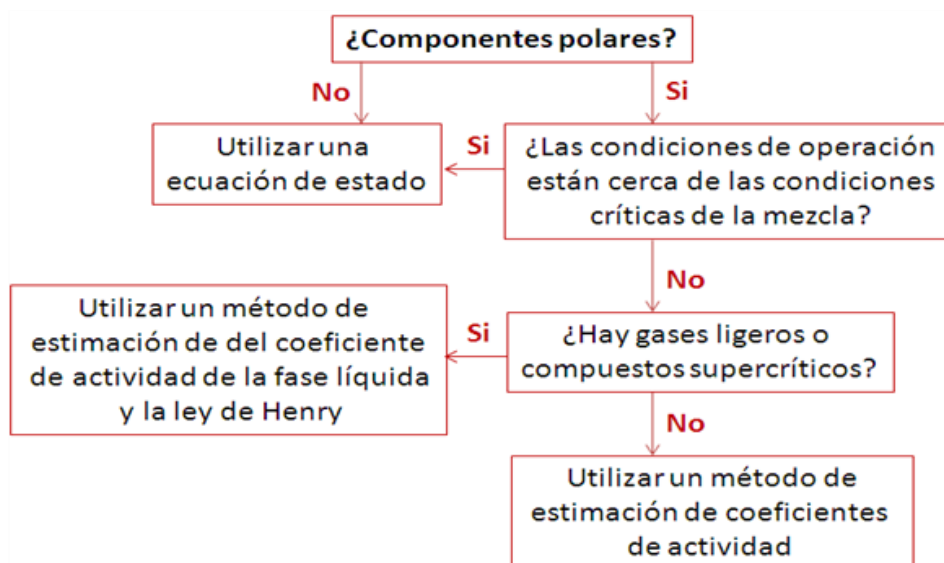


Figura 2.4. Esquema de selección de modelos termodinámicos.

Otras recomendaciones a considerar serían las siguientes:

- Clasificar los compuestos, en función de su importancia, en el proceso para centrarse en los compuestos clave.
- Comprobar que el modelo es recomendable, para predecir el comportamiento de esa familia de compuestos.
- Determinar cuáles son las propiedades a las que el modelo es más sensible. (Ej., equilibrio L-V en una columna de destilación.)
- Comprobar si el rango de temperatura, presión y composición, es apropiado para aplicar el modelo. [II.16]

2.3.4.2. Simulación dinámica

La simulación dinámica, es mucho más compleja matemáticamente, pues resuelve el modelo en estado estacionario a lo largo del tiempo, lo que implica la aparición de un gran número de ecuaciones diferenciales. Sus principales aplicaciones son:

En procesos discontinuos: Se usa para evaluar la eficacia y estabilidad de un proceso frente a perturbaciones de operación típicas.

En procesos continuos: Su función es mejorar la operación durante la puesta en marcha y parada.

2.3.4.3. Simuladores simultáneos

En este tipo de simuladores, el modelo matemático que representa el proceso establece la construcción de un gran sistema de ecuaciones algebraicas. Los módulos que representan el proceso poseen la información necesaria para proporcionar las ecuaciones que representan el modelo matemático.

El modelo de proceso se compone de la suma de los modelos de todas las unidades que componen el proceso o centro en la simulación. Debido a la filosofía de compilación y agrupación en clústeres de todas las ecuaciones que construyen el proceso, este tipo de simuladores se conocen como "Orientado a la ecuación" o "Basado en ecuación". El concepto de módulos se mantiene aquí con el fin de facilitar la interacción con el usuario y permitir la especificación de la información requerida para el problema.

El principal problema asociado al concepto de solución simultánea o de ecuación orientado a la convergencia del sistema y la consistencia de las soluciones encontradas. Por lo tanto, los sistemas altamente no ideales que corresponden a los modelos de plantas químicas podrían, por ejemplo, producir múltiples soluciones. Además, la solución numérica de problemas que consisten en grandes sistemas de ecuaciones requiere una inicialización adecuada; esto está cerca de una solución que rodea (estado).

En resumen, las principales características de los simuladores orientados a la ecuación son:

- Cada unidad está representada por las ecuaciones que la modelan. El modelo es la integración de todos los subsistemas.
- Desaparece la distinción entre la variable de proceso y los parámetros operativos. En consecuencia, los problemas de diseño se simplifican
- Solución simultánea del sistema de ecuaciones algebraicas (no lineales)
- Mayor velocidad de convergencia
- Necesitan una mejor inicialización (cuanto mayor sea la complejidad del problema para resolver mejor la inicialización que se proporcionará)
- Cuanto mayor sea la complejidad, menor será la fiabilidad en los resultados y más los problemas de convergencia (soluciones sin significado físico)
- Más fácil de usar para "no especializados"[II.17]

2.3.4.4. *Simuladores híbridos*

Este tipo de simuladores, se utiliza una mezcla de estrategia de los secuenciales y los simultáneos. Cada iteración consta de dos pasos: una primera solución modelo que emplea una estrategia secuencial y la actualización de los coeficientes lineales para encontrar una solución con una estrategia simultánea.

La simulación comienza con un paso secuencial en el que las variables de salida se determinan a partir de la información de entrada y los parámetros en un escaneo inicial del diagrama de flujo. A continuación, se inicia un paso simultáneo para la solución de modelos linealizados en un segundo escaneo del proceso. Algunos simuladores de alta aplicación industrial apelan a una estrategia híbrida para garantizar la convergencia, incluso en los peores casos.

2.4. ASPEN PLUS

Es un simulador de procesos químicos utilizado en la predicción del comportamiento de un proceso o un conjunto de operaciones de la unidad, a través de las relaciones existentes entre ellos. Las relaciones y conexiones en el proceso, determinan, los equilibrios de masa y energía, la fase y equilibrio químico, y las tasas de transformación química. De esta manera, el objetivo es simular el comportamiento de las plantas existentes o proyectadas, con el objetivo de mejorar las especificaciones de diseño, o aumentar la rentabilidad y eficiencia de una operación en proceso.

Aspen Plus forma parte del grupo de simuladores, que utilizan el estado secuencial, de la misma manera que otros simuladores como PRO II® y CHEMCAD®. Está compuesto por un grupo de unidades de simulación o programa (subrutinas o modelos) representadas a través de bloques e iconos, a los que se debe proporcionar la información pertinente para resolver los equilibrios de masa y energía. Entre las principales funciones que se pueden encontrar en este simulador están:

- Dimensionamiento y clasificación de los equipos
- Ajuste experimental de datos

Capítulo II. Fundamentos de la simulación de procesos químicos

- Análisis de las propiedades de componentes y mezclas puras
- Estudio de mapas de curvas de residuos
- Optimización de procesos
- Realización de análisis de sensibilidad y casos de estudio
- Estimación y regresión de las propiedades fisicoquímicas
- Obtener especificaciones de los diagramas de proceso.
- Síntesis y análisis de procesos químicos, entre otras tareas, del diseño de procesos y equipos.

La simulación con Aspen Plus, permite predecir el comportamiento de un proceso, a través del uso de relaciones básicas de ingeniería, como balances de materia y energía, equilibrios químicos y de fase, y las cinéticas de reacción. Utilizando datos termodinámicos fiables, condiciones de operación realistas y aplicando los rigurosos modelos y equipamientos de Aspen Plus, se puede simular realmente el comportamiento de una planta química.

Aspen Plus puede ser útil también, a la hora de mejorar diseños existentes y aumentar la eficiencia de plantas en funcionamiento. Permite el intercambio interactivo de especificaciones, como la configuración del diagrama de flujo, las condiciones de operación, alimentación y composiciones y análisis de alternativas.

Para el análisis de los resultados obtenidos, se pueden generar gráficos, informes y hojas de cálculo. A lo largo de estos tutoriales, se pretende introducir los aspectos básicos del uso de Aspen Plus a través del planteamiento de diferentes ejemplos prácticos. [II.18]

2.4.1. Funcionamiento de una simulación en Aspen Plus

- **La interfaz del usuario:** Aspen Plus, al igual que muchos de los programas diseñados para la interacción con el usuario, posee una interfaz de usuario, conocida como Aspen Plus User Interface, la cual está básicamente constituida por una barra de título, una barra de menús, una barra de herramientas, un espacio de trabajo, una librería de modelos y una barra de estado.
- **Procedimiento de simulación:** El proceso se realiza mediante los siguientes pasos:
 - Configurar la simulación (unidades, opciones de informe, etc.)
 - Definir los componentes
 - Definir el método de propiedades físicas.
 - Definir el diagrama de flujo: Bloques y Corrientes
 - Especificar los datos de las corrientes
 - Especificar los datos de los equipos
 - Definir reacciones en caso de que existan
 - Especificar opciones de convergencia, métodos de resolución en caso necesario.

- Añadir opciones al diagrama de flujo (análisis de sensibilidad, diseño de especificaciones, etc.) [II.18].

2.5. OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS

La optimización de los procesos químicos, tiene su origen en la programación lineal a principios de la década de 1960. Esta tarea tiene como objetivo fundamental la comparación de diferentes alternativas para seleccionar el mejor de acuerdo con algunos criterios de respuesta del proceso.

La industria química y afín utiliza la optimización para ser más competitiva. Esta mejora llevara un ahorro en los costes, normalmente, como puede ser el caso, el establecer la etapa de alimentación de una columna de destilación en función de su consumo energéticos. También podría ser una mayor eficacia en las operaciones, o también se puede dar el caso de aspectos relacionados con la logística. Por ende, nos queda claro que muchas de las decisiones que se toman en las operaciones de las plantas químicas estarán basadas en las aplicaciones de ciertas herramientas de optimización.

En un proceso de optimización es importante identificar las características independientes que conducen a diferentes resultados (variables independientes) y las variables que hacen posible la medición de la excelencia relativa de una solución (dependiente variable). El conjunto de interacciones entre las variables dependientes que una respuesta se conoce como función objetiva, en la que los parámetros del sistema relacionarse entre sí. De manera general, la optimización de un proceso provoca la minimización de los costos de operación, el consumo de energía y las emisiones contaminantes, o a la maximización de los rendimientos y la productividad de la operación.

Técnicas de optimización más utilizadas en Ingeniería Química:

- **Programación Lineal (LP):** Las restricciones y la función objetivo son lineales. Tienen una única solución, generalmente se obtienen utilizando el método Simplex.
- **Programación Lineal Mixta (MILP):** En esta parte se incorporan variables discretas que pueden ser binarias o enteras, a la programación lineal. El algoritmo matemático utilizado es Branch and Bound (ramificación y acotamiento).
- **Programación no lineal (NLP):** En este caso algunas de las funciones involucradas no son lineales, debido a esto la resolución del problema será más complejo debido a la posibilidad que existan mínimos locales. El algoritmo más utilizado es el SQP (sequential quadratic programming).
- **Programación no lineal mixta (MINLP):** Incorpora variables discretas, ya sean binarias o enteras a la NLP, generalmente el problema original se va a descomponer en varios sub-problemas de NLP que se resuelven dentro de una MILP. [II.19], [II.20].

2.6. ESTADO DEL ARTE DE LA SIMULACIÓN EN BIO-REFINERÍA

Este subapartado recoge un conjunto representativo del tipo de publicaciones recientes disponibles dedicadas a la simulación de procesos de bio-refinería.

Existen en la actualidad unas 50 plantas de bio-refinería lignocelulósica en toda Europa. La mayoría de estas son bio-refinerías de "primera generación" y existe un número poco representativo de "segunda generación", basadas en el uso de cultivos no alimentarios y bio-residuos, con el objetivo de producir biocombustibles, electricidad, calor, productos químicos de base biológica y biomateriales.

La Directiva 2015/1513 de la UE establecía un máximo del 7 % de producción de biocarburantes de primera generación para 2020. En enero de 2018, el Parlamento Europeo votó a favor de limitar su apoyo a los biocombustibles procedentes de cultivos alimentarios, con el objetivo de reducir gradualmente su producción al 3,8 % para 2030. Dichas medidas tienen por objetivo incentivar el uso de residuos lignocelulósicos en la producción de biocombustibles. El objetivo principal sería que, para el año 2030, la UE consiguiera proporcionar el 25% de su energía de transporte a través de biocombustibles derivados de bio-refinerías avanzadas (bio-refinerías de segunda generación). Además, se pretende reemplazar el 30% de los productos químicos fósiles por productos químicos bio-basados y suplantar materiales no sostenibles con materiales biodegradables.

Si bien esta industria se enfrenta a desafíos importantes, como la logística de materias primas, las limitaciones de las tecnologías de procesamiento convencionales y la economía de mercado incierta, esos desafíos están siendo contrarrestados por ambiciosas políticas de la UE enfocadas a alcanzar los objetivos climáticos y de bioenergía.

2.6.1. Artículos representativos de simulación de bio-refinería

En la siguiente selección de referencias, se presenta una selección de diez artículos que representa el estado del arte de la simulación de procesos aplicados a la bio-refinería. Se han escogido trabajos enfocados al procesado de biomasa para la producción de productos químicos y también biocombustibles o energía, a partir de biomasa tanto de primera como de segunda generación. El objetivo de esta revisión es evaluar cómo se ha aplicado la simulación de procesos en estos estudios y qué resultados ha contribuido a obtener.

Morales et al., 2021. [II.21]. En este estudio, se presenta un diseño sistemático de procesos de bio-refinería para la producción simultánea de acetona, butanol, etanol (ABE) y xilitol, basado en enfoques experimentales y de simulación. Se realizaron experimentos para el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar y la fermentación ABE. Para la parte de simulación, se utilizaron los resultados experimentales,

contrastados con los datos de la literatura existente, para realizar cálculos rigurosos del proceso de producción de ABE y xilitol.

El desarrollo de este estudio se basó en dos partes principales: la recopilación de datos experimentales y las actividades de simulación. La primera parte consistió en la selección y caracterización de la biomasa, la selección de la concentración y el tipo de ácido empleado en el pretratamiento, la determinación del grado de conversión en el proceso de fermentación, y la selección de las condiciones de funcionamiento adecuadas para el pretratamiento y la unidad de fermentación. La estructura del proceso de la simulación en la producción de ABE se basó principalmente en trabajos anteriores.

La producción de biocombustibles se ha identificado como no económicamente competitiva, por lo que la producción paralela de productos de alto valor añadido, como el xilitol, podría ser una alternativa para mejorar el beneficio. El xilitol se puede producir a partir de la xilosa, que podría considerarse como un co-producto en una bio-refinería de segunda generación. Los resultados mostraron que la producción combinada de butanol y xilitol podría reducir en un 17% el precio de venta de butanol, en comparación con sólo producir butanol. El estudio también incluyó la combustión de sólidos residuales y análisis de agotamiento del dióxido de carbono.

Este enfoque ilustra la oportunidad de realizar un análisis tecno económico riguroso, para identificar la viabilidad del proceso a escala industrial, basado en datos realistas. Este enfoque se implementó para la producción de ABE y xilitol, pero se puede utilizar para cualquier otro producto biológico.

Maarouf et al., 2021. [II.22]. Desarrollaron un diseño, modelado y simulación de una planta de bio-refinería integrada basada en mezcla de aserrín que produce bioetanol. La planta de bio-refinería de etanol lignocelulósico propuesta fue simulada con ProSimPlus. El modelo se basó en resultados experimentales e incluye un pretratamiento con organosolv, hidrólisis enzimática, fermentación y destilación para obtener bioetanol. La planta produce 11.650 toneladas/año de etanol (0,277 kg/kg de biomasa) con la coproducción de valiosa lignina y energía eléctrica. Se logró una mejor comprensión del proceso, pero una mayor investigación sobre la valorización de los co-productos debe ayudar a equilibrar la economía del proceso. Las simulaciones de proceso demostraron que un pretratamiento organosolv de etanol/agua podría aplicarse con éxito a una mezcla de especies de madera blanda en una bio-refinería forestal.

El diseño de la bio-refinería mejoró el ahorro de agua y etanol (4,8 L/L de etanol, y 99% de recuperación, respectivamente), a expensas de los requisitos de energía (27,2 kWh/L etanol) que podrían satisfacerse con cortezas de madera. La potencialidad para la venta de subproductos, que se transforman en subproductos de valor añadido en la planta de producción de etanol, también tiene la posibilidad de reducir los costos de producción.

Giuliano et al., 2021. [II.23]. En este artículo, los autores realizaron una simulación de la síntesis de dimetil éter a partir de syngas (una mezcla de CO, CO₂ y H₂) producido a partir de la gasificación del digestato. Realizaron un análisis termodinámico para

Capítulo II. Fundamentos de la simulación de procesos químicos

optimizar las condiciones del proceso y a su vez, los procesos de acondicionamiento del syngas, para maximizar el rendimiento a dimetil éter (DME). La simulación de procesos fue llevada a cabo por el software ChemCAD, y se centró particularmente en el efecto de las condiciones de proceso, tanto del cambio de gas de agua, como del CO₂ absorbido por el Selexol en la composición syngas, con una influencia directa en la productividad DME.

Durante los últimos años, se ha prestado cada vez más atención a la reutilización del dióxido de carbono como fuente de carbono (fuente C) para la producción de productos químicos y combustibles de manera sostenible. La gestión de residuos es otro punto importante a tratar con el fin de mejorar y preservar la salud pública y ambiental. En particular, la gestión de los residuos sólidos urbanos, va a representar un tema sensible en nuestra sociedad.

En este artículo se desarrollan tres pasos, para el análisis de procesos:

- Análisis termodinámico, para saber cómo la composición, temperatura y presión de las singas tuvo un impacto en el equilibrio termodinámico.
- Análisis de procesos, para la mejor combinación de parámetros.
- Simulación de procesos y evaluación de los principales flujos y consumos de utilidad.

A partir del análisis termodinámico, las relaciones molares H₂/CO, más altas, mejoraron el rendimiento del equilibrio DME. Además, el alto contenido de CO₂, producía una reducción del rendimiento del DME, aunque dicho aumento, es menos significativo, para las altas relaciones molares de CO₂/CO.

También se realizó, la evaluación ambiental, producida del dimetil éter (DME), utilizando digestato como materia prima para el proceso de gasificación. La fracción orgánica de los residuos sólidos, se utilizaron en los digestores anaeróbicos, para obtener biogás/biometano, y la fracción de residuos sólidos (digestato) se pudo gasificar para obtener gas de síntesis. La valorización del gas de síntesis sólo puede ocurrir con relaciones específicas de H₂/CO/CO₂, con el objetivo de optimizar, futuros productos.

Los rangos óptimos de temperatura y presión fueron de 200-250 °C y 60-80 bar, respectivamente. Sumando el reciclaje y la posibilidad de tener la etapa WGS y la captura de carbono por Selexol, se encontró una conversión óptima de WGS y captura de carbono igual al 0% y al 85%, respectivamente.

Se concluye que el digestato es una buena materia prima para obtener un beneficio medioambiental, pero hay que mejorar los rendimientos de los productos para hacer de la valorización, una alternativa comercial a las fuentes fósiles. Además, el contenido inicial de humedad en el digestato puede tener un impacto en el ahorro de dióxido de carbono, que están limitados por el uso de tecnologías de secado con combustible renovable.

Cortés-Peña et al., 2020. [II.24] Realizaron a través de BioSTEAM, diferentes tipos de modelos y simulaciones de procesos de bio-refinería. BioSTEAM es un simulador de proceso de estado estacionario, de código abierto en Python que permite el diseño de bio-refinerías, simulación y análisis tecno-económico. Al incorporar la incertidumbre como característica clave, BioSTEAM tiene como objetivo evaluar el panorama de las decisiones de diseño y escenarios para tecnologías conceptuales y emergentes. BioSTEAM integra la incertidumbre, en la simulación de procesos y el análisis económico, lo que permite a los investigadores, evaluar las tecnologías emergentes y priorizar las vías hacia una bioeconomía sostenible.

Los modelos de bio-refinería presentados en este estudio pueden utilizarse como línea de base para evaluar la incertidumbre y la sensibilidad de las tecnologías emergentes. Las evaluaciones de sostenibilidad ambiental, pueden realizarse en estos modelos de referencia utilizando los resultados del modelo en BioSTEAM, incluidos los requisitos de materiales, tamaños de operación unitarios, uso de electricidad, producción de residuos, consumo de agua, emisiones de calderas y consumo general de materias primas y productos químicos por producción de biocombustibles y co-productos.

De Buck et al., 2020. [II.25] La bio-refinería de segunda generación es el principal objetivo de la revisión de este artículo donde se evalúan los principales factores a considerar para incluir la incertidumbre en el cálculo de los flujos cuando se trabaja con materia lignocelulósica. Para obtener una bio-refinería económicamente viable, estas fluctuaciones deben tenerse en cuenta en la fase de diseño. Destaca también la importancia de la ubicación de la planta de bio-refinería, en función de qué materias primas se procesen, para definir correctamente la red de la cadena de suministro y los procesos utilizados.

Actualmente, las plataformas de conversión biológica, los procesos anaeróbicos de digestión son una tecnología bien conocida y explotada, pero su nivel de desarrollo varía en todos los países europeos. Alemania, Suiza, República Checa, Luxemburgo y Austria están a la vanguardia de la explotación del proceso de digestión anaeróbica (o plantas de biogás). La aplicación económica de otros procesos de plataforma de conversión biológica se limita en la mayoría de los casos a configuraciones a escala piloto. Las técnicas termoquímicas, sin embargo, se aplican en plantas de bio-refinería a escala comercial. Esta brecha de aplicación también es visible en la disponibilidad de modelos de proceso completos. Además, en el contexto de la conversión termoquímica de biomasa, les fue posible adaptar los modelos de gasificación y pirólisis ya disponibles para el carbón para adaptarse a la materia prima de biomasa, debido a su alta similitud. Los modelos de reactores de gasificación y pirólisis ya disponibles (dinámica de fluidos computacionales) benefician la explotación comercial acelerada de los procesos de gasificación y pirólisis. Estos modelos, entre otros, permiten un control preciso de la temperatura en los reactores.

La plataforma de conversión biológica (o bioquímica), se basa en procesos de alta selectividad de producto similares a otros procesos de bio-producción ya utilizados y disponibles. Sin embargo, la aplicación comercial de la plataforma de conversión

biológica sigue siendo muy limitada debido a la falta de conocimiento mecanicista de la actividad enzimática y del microorganismo como tal, y a la escasez de datos experimentales. La incapacidad de la plataforma de conversión para procesar la fracción de lignina de la biomasa (que tiene un efecto inhibitorio en los procesos de conversión de hemicelulosa) hace que la eficiencia de carbono de estos procesos sea relativamente baja.

La plataforma de conversión híbrida parece ser la combinación perfecta de ambas plataformas, pero todavía está en su fase de desarrollo inicial. Los modelos de plataforma de conversión híbrida siguen siendo limitados y a menudo se limitan únicamente a las simulaciones de Aspen Plus. La explotación comercial de la plataforma de conversión híbrida sólo puede beneficiarse del aumento de los esfuerzos de modelado y la recopilación y comunicación de datos experimentales, obtenidos de configuraciones piloto. Los modelos de proceso integrales con una alta capacidad predictiva sólo ayudarán a aumentar la confianza de los inversores en estos procesos, y por lo tanto a la mayor expansión y aplicación de los procesos de bio-refinería.

Finalmente, se presentó un modelo de cadena de suministro, enfatizando la importancia de incluir, el panorama general al planificar el diseño, de una bio-refinería económicamente sostenible. Un suministro sólido de materias primas, es esencial y no se deben pasar por alto los objetivos de la bio-refinería.

Kumar et al., 2021. [II.26]. En este artículo, los autores realizan una investigación basada en el uso de dos tipos de residuos lignocelulósicos locales en India, la semilla de mostaza y la cascara de algodón. Se estudió el uso de estos residuos como materia prima para alimentar un gasificador. Utilizaron el software Aspen Plus, para simular el modelo gasificador de biomasa y validarlo para ser aplicado con otros tipos de materias primas. Se desarrolló un modelo de proceso generalizado para la gasificación de biomasa con reactor de tipo lecho fijo atmosférico. Para validar los resultados de la simulación, se utilizaron datos experimentales de gasificación de madera de babul (*Arcacia arabica*), madera neem (*Azadirachta indica*) y madera de mango (*Mangifera indica*) y otros residuos. El modelo de simulación de gasificación, lo desarrollaron en cuatro zonas, que consta de los procesos de secado, gasificador, intercambiador de calor y purificación.

La simulación y el modelado del gasificador permitió analizar o predecir el rendimiento de la unidad y estudiar el efecto de todo el funcionamiento vital del gasificador y los parámetros de diseño aplicados.

El gasificador de corriente descendente se modeló utilizando factores de reactores incorporados del simulador de proceso de software Aspen Plus tomando las reacciones de equilibrio. En este modelo, se puede estudiar el flujo de masa de biomasa húmeda y el análisis de sensibilidad de la materia prima dada. El simulador Aspen Plus permitió realizar un análisis de sensibilidad para evaluar la influencia de parámetros como la temperatura, la relación de combustible del aire, el flujo de combustible o la presión y así estudiar su efecto sobre la composición de los gases de producción.

Tawalbeh et al., 2021. [II.27]. En este artículo, los autores presentan un estudio utilizando el software Aspen Plus para estimar la demanda de energía del proceso de obtención de pulpa y papel en dos fábricas ubicadas en Wisconsin y Minnesota, para la optimización del proceso de conversión. Se propone una vía de aprovechamiento energético de los lodos industriales de molino de papel (PMS) producidos en estas fábricas de pulpa y papel, ya que son ricos en celulosa, con bajo contenido de lignina, lo que la convierte en una materia prima útil, no solo para la producción renovable de hidrógeno, sino también para la producción de biocombustibles y bio-productos químicos.

En esta investigación, se recogieron tres tipos diferentes de muestras de PMS de diferentes fábricas de papel ubicadas en Wisconsin y Minnesota, EE.UU. Dos tipos de muestras se recogieron de dos fábricas de papel que implementaban la tecnología de pulpa de molino Kraft, como residuo del paso de cribado. Por último, la tercera muestra, fue recogida de la corriente de residuo, después de la separación de tornillos de un molino de papel de reciclaje de Kraft.

En esta investigación se demostró que los PMS poseen el potencial para ser utilizados como materia prima para la producción de combustibles renovables y productos químicos. La materia prima de coste cero, la haría atractiva, con respecto al precio. Los resultados de caracterización, que se muestran en este trabajo para el PMS no tratado, proporcionaron información valiosa sobre la estructura, por lo tanto, la idoneidad de este material como materia prima renovable.

Por otro lado, también se confirmó la presencia de celulosa cristalina, en las tres muestras de lodos y se utilizó el paso de lavado HCl, para aclarar las fibras de celulosa de las impurezas del lodo, esto con el objetivo de demostrar, la mejora de la calidad de la celulosa cristalina, que existe en las diferentes muestras de lodos analizados.

Scown et al., 2021. [II.28] En esta investigación, los autores aplican el análisis técnico económico (TEA) en el diseño y la simulación de procesos basado en datos empíricos, para estimar los costos de capital, los costos operativos, los balances de masa y los balances de energía de una bio-refinería a escala comercial. La precisión, fiabilidad, utilidad y escalabilidad de los diversos enfoques de modelado van a depender de las fuentes de entradas de datos, de la idoneidad y precisión de los modelos termodinámicos seleccionados, y del nivel de detalle aplicado a las operaciones de la unidad. En particular, las grandes bases de datos de propiedades físicas, constantes y coeficientes derivados empíricamente, así como los valores estimados para los vacíos en los datos empíricos, pueden variar en su disponibilidad y accesibilidad para aplicaciones de código abierto. Por lo tanto, es probable que los modelos TEA sean útiles para estimar los costos y los saldos de masa, para procesos con un número limitado de operaciones unitarias y flujos de reciclaje.

Por lo general, los estudios TEA, calculan los ingresos de los co-productos, a lo largo de toda la vida útil de la planta, en función del precio de mercado del producto, lo equilibran con los costos adicionales de extracción, purificación y producción de los productos, y aplican el crédito neto al precio mínimo de venta de los biocombustibles. Los estudios han abordado las fluctuaciones de los precios, incorporando el precio del mercado

histórico del producto, que generalmente son tomados del promedio de los últimos, 15 años, aproximadamente, en los análisis de sensibilidad o incertidumbre.

Algunos estudios han adoptado el tamaño del mercado como criterio de cribado inicial, de tal forma que sólo se consideran productos, con una demanda total superior al millón de toneladas métricas y han sugerido, que se utilizaran, un marco similar al de la evaluación del ciclo de vida, para incorporar dinámicas de mercado, así como una gama más amplia, de escenarios de políticas en modelos económicos más sofisticados. El tamaño del mercado y las consideraciones de impacto, se vuelven aún más difíciles de aplicar, si un bio-producto o bio-combustible, no resulta en un reemplazo uno a uno, de un producto titular.

Se observa una tendencia emergente hacia un modelado más ágil, que puede iterar rápidamente sobre un espacio de solución más grande y va a permitir, la construcción de modelos básicos, por parte de no expertos, incluso si esta capacidad viene a expensas de cierta precisión. Los modelos TEA están sujetos a incertidumbre epistémica (reducible con mejores datos) e incertidumbre aleatoria (irreducible, también conocida como variabilidad). Cualquier enfoque de modelado se puede aprovechar para llevar a cabo el análisis de escenarios, mientras que las técnicas de modelado ligero y las simulaciones orientadas a ecuaciones son particularmente adecuadas para simulaciones de fuerza bruta, que van a requerir, de varias ejecuciones de modelos.

Taghi et al., 2021. [II.29]. En este artículo, los autores desarrollaron una simulación y optimización del proceso de extracción aromática, a partir de cortes de aceite lubricante, utilizando el furfural como disolvente. Mediante la integración de los simuladores, Aspen Plus y MATLAB. Los experimentos ASTM (American Society for Testing and Materials o ASTM International), estándar, se realizaron, para determinar la densidad, el índice de refracción y la viscosidad del corte de aceite, para aplicar el enfoque pseudo-componente. El modelo NRTL, se utilizó para modelar el equilibrio líquido-líquido (LLE) del sistema, y los parámetros de interacción binaria (BIP) se determinaron, mediante una regresión, con los datos de equilibrio de fase. Los resultados del modelado, demostraron que, al aumentar la relación disolvente, alimentación y la temperatura de extracción, el índice de refracción y el rendimiento de la fase de refinación, disminuyen; sin embargo, se incrementa el valor del índice de viscosidad y el consumo total de energía del proceso. Por último, se llevó a cabo una optimización, utilizando un algoritmo evolutivo, para presentar las mejores compensaciones, entre la eficiencia de extracción, el índice de refracción y el consumo de energía de proceso.

A su vez, se implementó un método de caracterización, para calcular la composición de los pseudo-componentes representados, tales como, parafinas, naftalenos y aromáticos. Este método, es adecuado para describir cortes complejos de aceite lubricante, ya que estas propiedades podrían medirse experimentalmente. Además, los parámetros, del modelo termodinámico, NRTL se calculan por regresión con los datos experimentales LLE, para el sistema considerado, a diversas temperaturas. Aunque se han realizado varios estudios, sobre la predicción de las propiedades termodinámicas,

utilizando el enfoque pseudo-componente, y comparando los resultados del modelado con datos experimentales, se han dedicado, pocos estudios de investigación para analizar los efectos de las condiciones de funcionamiento, en el rendimiento de una planta de extracción líquido-líquido a escala de producción, para la eliminación aromática.

Por otra parte, para aumentar la precisión de la simulación de procesos, los coeficientes binarios del modelo termodinámico (modelo NRTL) se calcularon en función de los datos de equilibrio de fase, lo que condujo a una desviación mínima entre los resultados del modelado y los datos experimentales. Además, en la optimización, se utilizaron algoritmos evolutivos, que es un marco eficiente para abordar el problema, incluidos múltiples objetivos, que no han sido abordados por trabajos anteriores para el proceso de extracción aromática a través de la extracción líquido-líquido. De hecho, la optimización como herramienta cuantitativa, fundamental en el proceso, para la toma de decisiones, se implementó, en este estudio para minimizar el costo de la energía y mejorar la calidad del producto

En cuanto a la optimización de procesos, utilizaron una optimización de multi-objetivo, que es una herramienta eficiente y común en el campo de los procesos químicos para encontrar las condiciones óptimas de funcionamiento. En muchos problemas de optimización, es necesario abordar simultáneamente las funciones objetivas contradictorias, lo que da como resultado el conjunto de soluciones óptimas de Pareto. Para una curva Pareto que consta de un conjunto de puntos óptimos, cualquier objetivo no se puede mejorar en un conjunto sin sacrificar al menos una de las otras funciones objetivas. La optimización del enjambre de partículas (PSO) es un método de optimización basado en la población, y numerosos investigadores han aplicado este algoritmo debido a su buen rendimiento para el manejo de funciones objetivas no lineales y no continuas.

Cabe recordar que este algoritmo tiene dos pasos principales, incluyendo la generación de las posiciones y velocidades de las partículas y la actualización de las posiciones y velocidades de las partículas. En este algoritmo, la partícula indica un punto en el espacio de diseño que su posición en cada iteración (movimiento) cambia de acuerdo con las actualizaciones de velocidad. La ecuación de actualización de velocidad tiene parámetros aleatorios para cubrir eficientemente todo el espacio de diseño. La nueva dirección de búsqueda está determinada por tres valores, incluyendo la propia memoria de la partícula, el movimiento actual y la influencia del enjambre. En este algoritmo, las nuevas posiciones de partículas en el enjambre se establecen mediante un enfoque de actualización de posición eficiente utilizando la información de soluciones no dominadas, llamadas líderes. Además, el rendimiento de este algoritmo se mejora mediante la introducción de factor de influencia social (SIF) para determinar el vector de velocidad, que permite a las partículas utilizar la información de los líderes.

Las principales contribuciones de esta investigación incluyen la aplicación del enfoque pseudo-componente y el modelo termodinámico NRTL para simular el proceso de extracción aromática mediante extracción líquido-líquido, utilizando datos de equilibrio

de fase para estimar el coeficiente binario NRTL de pseudo-componentes y disolvente, realizar evaluaciones de procesos para investigar el efecto de la relación disolvente a la alimentación y la temperatura de funcionamiento en la calidad del producto y procesar el consumo de energía, y optimizar el proceso para minimizar el consumo de energía y mejorar la calidad del producto.

Ismail et al, 2020. [II.30]. Esta investigación utiliza el software Aspen Plus para simular el proceso de gasificación de carbón en un reactor de lecho fijo de corriente ascendente. Se determinó el modelo de velocidad de proceso y el sub-modelo de generación de gas. También se tienen en cuenta la variación del tamaño de partícula y la quema de carbón durante la gasificación. Con el fin de verificar el modelo y aumentar la comprensión de las características de gasificación, se han llevado a cabo un conjunto de experimentos y comparaciones numéricas. Los resultados simulados en el lecho se utilizan para predecir la composición del gas de síntesis y la conversión de carbono. El modelo propuesto en este trabajo es una herramienta prometedora para simular el proceso de gasificación del carbón en un gasificador de lecho fijo. Al proporcionar datos termodinámicos fiables, parámetros de operación y modelos de dispositivos precisos, Aspen Plus se puede aplicar a la simulación de unidades de producción reales. El método de minimización de energía libre Gibbs se utilizó para establecer y simular el modelo gasificador, para el suministro de oxígeno presurizado, y la base de datos de propiedad física. Además, se calculó el modelo, los datos de conversión de carbono y la pérdida de calor estimada en el funcionamiento industrial real.

2.7. CONCLUSIONES

La información recogida en este capítulo pone de manifiesto la importante contribución que la simulación de procesos químicos puede hacer al desarrollo tecnológico y avance de las tecnologías de bio-refinería. En estos procesos, el uso de una materia prima tan heterogénea como la biomasa lignocelulósica, la contribución que aporta la simulación a la correcta definición del diagrama de flujo, las condiciones de operación y estrategias de optimización es vital. En particular, es de gran relevancia en el escalado del proceso para una transición hacia la industrialización de estos modelos. La literatura revisada y seleccionada en este capítulo ofrece una visión de las aplicaciones de la simulación de procesos, en aspectos tecnológicos, económicos y energéticos, entre otros. Como conclusión general, cabría destacar que el desarrollo de software avanzado específico para procesos de ingeniería química facilita el desarrollo de modelizaciones con una precisión elevada, que ofrecen una representación de los resultados experimentales correcta, lo que permite establecer estimaciones tecno-económicas fundamentales para un correcto diseño de la planta.

2.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [II.1] Martínez V.H. 2000. Simulación de procesos en ingeniería química. Plaza y Valdés. Cap. 2, 33-39.
- [II.2] Puiganer L. 2006. Estrategias de modelado, simulación y optimización de procesos químicos. Síntesis. Cap. 18, 79-96.
- [II.3] Himmelblau D., Bischoff K. B. 2004. Análisis y simulación de procesos. Revertè. Cap. 1, 1-18.
- [II.4] Jana A. 2011. Chemical Process Modeling and Computer Simulation. PHI Learning Private Limited. Cap. 1, 3-20.
- [II.5] Bequette B. W. 2003. Process Dynamics. Modeling, Analysis and Simulation. Prentice Hall. Cap. 1, 16-41.
- [II.6] Hangos K., Cameron T. 2001. Process Modelling and Model Analysis. Academic Press. Cap. 4, 220-310.
- [II.7] Babu B. V. 2004. Process Plant Simulation. Oxford University Press. Cap. 3, 235-267.
- [II.8] Cameron I., Hangos K., Perkins J. G. 2001. Process Modelling and Model Analysis. Academic Press. Cap. 4, 389-410.
- [II.9] Douglas J. 1998. Conceptual Design of Chemical Processes. Cap. 1, 145-234.
- [II.10] Luyben W. 1990. Process Modeling, Simulation and Control for Chemical engineers. Cap. 4, 389-410.
- [II.11] Halwagi M. 2006. Process Integration, Process Systems Engineering Series. Cap. 7, 287-295.
- [II.12] Warren D., Lewin D., Seader J., Soemantri W., Rafiqul G., Ming K. 2020. Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation. Cap. 5, 345-452.
- [II.13] Ghmeling J., Bärbel B., Rarey J. 2019. Chemical Thermodynamics for Process Simulation II. 456-512.
- [II.14] El-Halwagi M. 2006. Process Integration, Process Systems Engineering Series. Cap. 8, 356-6111.
- [II.15] Scenna J., Benz J. 1999. Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos. Cap. 2, 221-290.
- [II.16] Dimian A. 2008. Integrated Design and Simulation of Chemical Processes. Computer Aided Chemical Engineering. Cap. 13, 356-380.
- [II.17] Gil I., Guevara J., García J., Leguizamo A., Rodríguez G. 2016. Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering. 2-45.
- [II.18] AspenTech. Aspen Plus®. Aspen Technology Inc. (Accedido 12/2021). www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-plus.

Capítulo II. Fundamentos de la simulación de procesos químicos

- [II.19] Ingham J., Dunn I., Heinzle E., Prenosil E., Snape J. 2007. Chemical Engineering Dynamics. An Introduction to Modelling and Computer Simulation Third, Completely Revised Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Cap. 1-2.
- [II.20] Tapias A. 2016. Método Pinch. (Accedido 12/2021). www.clubensayos.com/Ciencia/Metodo-pinch/3359140.html
- [II.21] Morales-Rodríguez R., Ponce-Rocha J., Gómez-Castro F., Sánchez-Ramírez E., Segovia-Hernández Juan G., Sánchez A. & Rodríguez-Gomez D. 2021. Acetone, Butanol, Ethanol and, Xylitol Production Through a Biorefinery Platform: An Experimental & Simulation Approach. Cap. 12, 4915–4930.
- [II.22] Maarouf A., Marcati A., Pons A., Vial C. 2021. Modeling and simulation of a sawdust mixture-based integrated biorefinery plant producing bioetanol. *Bioresour Technol.* 325, 124650.
- [II.23] Giuliano A., Catizzone E., Freda C. 2020. Process Simulation and Environmental Aspects of Dimethyl Ether Production from Digestate-Derived Syngas. 18, 2, 807.
- [II.24] Cortes-Peña Y., Kumar D., Singh V. and Guest J. 2020. BioSTEAM: A Fast and Flexible Platform for the Design, Simulation, and Techno-Economic Analysis of Biorefineries under Uncertainty. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 8, 3302–3310.
- [II.25] De Buck V., Polanska M. and Impe J. 2020. Modeling Biowaste Biorefineries: A Review. *Front. Sustain. Food Syst.* 4, 11.
- [II.26] Kumar D., Lalwani M. 2021. Mustard and Cotton Waste-Based Biomass Gasifier Simulation by Using Aspen Plus. *Proceedings of International Conference on Communication and Computational Technologies.* 591-606.
- [II.27] Tawalbeh M., Rajangam A., Salameh T., Al-Othman A. and Alkasrawi M. 2021. Characterization of paper mill sludge as a renewable feedstock for sustainable hydrogen and biofuels production. 4761-4775.
- [II.28] DScown C., RajBaral N., Yang M., Vora N., Huntington T. 2021. Technoeconomic Analysis for Biofuels and Bioproducts. *Current Opinion in Biotechnology* 67, 58-64
- [II.29] Taghi M., Asadi J., Nader M. 2021. Simulation and optimization of aromatic extraction from lube oil cuts by liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Research and Design* 165, 118-128
- [II.30] Ismail M., Shi M., Xu Jianliang., Chen X., Wang F., El-Salam M. 2020. Assessment of coal gasification in a pressurized fixed bed gasifier using an ASPEN Plus and Euler–Euler model. *International Journal of Coal Science & Technology* 7, 516-535.

**CAPÍTULO III. SIMULACIÓN DE PROCESOS DE
VALORIZACIÓN DE RESIDUOS
LIGNOCELULÓSICOS LOCALES**

3.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo está dedicado a la simulación con Aspen Plus[®] de los procesos de fraccionamiento y separación de diversos tipos de residuos lignocelulósicos de origen local para el aprovechamiento y valorización de sus diferentes fracciones. En particular, se han simulado los procesos de deslignificación de la cáscara de almendra, avellana y nuez, mediante dos métodos diferentes, el organosolv y el alcalino. Las simulaciones se han basado en datos experimentales obtenidos en el laboratorio para las tres materias primas mencionadas. Los resultados obtenidos en términos de balances de masas para las tres materias primas se han comparado con el fin de identificar rutas de valorización de los componentes mayoritarios generados a partir de dichos residuos. Por otra parte, la simulación ha permitido consolidar un diseño del diagrama de flujo del proceso ajustado mediante diseño de especificaciones para la minimización de efluentes y corrientes residuales y la recuperación optimizada de disolventes y reactivos.

3.2. OBJETIVOS

Los principales objetivos de este capítulo son:

- Desarrollar un diseño optimizado del proceso de valorización de componentes a partir de biomasa lignocelulósica residual de origen local basado en datos experimentales obtenidos en laboratorio.
- Seleccionar las rutas de obtención de estos componentes de la biomasa lignocelulósica más adecuadas dependiendo del tipo de residuo de partida, en base al contenido en celulosa, hemicelulosas y lignina.
- Obtener información de los balances de materia de las mencionadas fracciones y de los consumos de reactivos, disolventes y agua en las diferentes unidades del proceso optimizado para los procesos organosolv y alcalino.
- Establecer la comparación en términos de consumo energético entre ambos sistemas de procesado (organosolv y alcalino).

3.3. MATERIAS PRIMAS

El estudio presentado en este capítulo se ha centrado en el uso de cáscaras de frutos secos, en particular, de almendra, nuez y avellana. A continuación, se presentan algunos datos generales sobre la producción de estos frutos a nivel global y en España.

Almendra

España produce aproximadamente 202.339 toneladas anuales de almendras (dato de 2020) y cuenta con una amplia gama de productores. El cultivo se lleva a cabo en las comunidades autónomas de Comunidad Valencia, Cataluña, Andalucía, Murcia y Aragón. La Marcona y Desmayo Largueta son las principales variedades cultivadas y representan casi el 40% de la producción nacional [III.1]. En todo el mundo se producen unas 3.300.000 toneladas de almendras por año (dato de 2020). Estados Unidos de América es el mayor productor de almendras del mundo con un volumen de producción de 2.002.742 toneladas por año. España ocupa el segundo lugar (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Principales países productores de almendras.
Adaptado de la referencia [III.2]

Rango	País	Producción de almendras en 2020 (t)
1	E.E.U.U.	2.002.742
2	España	202.339
3	República Islámica de Irán	147.863
4	Marruecos	112.681
5	República Árabe Siria	88.841
6	Turquía	85.000
7	Italia	74.584
8	Australia	72.902
9	Argelia	66.095
10	Túnez	61.000

Los principales frutos secos producidos en España son almendras, avellanas, castañas y nueces. En 2021 se asignaron unas 850.000 hectáreas a estos cultivos, la mayor parte de ellas almendras [III.2].

Nuez

La producción mundial de nueces ha aumentado notablemente en los últimos años, con la República Popular de China a la cabeza representando aproximadamente el 40% de la producción mundial. Estados Unidos e Irán ocupan la segunda y tercera posición, mientras que España, con una producción de 15.176 toneladas/año (en 2020), ocupa la posición 18 (Tabla 3.2), [III.3].

Tabla 3.2. Principales países productores de nueces.
Adaptado de la referencia [III.3].

Rango	País	Producción de nuez en 2020 (t)
1	República Popular China	1.785.879
2	E.E.U.U.	607.814
3	República Islámica de Irán	405.281
4	Turquía	195.000
5	México	141.818
6	Ucrania	107.990
7	Chile	73.529
8	Uzbekistán	53.116
9	Francia	39.410
10	Rumania	34.095

Avellana

En todo el mundo se producen anualmente unas 850.000 toneladas de avellana (dato de 2020). Turquía es el mayor productor de avellanas del mundo con una producción de 515.000 toneladas por año. España ocupa el décimo lugar con 8.033 toneladas /año [III.4]. El cultivo de Avellana en España se localiza principalmente en Cataluña, específicamente en Tarragona.

Tabla 3.3. Principales países productores de avellanas.
Adaptado de la referencia [III.4].

Rango	País	Producción de avellana en 2020 (t)
1	Turquía	515.000
2	Italia	132.699
3	Azerbaiyán	52.067
4	E.E.U.U.	46.270
5	República Popular China	24.790
6	Georgia	17.000
7	República Islámica de Irán	15.839
8	Francia	14.988
9	Chile	9.019
10	España	8.033

Las almendras, avellanas y nueces generan una gran cantidad de residuos en forma de cáscara como subproductos de la industria de transformación. Las cáscaras representan entre el 40% y el 70% del peso de estos frutos secos. En la práctica, a día de hoy, estos residuos agrícolas se utilizan en aplicaciones de bajo valor añadido, fundamentalmente como combustible sólido.

Sin embargo, en la literatura hay numerosos estudios que indican el potencial de estos residuos en aplicaciones de alto valor añadido, como la producción de compuestos químicos bio-activos [III-5]-[III-7], azúcares [III-8]-[III-9], antioxidantes [III.10], formulación de bio-polímeros [III-11]-[III-12], bio-carbones [III-13]-[III.14] o biocombustibles [III-15]-[III-16].

En este estudio se recoge el proceso experimental completo de fraccionamiento de los tres tipos de residuos (cáscaras de almendras, nueces y avellanas) en sus tres componentes fundamentales (celulosa, hemicelulosa y lignina) mediante dos sistemas de fraccionamiento diferentes, el método organosolv (con una mezcla de etanol-agua) y el alcalino (con una disolución de hidróxido sódico).

Los datos experimentales obtenidos en laboratorio, para cada conjunto de materia prima-método de deslignificación, se han incorporado a una simulación realizada con Aspen Plus® para definir el diagrama de flujo del proceso, así como los balances de materia de cada corriente. Además, se han establecido los ciclos y corrientes intermedias necesarias para la minimización de los efluentes y corrientes residuales. Finalmente, mediante el diseño de especificaciones, se ha conseguido representar de modo fidedigno las condiciones reales de trabajo y optimizar los consumos de reactivos y agua en el sistema.

3.3.1. Composición química de las materias primas

Todas las materias primas utilizadas en esta investigación fueron aportadas por productores locales. Las cáscaras, una vez recogidas, fueron acondicionadas (lavadas y secadas para eliminar suciedad y polvo) y su tamaño homogeneizado a un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.40 cm antes de su caracterización.

La composición macroscópica se determinó siguiendo los siguientes procedimientos estándar: normas TAPPI [III.17]: humedad (TAPPI T264 cm-07), contenido en inorgánicos (TAPPI T211 om-12), extractivos etanol-tolueno (TAPPI T204 cm-07), lignina Klason (TAPPI T222 om-11), holocelulosa [III.18], celulosa [III.19] (Rowell, 1984) y hemicelulosas (por diferencia entre el contenido de holocelulosa y de celulosa). La composición química de las materias primas utilizadas en esta investigación se muestra en la Tabla 3.4. Los resultados corresponden a la media de los experimentos realizados por triplicado.

Tabla 3.4. Composición química de las materias primas lignocelulósicas utilizadas: cáscaras de almendra (CAL), nuez (CNU) y avellana (CAV).

Parámetro (% masa en base seca)	CAL	CNU	CAV
Inorgánicos	3,1±0,2	2,5±0,1	1,9±0,2
Extractivos	3,7±0,3	2,5±0,1	2,9 ±0,2
Lignina insoluble	29,7±0,4	34,3±0,3	40,6 ±0,3
Celulosa	20,7±0,3	22,8±0,3	19,4±0,4
Hemicelulosas	32,6±0,3	29,6±0,3	27,2±0,3

Los resultados de la caracterización son consistentes con otros similares publicados en bibliografía [III.20]-[III.21], teniendo en cuenta la variabilidad de composición de la biomasa lignocelulósica y su carácter estacional.

3.4. PROCESOS EXPERIMENTALES

Las mencionadas materias primas han sido sometidas a dos procesos de fraccionamiento diferentes (sistema organosolv y alcalino), con el fin de separar los componentes principales en su composición: celulosa, hemicelulosas y lignina.

3.4.1. Proceso organosolv

Este proceso se basa en el uso de disolventes orgánicos para la disolución de la lignina de materias primas lignocelulósicas [III.22]. Hay diferentes combinaciones de disolventes utilizados (alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas, fenoles entre otros) aunque el más aplicado con diferencia es el etanol [III.23]. Este disolvente se ha aplicado a la deslignificación de la lignina desde que, en 1931, los investigadores Kleinert y Tayanthal descubrieran su eficacia al ser aplicado en disolución acuosa a alta temperatura (120-250 °C) [III.24]. Además de un buen rendimiento de deslignificación, aunque siempre menor que el correspondiente a un proceso Kraft, este método presenta una ventaja importante sobre los procesos clásicos de pasteado ya que el disolvente utilizado (la disolución acuosa de disolvente orgánico) puede ser recuperada por destilación al final del proceso minimizando la generación de efluentes y el uso de reactivos frescos y agua en el proceso [III.25]. Por otra parte, la lignina es solubilizada sin alterar de forma importante su estructura química, aunque obviamente, dependiendo de las

condiciones del proceso, algunos enlaces internos de la estructura se romperán, al igual que se degradarán ciertas uniones entre moléculas de lignina y hemicelulosa [III.26]. De este modo, se consiguen ligninas de alta pureza, libres de azufre y con un peso molecular homogéneo, lo que las convierte en candidatas ideales para la formulación de compuestos químicos de alto valor añadido a incorporar, entre otras aplicaciones, en la formulación de polímeros, como precursor fenólico [III.27].

3.4.2. Proceso alcalino

Este sistema, basado en el uso de disoluciones acuosas básicas para la deslignificación de la biomasa, formuladas con NaOH, KOH, Ca(OH)₂, amoníaco, etc., se utiliza en la actualidad en la industria del pasteado suponiendo aproximadamente un 5% del total de los procesos de pasteado químico aplicados [III.28]. Se aplica generalmente a biomasa lignocelulósica de tipo herbáceo, no maderera, pues la efectividad de deslignificación de estos reactivos es menor que la de los basados en compuestos sulfurados (como en el proceso Kraft) [III.29]. Para mejorar el rendimiento, los procesos industriales usan un catalizador, generalmente antraquinona, lo que favorece la estabilización de los carbohidratos y la disolución de la lignina. La lignina obtenida por este tipo de procesos suele presentar impurezas en forma de sales inorgánicas debido al uso de hidróxidos como reactivo [III.30], pero, su composición libre de azufre es apropiada para la formulación de compuestos de interés como aditivos, resinas, etc. [III.31]. Por tanto, es previsible que su demanda aumente y, con ella, el interés en este proceso que deberá aún mejorar aspectos relacionados con la selectividad hacia las reacciones principales sobre las indeseadas para ser competitivo a escala industrial.

3.4.3. Esquema experimental

La Figura 3.1. recoge el esquema de los procesos experimentales desarrollados para la deslignificación de las materias primas en esta investigación.

Los tratamientos de autohidrólisis, organosolv y alcalino fueron realizados en un reactor tipo tanque de 4 L de capacidad (EL0723 Iberfluid) equipado con control de presión y temperatura.

Las materias primas fueron sometidas a un pretratamiento inicial de autohidrólisis (180 °C, 30 min., hidromódulo S/L 1:8 V/V), con el fin de disolver un porcentaje significativo de la fracción hemicelulósica, generando así una primera corriente a valorizar y facilitando la posterior obtención de muestras de lignina con menor porcentaje de impurezas en forma de azúcares asociados. En esta etapa previa se separan por tanto dos fracciones mediante filtrado, una líquida rica en hemicelulosas y una sólida que continúa a la etapa de reacción principal.

La deslignificación se llevó a cabo en las condiciones indicadas en el esquema de la Figura 3.1. para el sistema organosolv y a la sosa. Terminada la reacción, las fracciones sólidas obtenidas se lavaron hasta pH neutro y las fracciones líquidas se sometieron al proceso de precipitación para separar la lignina disuelta en las condiciones indicadas en la Tabla 3.1. Las condiciones experimentales de esta sección (temperaturas, tiempos de reacción, hidromódulos y condiciones de precipitación), para ambos sistemas, han sido fijadas en base a trabajos previos del grupo BioRP [III.32- III.34].

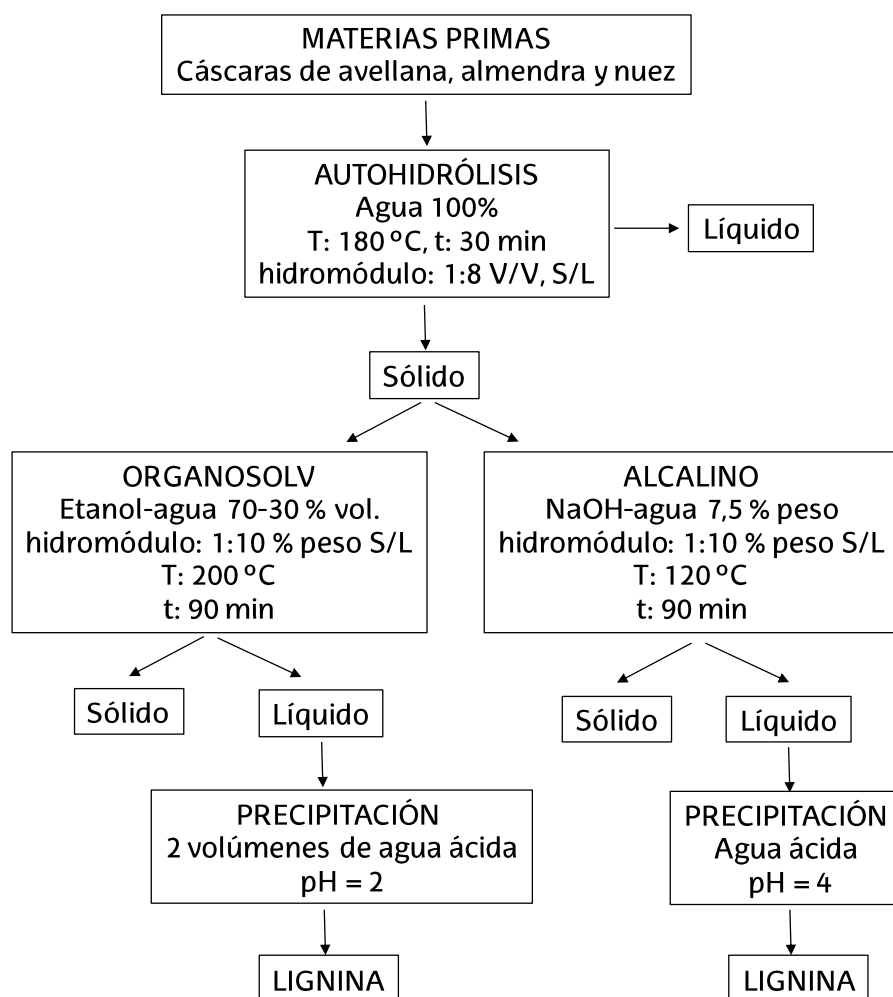


Figura 3.1. Esquema de los procesos de deslignificación utilizados.

3.4.4. Caracterización de las fracciones obtenidas

La caracterización de las fracciones líquidas incluyó la determinación de los siguientes parámetros: la densidad se calculó mediante gravimetría de un volumen conocido; el contenido total de sólidos disueltos (TSD) se calculó siguiendo la norma TAPPI T264 cm-97 [III.17]; el contenido en inorgánicos se determinó tras combustión completa de la muestra a 525°C siguiendo la norma TAPPI T211 om-93 [III.17]; la materia orgánica se calculó por diferencia entre el valor de TSD y la materia inorgánica; el contenido en lignina se determinó por precipitación a pH ácido y posterior filtración con un filtro de nylon de 0.45 mm de tamaño de poro, suponiendo que, a pH 2, toda la lignina en disolución es precipitada. Tras el filtrado, la lignina se lava dos veces con agua acidificada (pH 2) y se seca a 50°C antes de calcular su peso por gravimetría.

Las muestras de lignina sólida fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas. El contenido en lignina soluble e insoluble se calculó siguiendo el método publicado por Gosselink y col. [III.35]. El porcentaje en azúcares adherido a las muestras de lignina en forma de impurezas se midió mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución

(HPLC) en un equipo Jasco LC-Net II/ADC con una columna Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%). Para los ensayos se utilizó una disolución de ácido sulfúrico 0.005 N en agua desionizada y desgasificada a 30°C, con un caudal de 0,35 mL/min y un volumen de inyección de 40 µL. La calibración previa a los ensayos se realizó con patrones de xilosa y glucosa de pureza > 99%.

El contenido en material inorgánica asociado a las muestras de lignina también en forma de impurezas se midió mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA RSI, aplicando una rampa de temperatura de 25 a 800 °C a 10°C/min. en atmósfera de aire.

El peso molecular medio en masa (Mw), así como la polidispersidad de las muestras (Mw/Mn) se determinó mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en un equipo Jasco LC-Net II/ADC, con una columna PolarGel-M. Como fase móvil se utilizó dimetilformamida con un 0,1% de bromuro de litio, a un caudal de 0,7 mL/min a 40 °C. Los patrones utilizados en la calibración fueron de poliestireno, en un rango de peso molecular desde 266 hasta 70,000 g/mol.

3.4.5. Resultados del proceso experimental

El proceso de autohidrólisis favoreció la disolución parcial del contenido en hemicelulosas de todas las materias primas (54% para CAL, 51% para CNU y 52% para CAV). El pretratamiento se consideró entonces relevante para facilitar la valorización de la corriente de hemicelulosas y facilitar el procesado de la corriente sólida generada, rica en lignina.

El proceso principal de deslignificación fue efectivo para las tres materias primas, tanto en el caso del sistema organosolv como en el alcalino, aunque el rendimiento en lignina obtenido con la sosa fue mayor (18,5% para CAL, 21% para CNU y 23,8% para CAV) que en el proceso organosolv (10,5% para CAL, 12,4% para CNU y 15,1% para CAV). Estos resultados son consistentes con los obtenidos en trabajos previos del grupo BioRP [III.5], [III-6], [III.12] y coherentes con los porcentajes iniciales de celulosa, hemicelulosas y lignina en las materias primas analizadas. Tras la etapa de precipitación se procedió a la caracterización de las muestras de lignina sólida obtenidas, obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla 3.5.

La pureza de las muestras de lignina se expresa como el contenido en lignina soluble e insoluble en ácido. Además, se determinó el contenido en azúcares e inorgánicos de las muestras.

Los valores de pureza presentados por las muestras de lignina son elevados, con porcentajes bajos de azúcares presentes, lo que corrobora la eficacia del tratamiento de autohidrólisis.

Tabla 3.5. Composición y peso molecular de las muestras de lignina obtenidas por precipitación en los procesos organosolv (ORG) y alcalino (ALC).

Proceso	Materia prima	Lignina (%)		Azúcares (%)	Inorgánicos (%)	Peso molecular	
		Insoluble en ácido	Soluble en ácido			M_w (g/mol)	M_w/M_n
ORG	CAL	96,2±3,2	1,1±0,3	0,27±0,05	2,39±0,06	4.096	3,61
	CNU	97,1±3,8	1,0±0,1	0,23±0,04	2,03±0,08	4.110	3,70
	CAV	98,2±3,4	0,7±0,1	0,20±0,03	2,01±0,05	4.089	3,52
ALC	CAL	90,2±5,4	1,2±0,8	0,56±0,69	6,70±0,05	21.753	11,09
	CNU	91,5±2,4	1,5±0,4	0,88±0,21	6,20±0,04	21.249	10,89
	CAV	92,2±2,4	1,7±0,2	0,56±0,69	5,90±0,03	21.159	10,26

Los resultados correspondientes al sistema organosolv son mejores que los relativos al alcalino en términos de pureza de las muestras de lignina. El primer sistema alcanza valores de pureza alrededor de 96-97% mientras que el basado en sosa se queda en 91-94%. Esto se relaciona con la presencia de sales inorgánicas precipitadas. En cualquier caso, los valores de pureza obtenidos son elevados en comparación con otros resultados publicados para sistemas alcalinos [III.35].

En el análisis de los datos correspondientes a los pesos moleculares en peso (M_w) y a la polidispersidad (M_w/M_n) de las muestras analizadas destaca la gran diferencia entre los sistemas organosolv y alcalino. Los datos correspondientes al uso de etanol-agua como disolvente corresponden a muestras de lignina con pesos moleculares muy bajos (alrededor de 4.000 g/mol) y una polidispersidad baja también (en torno a 3).

Los valores correspondientes al sistema alcalino fueron significativamente mayores, con pesos moleculares promedio en peso alrededor de 21.000 g/mol y una polidispersidad de 10-11. Queda patente entonces la influencia del tratamiento de deslignificación utilizado y los mecanismos de repolimerización y condensación que suceden en el medio alcalino a partir de los productos de la descomposición de la lignina, resultando en estructuras mucho más pesadas. Sin embargo, la capacidad de donar hidrógeno que caracteriza al etanol utilizado en el sistema organosolv estabiliza esos productos intermedios generados en la descomposición de la lignina dificultando la formación de macro-estructuras recondensadas.

En cuanto a la comparación entre materias primas utilizadas, la avellana presentó los mayores rendimientos, con ambos sistemas y también mayor pureza. Esto se relaciona con un mayor contenido inicial de lignina en la materia prima que, además, ha podido ser extraído con éxito. En cualquier caso, las diferencias entre las tres materias primas analizadas no son significativas y se considera que el efecto del sistema de reacción utilizado influye mucho más en la cantidad y calidad de la lignina obtenida que la materia prima inicial.

3.5. SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS EXPERIMENTALES

En este trabajo se ha utilizado el software Aspen Plus[®], versión 11, para la definición del diagrama de flujo del proceso y el diseño de todas las corrientes y unidades. En este trabajo se han completado seis simulaciones completas, una para cada una de las tres materias primas estudiadas tratadas mediante los dos sistemas de fraccionamiento. Los resultados obtenidos en cada una de ellas han sido comparados en términos de balances de masa y consumos energéticos y de reactivos, con el fin de establecer las rutas de procesado más interesantes.

3.5.1. Diseño del modelo de simulación

3.5.1.1. Base de datos de componentes

La base de datos de componentes en Aspen Plus[®] se estableció en base al estudio realizado por Wooley y Putsche [III.36] para el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos (NREL). Esta base de datos fue completada con parámetros experimentales obtenidos en laboratorio para la definición del conjunto de componentes participantes en la simulación. La variabilidad y heterogeneidad de la composición de la biomasa lignocelulósica dificulta la correcta definición de los componentes de la misma, así como de los productos intermedios y finales que se van generando en las diferentes reacciones químicas a lo largo del proceso. Sin una correcta definición de los componentes participantes, en términos de fórmula química, estructura y peso molecular, la validez de los resultados de la simulación puede verse seriamente afectada.

3.5.1.2. Modelo termodinámico

Otro factor crucial en el diseño de modelo de simulación para la obtención de un sistema representativo y preciso es la selección del modelo termodinámico que va a permitir estimar los cálculos de propiedades físico-químicas de las diferentes fases participantes y sus equilibrios. El modelo de dos líquidos-Redlich-Kwong (NRTL-RK) fue seleccionado para simular las propiedades termodinámicas de las corrientes involucradas en el proceso. Este método incluye la ecuación NRTL, obtenida por Renon y Prausnitz, para el cálculo de coeficientes de actividad de líquidos, la ley de Henry para los gases disueltos y el RKS (Redlich-Kwong-Soave) para la fase de vapor. La selección del modelo termodinámico se realizó teniendo en cuenta la naturaleza de los componentes presentes en el sistema experimental, entre otros, electrolitos en disolución, así como las condiciones de operación. Se decidió trabajar con el mismo modelo termodinámico en todas las simulaciones, tanto las correspondientes a los procesos organosolv como las de los sistemas alcalinos, para facilitar la comparación de los resultados obtenidos.

3.5.1.3. Diagrama de flujo

Las Figuras 3.2. y 3.3. presentan el diagrama de flujo de la simulación correspondiente al proceso organosolv y alcalino. La descripción de los bloques utilizados, así como las condiciones de operación y datos de entrada introducidos a la simulación están recogidos en la Tabla 3.6. La base de cálculo establecida en las simulaciones realizadas ha sido de 100 kg/h de biomasa seca.

Capítulo III. Simulación de procesos de valorización de residuos lignocelulósicos locales.

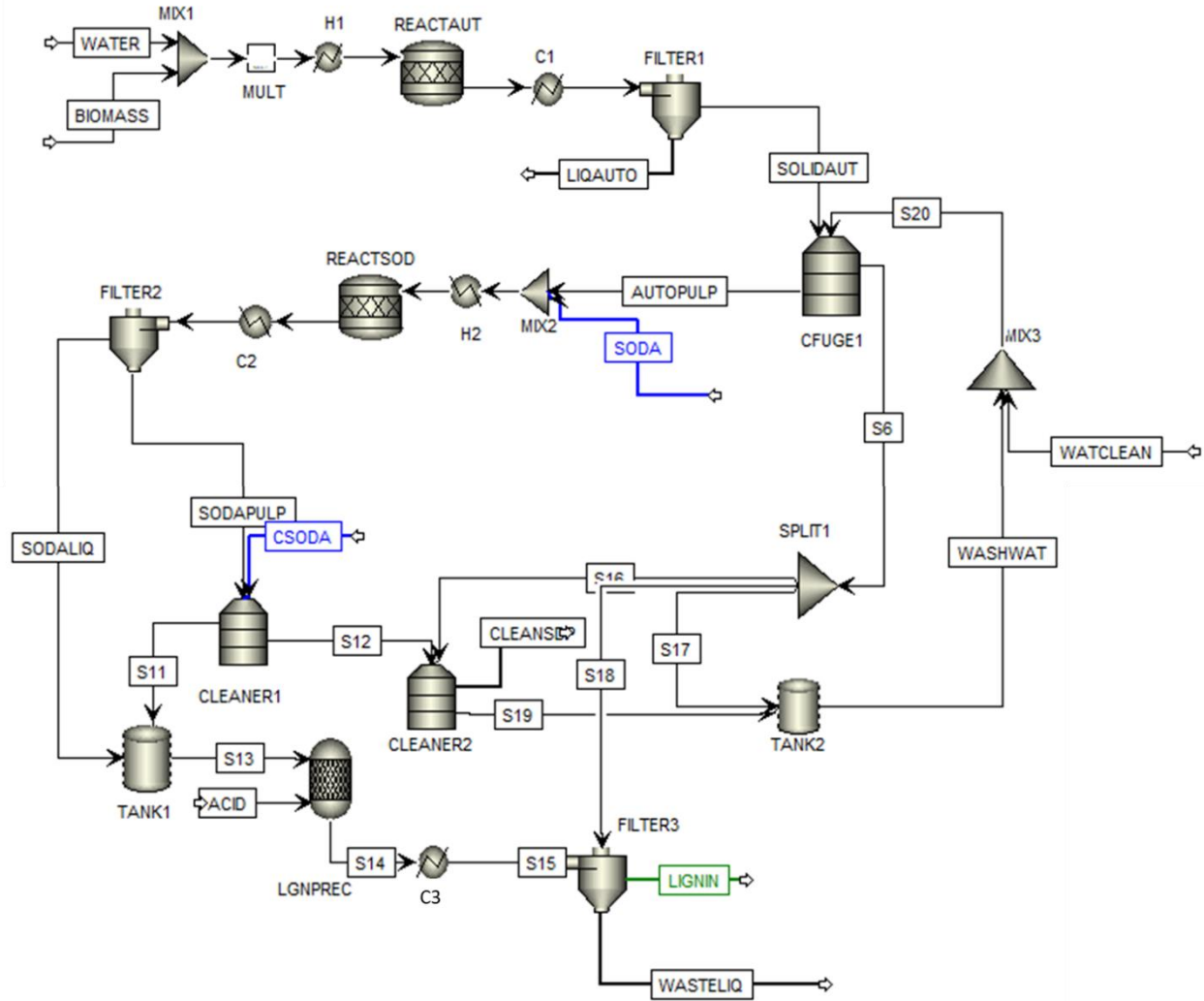


Figura 3.3. Diagrama de flujo del proceso alcalino.

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

Tabla 3.6. Bloques y condiciones de operación definidos en la simulación de los procesos organosolv y alcalino.

Unidad	Módulo Aspen	Organosolv	Soda
MIX1	Mixer	P = 1 bar, T = 25°C, hidromódulo S: L = 1:8 kg/L	
H1	Heater	T = 180 °C, frac. vapor = 0	
REACT AUT	RStoic	T = 180 °C, frac. vapor = 0	
C1	Heater	T = 25 °C, P = 1 bar	
FILTER1	SSplit	Corriente SOLIDAUT: 20% contenido de humedad	
CFUGE1	SSplit	Hidrom. S/L 1: 2,5 kg /L Corriente AUTOPULP: 10% contenido de humedad	
MIX2	Mixer	Hidrom. AUTOPULP: SOLV 1: 6 kg /L	Hidrom. AUTOPULP: SODA 1: 6 kg /L
H2	Heater	T = 200 °C, frac. vap. = 0	T = 120 °C, frac. vap. = 0
REACT ORG	RStoic	T = 200 °C, frac. vap. = 0	-
REACT SOD	RStoic	-	T = 120 °C, frac. vap. = 0
FLASH	Flash2	P = 1 bar, adiabático	-
C2	Heater	P = 1 bar, frac. vapor = 0	P = 1 bar, T = 25 °C
FILTER2	SSplit	Corrientes PULPORG y SODAPULP: 20% cont. de humedad	
CLEANER 1	SSplit	Hidrom. S: L = 1:2 kg/L Corriente S12: 20% contenido de humedad	
CLEANER 2	SSplit	Hidrom. S/L 1:2 kg/L Corriente CLEANSDP: 20% contenido de humedad	
PRECIPIT	RStoic	P = 1 bar Hidrom. S13/ACIDWAT 1:2 kg/L	-
SPLIT2	SSplit	Corriente LIGNIN: 1% de contenido de humedad	-
DIST	RadFrac	P = 1 bar, 5 etapas, relación de reflujo 1.5	-
LGNPREC	RStoic	-	P = 1 bar, adiabático
FILTER3	SSplit	-	Corriente LIGNIN: 1% de contenido de humedad

El esquema experimental comienza en ambos procesos con un pretratamiento de autohidrólisis (módulo REACTAUT) seguido del proceso principal de reacción, bien

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

organosolv (módulo REACTORG) o alcalino (módulo REACTSOD). En cada uno de estos procesos de reacción, los módulos de simulación fueron definidos en base a datos experimentales de reacción (rendimientos y factores de conversión), siguiendo el siguiente esquema de reacciones:

- 1) Celulosa (s) → Celulosa (d)
- 2) Celulosa (d) + H₂O → Glucosa (d)
- 3) Xilano (s) → Xilano (d)
- 4) Xilano (d) + H₂O → Xilosa (d)
- 5) Lignina (s) → α Lignina1(d) + β Lignina 2(s)
- 6) Extractivos (s) → Extractivos (d)
- 7) Inorgánicos (s) → Inorgánicos (d)

La celulosa sólida (s) se convirtió en primer lugar en celulosa disuelta (d). A continuación, esta celulosa (d) fue hidratada para formar glucosa (d). De manera similar, las hemicelulosas, que se definieron como xilano sólido (s) y en disolución (d), se transformaron parcialmente en xilosa (d).

La lignina (s) contenida en la biomasa, se disolvió parcialmente (lignina 1(d)), quedando una parte sin degradar en forma de lignina sólida (lignina 2(s)). La fórmula molecular de las ligninas sólida inicial y en disolución se definió en base a datos experimentales [III.37]. La lignina 2(s), cuya composición difiere con respecto a la original, se calculó para satisfacer el equilibrio de masas de la reacción.

Los compuestos extractivos se han definido como β-sitosterol [III.38]-[III.39], y su disolución se recoge en la reacción 6. Finalmente, la disolución de los compuestos inorgánicos, definidos como CaO, corresponde con la reacción 7.

Los rendimientos de cada reacción, así como los factores estequiométricos calculados a partir de valores experimentales se presentan, para cada materia prima, en la Tabla 3.7. (cáscara de almendra, CAL), Tabla 3.8. (cáscara de nuez, CNU) y Tabla 3.9. (cáscara de avellana, CAV).

Tabla 3.7. Rendimientos de reacción para cáscaras de almendra (CAL), correspondientes a las reacciones de autohidrólisis, organosolv y proceso alcalino.

Reacción	Autohidrólisis	Organosolv	Alcalino
1	0,416	0,118	0,301
2	0,100	0,100	0,250
3	0,744	0,014	0,594
4	0,500	0,250	0,500
5(α)	0,414	0,779	0,544
5(β)	0,586	0,221	0,456
6	0,050	0,299	0,120
7	0,230	0,577	1,000

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

Tabla 3.8. Rendimientos de reacción para cáscaras de nuez (CNU), correspondientes a las reacciones de autohidrólisis, organosolv y proceso alcalino.

Reacción	Autohidrólisis	Organosolv	Alcalino
1	0,486	0,258	0,381
2	0,180	0,190	0,284
3	0,634	0,009	0,486
4	0,398	0,198	0,387
5(α)	0,510	0,830	0,581
5(β)	0,615	0,361	0,564
6	0,048	0,310	0,126
7	0,195	0,437	1,000

Tabla 3.9. Rendimientos de reacción para cáscaras de avellana (CAV), correspondientes a las reacciones de autohidrólisis, organosolv y proceso alcalino.

Reacción	Autohidrólisis	Organosolv	Alcalino
1	0,396	0,228	0,342
2	0,085	0,084	0,223
3	0,535	0,011	0,422
4	0,371	0,176	0,332
5(α)	0,720	0,940	0,861
5(β)	0,735	0,501	0,742
6	0,039	0,270	0,134
7	0,065	0,267	1,000

Autohidrólisis

Continuando con la descripción del diagrama de flujo de los procesos, como se ha indicado previamente, la biomasa fue inicialmente sometida a un pre-tratamiento de **auto-hidrolisis**, definido por un reactor estequiométrico (REACAUT) operando a 180 °C durante 30 min., utilizando el agua como reactivo en una relación sólido: líquido de 1:8 V/V). La corriente de salida del módulo de auto-hidrólisis se dividió en dos fracciones (FILTER 1), una corriente sólida (SOLIDAUT) con un 20% del contenido de humedad fijado por un diseño de especificación, y una líquida (LIQUIDAUT), que contiene el resto de la fracción líquida. El sólido se lavó con agua fresca usando una proporción S/L 1:2,5 kg/L. A continuación, se ajustó su contenido de humedad al 10% (corriente AUTOPULP) y se envió a la etapa de tratamiento principal (organosolv o alcalino). La fracción líquida (LIQAUTO) fue extraída del circuito.

Proceso organosolv

En el proceso **organosolv**, la corriente AUTOPULP se mezcló con la SOLV, compuesta por etanol-agua (70/30 v/v), siguiendo un hidromódulo S/L 1:6 kg/L. La corriente resultante se calentó a 200 °C y se introdujo al reactor estequiométrico (REACTORG). La corriente de salida del reactor fue conducida a una unidad flash, donde se estableció presión atmosférica como condición de salida, trabajando en adiabático. De esta forma, se obtiene una corriente de vapor a condensar (RETOH), compuesta por etanol-agua, que es enviada al tanque para ser reutilizada como parte de la corriente SOLV. La

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

segunda corriente de salida del FLASH es enfriada a temperatura ambiente (S11) y enviada al equipo FILTER2, donde se fija la separación de una corriente sólida (PULPORG) con un 20% de contenido de humedad y una corriente líquida (LIQORG).

La corriente PULPORG se sometió a dos lavados sucesivos (bloques CLEANER 1 y CLEANER 2). En el primero se utilizó como corriente de lavado una mezcla etanol-agua recirculada (WETOH) utilizando un hidromódulo PULPORG/WETOH 1:2 kg/L y generando a la salida del módulo una corriente sólida al 20% en humedad (S12). La segunda etapa de lavado se realizó utilizando dos volúmenes de agua fresca (hidromódulo S12/WW2 1:2 kg/L). Como corriente de salida se obtuvo la fracción sólida CLEANSDP con un 20% de contenido de humedad, considerada la fracción celulósica final.

Por otro lado, la corriente líquida LIQORG se mezcló con la corriente líquida de salida del bloque CLEANER1 (RWETH) formando la S13, y fue enviada a la etapa de precipitación de la lignina. En este bloque se añadió la corriente ACIDWAT, compuesta por ácido sulfúrico y agua a pH = 2, en una relación de hidromódulo S13/ACIDWAT 1:2 L/L. La precipitación fue definida mediante un módulo de reactor estequiométrico (PRECIPIT), donde se establecieron las siguientes reacciones:

- 1) Lignina2 (d) → Lignina4 (s)
- 2) Xilosa (d) → Xilano (s)
- 3) Inorgánicos (d) → Inorgánicos (s)

El factor de conversión de la reacción N°1 fue definido por la sección experimental. Sin embargo, las reacciones N°2 y N°3 se definieron mediante un diseño de especificaciones, para alcanzar la composición exacta de la muestra de lignina que se obtuvo experimentalmente. Estos valores se detallan en las Tablas 3.10. (para CAL), 3.11 (para CNU) y 3.12 (para CAV).

Tabla 3.10. Rendimientos de reacción de la etapa de precipitación (CAL).

Reacción	Organosolv	Alcalino
1	0,776	0,786
2	0,094	0,121
3	0,404	0,952

Tabla 3.11. Rendimientos de reacción de la etapa de precipitación (CNU).

Reacción	Organosolv	Alcalino
1	0,746	0,580
2	0,089	0,105
3	0,389	0,905

Tabla 3.12. Rendimientos de reacción de la etapa de precipitación (CAV).

Reacción	Organosolv	Alcalino
1	0,812	0,865
2	0,123	0,134
3	0,454	0,982

La corriente de salida de la etapa de precipitación (S14) se separó en una fracción líquida (WASTELIQ) y una sólida (LIGNIN), definida con 1% de contenido de humedad. La fracción líquida se sometió a una etapa de recuperación, donde el disolvente (mezcla de agua y etanol) fue destilado para ser recirculado al proceso, favoreciendo la reutilización de disolventes y minimizando la generación de efluentes.

La columna de destilación se definió en Aspen Plus mediante un módulo riguroso RADFRAC definido con 5 etapas y una relación de reflujo de 1,5, siguiendo la metodología descrita en un trabajo anterior del grupo de investigación [III.37], mientras que la relación destilado/alimentación se estableció mediante un diseño de especificaciones para obtener una corriente de condensado final S18 de composición etanol-agua (fracción másica de etanol 0,7), con el 70% del flujo másico alimentado a la columna. Esta recuperación de mezcla etanol-agua, junto con la realizada en el FLASH permitieron reducir el consumo de etanol fresco en un 95,8%.

En cuanto al agua, se definió otro bucle de recirculación para reducir su consumo en el proceso, mediante la recuperación de las corrientes S17 y RWW, consiguiendo una reducción del consumo de agua en las etapas de lavado y precipitación de un 45%.

Proceso alcalino

En el proceso **alcalino**, el bloque de autohidrólisis se lleva a cabo bajo las mismas condiciones definidas para el sistema organosolv. En la etapa principal, las corrientes AUTOPULP y SODA (NaOH al 7,5% en peso) se mezclan en una proporción S/L 1:6 y la corriente resultante se calienta a 120 °C antes de entrar al reactor estequiométrico (REACTSOD). Este módulo se definió mediante las mismas reacciones descritas para el modelo organosolv, aplicando los rendimientos de reacción correspondientes al proceso alcalino presentados en las Tablas 3.7.-3.9.

Tras la etapa de deslignificación, la separación de las fracciones sólida (SODAPULP) y líquida (SODALIQ) se llevó a cabo en el equipo FILTER2, que se definió nuevamente fijando el contenido en humedad de la fracción sólida en el 20%.

La corriente SODAPULP se sometió a dos lavados sucesivos (bloques CLEANER 1 y CLEANER 2). En el primero se utilizó como corriente de lavado sosa al 7,5 % en peso (corriente CSODA) en una relación PULPSODA/CSODA 1:2 kg/L, generando la corriente sólida S12 con un 20% de humedad. Esta corriente es alimentada al módulo CLEANER2, donde se lava con dos volúmenes de agua fresca (hidromódulo S12/S16 1:2 kg/L). Como corriente de salida se obtuvo la fracción sólida CLEANSDP con un 20% de contenido de humedad, considerada la fracción celulósica final.

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

La corriente líquida SODALIQ (salida de FILTER 2) se combinó en el tanque (TANK1) con S11 (salida de CLEANER2) y se alimentaron a la unidad de precipitación (módulo LGNPREC). Las reacciones de precipitación se definieron en el mismo modo que en el escenario organosolv, aplicando los rendimientos presentados en las Tablas 3.7.-3.9. para el proceso alcalino.

En esta etapa, la precipitación de la lignina se logró añadiendo H_2SO_4 (96 % peso) en exceso para neutralizar los iones $[\text{OH}^-]$ y generar un medio ácido ($\text{pH} = 4$). Este exceso se definió por un diseño de especificación. La reacción correspondiente se introdujo en esta unidad de la siguiente manera:



La corriente de salida de la etapa de precipitación (S14) se enfrió hasta temperatura ambiente (módulo H3) y la corriente S15 se separó en el módulo FILTER3 en una fracción líquida (WASTELIQ) y una sólida (LIGNIN), definida con 1% de contenido de humedad.

En este proceso también se definió un bucle de recuperación de aguas de lavado desde los módulos CLEANER 1 Y 2 para reducir el consumo de agua fresca de las etapas de lavado y precipitación.

3.5.1.4. Diseño de especificaciones

En las simulaciones de los procesos descritas en el apartado anterior, se han incluido diversos diseños de especificaciones para ajustar concentraciones, caudales y corrientes de reciclo de modo que el modelo representase de la forma más fidedigna los resultados experimentales obtenidos en laboratorio.

En este apartado se incluyen los ajustes realizados para cada uno de los escenarios simulados.

Proceso organosolv

En este escenario, se han necesitado 17 diseños de especificaciones para la correcta adecuación del modelo experimental a datos reales. La Tabla 3.13. recoge los datos de ajuste de los diseños utilizados. Como se puede observar, la mayoría son relaciones entre flujos máscicos de corrientes o subcorrientes o ajustes relacionados con composiciones y expresados en forma de fracción máscica.

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

Tabla 3.13. Diseños de especificaciones incluidos en el modelo organosolv.

Nombre	Tipo variable	Corriente	Parámetro	Objetivo	Variable manipulada
Acid-in	Corriente	ACID	Flujo másico	$(AGUA1+AGUA2)*0,01*98*(100/96)$	Flujo másico ACID
Acidwat	Corriente	ACIDWAT	Flujo másico	$2*FLOW$	SLIPT3 FLOW/FRAC S21
Ash	Corriente	S14	Flujo másico ASH	$(ASH*100)/(ASH+LIGNIN+XYLAN)=7,21$	PRECIPIT CONV
Clean1	Corriente	AUTOPULP	Flujo másico	$AGUA/(AGUA+SOLIDO) = 0,20$	CFUGE1 FLOW/FRAC AUTOPULP
Clean2	Corriente	S12	Flujo másico	$LIQUID/(LIQUID+SOLID) = 0,2$	CLEANER1 FLOW/FRAC S12
Clean3	Corriente	CLEANS DP	Flujo másico	$LIQUID/(LIQUID+SOLID) = 0,2$	CLEANER2 FLOW/FRAC CLEANS DP
Dist1	Corriente	S18	Flujo másico	$XETOH = 0,7$	DIST D:F
Filtr1	Corriente CISOLID	SOLIDAUT	Flujo másico	$LIQUID/(SOLID+LIQUID) = 0,2$	FILTER1 FLOW/FRAC SOLIDAUT
Filtr2	Corriente	PULPORG	Flujo másico	$LIQUID/(SOLID+LIQUID) = 0,2$	FILTER2 FLOW/FRAC PULPORG
Lgnsep	Corriente CISOLID	LIGNIN	Flujo másico	$LIQUID/(SOLID+LIQUID) = 0,05$	SPLIT2 FLOW/FRAC LIGNIN
Mass-sol	Corriente	SOLV	Flujo másico	$SOLVENT = 6*SOLID$	Flujo másico ETOHSOLV
Water1	Corriente	WATCLEAN	Flujo másico	$WATCLEAN = SOLID * 2,5$	Flujo másico WATCLEAN
Water2	Corriente	WW2	Flujo másico	$WATER = 2* PULP$	Flujo másico WW2
WETH	Corriente	W-ETOH	Flujo másico	$WETH = 2* PULP$	SPLIT FLOW/FRAC W-ETOH
X-Acid	Corriente	ACIDWAT	Fracción másica H ₂ SO ₄	$XACID = 0,04$	Flujo másico ACID
X-EtOH	Corriente	SOLV	Fracción másica ETANOL	$XETOH = 0,7$	Flujo másico H2OSOLV Componente H ₂ O
Xylan	Corriente CISOLID	S14	Flujo másico XYLAN	$(XYLAN*100)/(ASH+LIGNIN+XYLAN) = 1.51$	PRECIPIT CONV

Proceso alcalino

En este escenario, se han necesitado 14 diseños de especificaciones para la correcta adecuación del modelo experimental a datos reales. La Tabla 3.14. recoge los datos de ajuste de los diseños utilizados.

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

Tabla 3.14. Diseños de especificaciones incluidos en el modelo alcalino.

Nombre	Tipo variable	Corriente	Parámetro	Objetivo	Variable manipulada
Acid	Corriente	ACID	Flujo molar H ₂ SO ₄	$SULF-(NAOH/2) = 5e-5$	Flujo másico ACID
Clean1	Corriente	AUTOPULP	Flujo másico	$LIQUID/(LIQUID+SOLID) = 0,2$	CFUGE1 FLOW/FRAC AUTOPULP
Clean2	Corriente	S12	Flujo másico	$LIQUID/(LIQUID+SOLID) = 0,2$	CLEANER1 FLOW/FRAC S12
Clean3	Corriente	CLEANS DP	Flujo másico	$LIQUID/(LIQUID+SOLID) = 0,2$	CLEANER2 FLOW/FRAC CLEANS DP
CSodain	Corriente	CSODA	Flujo másico	$SODA = 2 * PULP$	Flujo másico CSODA
Filtr1	Corriente CISOLID	SOLIDAUT	Flujo másico	$LIQUID/(SOLID+LIQUID) = 0,2$	FILTER1 FLOW/FRAC SOLIDAUT
Filtr2	Corriente	SODAPULP	Flujo másico	$LIQUID/(SOLID+LIQUID) = 0,2$	FILTER2 FLOW/FRAC SODAPULP
Lgnclean	Corriente CISOLID	S15	Flujo másico	$W/L = 5$	SPLIT2 FLOW/FRAC S18
Lgnsep	Corriente CISOLID	LIGNIN	Flujo másico	$LIQUID/(SOLID+LIQUID) = 0,05$	FILTER1 FLOW/FRAC LIGNIN
Pash	Corriente CISOLID	S15	Flujo másico ASH	$ASH/(ASH+L+X)*100 = 7,21$	LGNPREC CONV
Pxyl	Corriente CISOLID	S15	Flujo másico XYLAN	$X/(A+L+X)*100 = 1,51$	LGNPREC CONV
Spulping	Corriente	SODA	Flujo másico	$NAOH = 6 * SOLID$	Flujo másico SODA
Water1	Corriente	S20	Fracción másica	$SOLID*2,5 = WATCLEAN$	Flujo másico WATCLEAN
Waterin	Corriente	S16	Fracción másica ETANOL	$S16 = 2 * S12$	SPLIT1 FLOW/FRAC S16

Con los mencionados ajustes se han definido con precisión los ciclos de disolventes, reactivos y agua, facilitando el análisis de los balances de masa que se presentará en el siguiente apartado.

3.6. RESULTADOS

3.6.1. Balances de materia

La eficacia del proceso se evaluó en términos de los balances de materia de las corrientes de salida, en particular para la celulosa y lignina, así como los consumos de productos químicos, disolventes y agua. Los efluentes generados también se han incluido en la valoración. En la Tabla 3.15. se detallan los datos mencionados, para los procesos organosolv (ORG) y alcalino (ALC).

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

Tabla 3.15. Balances de materia correspondientes a los procesos organosolv (ORG) y alcalino (ALC).

Materia prima	Proceso	Rendimientos de producto (% respecto a materia prima)			Consumos (kg/h)		Efluentes (kg/h)
		Celulosa	Hemicelulosas	Lignina	Disolvente	Agua	
CAL	ORG	53,9	39,5	5,21	11,3	1078	453
	ALC	37,5	39,2	11,3	407	894	1053
CNU	ORG	54,0	37,6	4,62	12,6	1033	446
	ALC	39,1	37,9	10,6	420	901	1029
CAV	ORG	45,6	38,1	5,7	12,4	1051	449
	ALC	41,2	38,3	11,1	426	906	1039

Los rendimientos de los productos están expresados como porcentaje respecto a la materia prima inicial introducida. En el caso de la corriente de hemicelulosas, se han calculado en base al componente xilano presente en la corriente de salida del reactor de autohidrólisis (LIQAUTO).

Con respecto a los dos sistemas de fraccionamiento utilizados, el tratamiento alcalino, incluso habiéndose aplicado a menor temperatura (120 °C en comparación con los 200 °C del proceso organosolv), muestra una mayor capacidad de deslignificación con cualquiera de las materias primas analizadas. Las diferencias en el rendimiento de lignina solubilizada son significativas, alrededor del doble en todos los casos. Como consecuencia, el rendimiento de obtención de celulosa es superior con el método organosolv (alrededor de un 30%). Los resultados en cuanto a rendimientos de la fracción de hemicelulosas son similares para ambos procesos ya que estos dependen de la primera etapa de pretratamiento por autohidrólisis, que se dio en iguales condiciones para los dos procesos y, por tanto, las únicas diferencias observables se deben al uso de materias primas diferentes. En este sentido, la CAL proporcionó el mayor porcentaje, seguido de la CAV y la CNU.

Las tres materias primas han resultado, en cualquier caso, en fracciones valorizables de celulosa, hemicelulosas y lignina, no destacando ninguna en particular por un llamativo mayor contenido en estos tres macro-componentes. El rendimiento mayor relacionado con la lignina corresponde al proceso ALC-CAL, el correspondiente a la celulosa sería ORG-NU y el de las hemicelulosas ORG-CAL. Por tanto, se podría concluir que las tres materias primas analizadas han presentado resultados similares, destacando la almendra para su valorización por el método más adecuado dependiendo del interés en el producto a valorizar.

En cuanto a los consumos asociados a los diferentes procesos, así como los efluentes generados, destaca el mínimo consumo de etanol asociado al proceso organosolv, gracias a la inclusión de las etapas de recuperación de disolvente en los módulos flash y columna de destilación. Este aspecto coloca al mencionado sistema en una posición muy favorable en cuanto a la sostenibilidad en términos económicos y ambientales del proceso.

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

El consumo de agua del proceso organosolv es algo superior que el del proceso alcalino, aunque no alcanza una diferencia relevante (alrededor del 15-17%). Este mayor consumo se asocia con la etapa de precipitación de la lignina, donde se utiliza el doble de agua que de corriente líquida con la lignina disuelta para su correcta precipitación.

Finalmente, el correcto diseño de las etapas de recirculación en el proceso organosolv han dado como resultado una generación de efluentes considerablemente menor que la asociada al proceso alcalino (alrededor de un 60% menor). En el proceso alcalino, la presencia de sales inorgánicas disueltas provenientes de los reactivos utilizados en el proceso no permite una recirculación del agua tan exhaustiva.

3.6.2. Consumos energéticos por equipos

En este sub-apartado se detallan los consumos energéticos asociados a los equipos de las unidades de procesamiento de los escenarios organosolv y alcalino.

Tabla 3.16. Consumos energéticos de los equipos.

Materia prima	Proceso	Consumo energético (kW)		
		Calentamiento	Enfriamiento	Total
CAL	ORG	420	419,5	839,5
	ALC	186	218,5	404,5
CNU	ORG	419	418,4	837,4
	ALC	185	217,6	402,6
CAV	ORG	420,1	419,7	839,8
	ALC	187	219,4	406,4

Analizando los valores de la Tabla 3.16., se puede comprobar la influencia de la etapa de recuperación de disolvente (especialmente la columna de destilación) en el consumo energético asociado al proceso organosolv. Este hecho justifica el mayor consumo asociado a este escenario en comparación con el proceso alcalino, alcanzando más del doble de consumo total. Otro factor asociado a este mayor consumo sería la mayor temperatura de operación en el reactor principal organosolv (200 °C) con respecto al alcalino (120 °C).

En cuanto a la influencia del uso de diferentes materias primas, no se encontraron diferencias relevantes asociadas a consumos energéticos, presentando los tres escenarios organosolv y los tres alcalinos valores similares, respectivamente.

La distribución del consumo energético detallada por equipos se presenta en la Tabla 3.17. Como los resultados de consumos energéticos correspondientes a las tres materias son muy similares, en este caso los resultados recogidos en esta tabla se presentan como valores medios correspondientes a las tres materias primas.

Tabla 3.17. Distribución de consumos energéticos por equipos (kW).

Consumos energéticos por equipos (kW)			
Nombre	Equipo	Proceso	
		ORG	ALC
H1	Intercambiador calor calentamiento	166,7	153,8
H2		58,6	32,8
C1	Intercambiador calor enfriamiento	166,6	153,7
C2		8,3	32,6
C3		-	31,9
Cooler3		8,8	-
Cooler4		34,2	-
Condens	Condensador flash	50,5	-
DistCon	Condensador columna	150,6	-
DistReb	Caldera columna	193,8	-

Se puede observar que, en el proceso organosolv, el principal consumo energético tanto de calentamiento como enfriamiento está asociado a la columna de destilación (calentamiento alrededor del 45% y enfriamiento alrededor del 36%). El pre-tratamiento de autohidrólisis supuso el segundo mayor consumo, con el 40% aproximadamente tanto de requerimiento de calentamiento como de enfriamiento.

En el proceso alcalino, la etapa de autohidrólisis supuso la principal demanda energética tanto de calentamiento (con el 82% del total) como de enfriamiento (con el 70%, aproximadamente). La etapa de reacción a 120 °C conllevó un consumo energético asociado de un 20% del correspondiente a la etapa de autohidrólisis inicial.

Un factor que ha demostrado ser significativo en los consumos energéticos ha sido el flujo de corriente en cada proceso. Así, aunque la temperatura de operación del proceso de deslignificación organosolv (200°C) sea más alta que la correspondiente a la etapa de pretratamiento por autohidrólisis (180°C), el mayor caudal tratado en esta etapa inicial (hidromódulo L/S 1:8 frente al 1:6 correspondiente a la etapa de reacción) hace que la demanda asociada a esta unidad sea alrededor del 60% mayor que el consumo de la reacción principal. En el sistema alcalino se mantiene la relación de hidromódulos (L/S 1:8 en pretratamiento y 1:6 en reacción principal) pero la diferencia de consumos es aún mayor ya que, en el pretratamiento la temperatura utilizada (180°C) es superior a la de la etapa de reacción (120°C).

3.7. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos de las simulaciones de procesos realizadas en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las tres materias primas lignocelulósicas residuales evaluadas para su potencial valorización y conversión en productos de interés han sido procesadas en el laboratorio y los datos experimentales obtenidos han sido satisfactoriamente alimentados a una simulación del proceso global de fraccionamiento de la biomasa en celulosa, hemicelulosas y lignina. Los parámetros de la simulación (diseño de componentes, modelo termodinámico, definición de módulos de reacción y condiciones de operación) han permitido una representación fidedigna de las condiciones reales del procesado de la biomasa en el laboratorio, mediante el método organosolv y el alcalino.
- Los diagramas de flujo finales han sido optimizados para la minimización del consumo de reactivos, agua y la generación de efluentes.
- Las tres materias primas utilizadas, cáscaras de frutos secos (almendra, avellana y nuez) han ofrecido resultados similares en cuanto a su capacidad de deslignificación mediante ambos tratamientos, lo que refuerza la posibilidad de plantear un proceso de bio-refinería integral alimentado indistintamente por las tres materias primas, facilitando el suministro de forma continua en el tiempo y evitando la estacionalidad de este tipo de recurso.
- En cuanto al proceso utilizado, se ha observado una diferencia significativa en la pureza y peso molecular de las muestras de lignina obtenidas mediante el sistema organosolv y el alcalino, generando el primer proceso muestras de mayor pureza y menor peso molecular promedio en masa y polidispersidad, resultando, por tanto, un sistema de procesado muy interesante para obtener muestras de lignina que puedan ser posteriormente convertidas en productos químicos de alto valor añadido, como se ha realizado en trabajos previos del grupo BioRP trabajando con otras materias primas [III.40].
- La influencia de la materia prima utilizada no ha sido en absoluto relevante en cuanto a las características de las muestras de lignina analizadas (en términos de pureza, peso molecular y polidispersidad). Esto refuerza la posibilidad de trabajar en un sistema integral basado en el uso de cualquiera de las tres materias primas en diferentes proporciones también cuando la corriente prioritaria a valorizar fuese la lignina.

3.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [III.1] ReportLinker. Global Almond Industry. April 2021. (Accedido 10/22). www.reportlinker.com/p05817640/Global-Almonds-Industry.html.
- [III.2] Principales países productores de almendras del mundo. Atlas Big. 2018-2020. (Accedido 10/22). www.atlasbig.com/es-es/paises-por-produccion-de-almendras.
- [III.3] Principales países productores de nueces del mundo. Atlas Big. 2018-2020. (Accedido 10/22). www.atlasbig.com/es-es/paises-por-produccion-de-nueces.
- [III.4] Principales países productores de avellanas del mundo. Atlas Big. 2018-2020. (Accedido 10/22). www.atlasbig.com/es-es/paises-por-produccion-de-avellanas.
- [III.5] Morales A., Hernández-Ramosa F., Sillero L., Fernández-Marín R., Dávila I., Gullón P., Erdocia X., Labidi J. 2020. Multiproduct biorefinery based on almond shells: Impact of the delignification stage on the manufacture of valuable products. *Bioresource Technology*, 315, 123896.
- [III.6] Morales A., Labidi J., Gullón P. 2021. Hydrothermal treatments of walnut shells: A potential pretreatment for subsequent product obtaining. *Science of The Total Environment*, 764, 142800.
- [III.7] Morales A, Labidi J, Gullón P. 2022. Integral valorisation of walnut shells based on a three-step sequential delignification. *J. Environ. Manage.* 15, 310, 114730.
- [III.8] Ahorsu R., Cintorrino G., Medina F., Constantí M. 2019. Microwave processes: A viable technology for obtaining xylose from walnut shell to produce lactic acid by *Bacillus coagulans*, *J. Cleaner Prod.*, 231, 1171-1181.
- [III.9] Nabarlatz D., Farriol X., Montané D. 2005. Autohydrolysis of almond shells for the production of xylo- oligosaccharides: product characteristics and reaction kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 7746-7755.
- [III.10] Eibes G., Dávila I., Moreira M.T., Labidi J., Gullón P. 2018. Hydrothermal treatment of chestnut shells (*Castanea sativa*) to produce oligosaccharides and antioxidant compounds. *Carbohydr. Polym.*, 192, 75-83.
- [III.11] Orue A., Eceiza A., Arbelaiz A. 2019. The use of alkali treated walnut shells as filler in plasticized poly(lactic acid) matrix composites. *Ind. Crops Prod.*, 145, 111993.
- [III.12] de Hoyos-Martínez P.L., Erdocia X., Charrier-El Bouhtoury F., Prado R., Labidi J. 2018. Multistage treatment of almonds waste biomass: Characterization and assessment of the potential applications of raw material and products. *Waste Manag.*, 80, 40-50.
- [III.13] Pehlivan E., Altun T. 2008. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*. 155, 1-2, 378-384378-384.
- [III.14] Jahanban-Esfahlan A., Jahanban-Esfahlan R., Tabibiazar M., Roufegarinejad L., Amarowicz R. 2020. Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials. *Royal Society of Chemistry* 10, 7026-7047.
- [III.15] Chen P., Yanling Ch., Shaobo D., Xiangyang L., Guangwei H., Ruan R. 2010. Utilization of almond residues. *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, 2010, 3, 4, 1.

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

- [III.16] Kaur M., Kumar M., Sachdeva S., Puri S.K. 2020. An efficient multiphase bioprocess for enhancing the renewable energy production from almond shells. *Energy Convers. Manag.* 203, 112235.
- [III.17] TAPPI Standards, Technical Information Papers (TIPS) and Useful Methods. (Accedido 10/22). <https://www.tappi.org/Get-Involved/Develop-Standards-Methods/>
- [III.18] Wise L.E., Murphy M., D'Addieco A.A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Pap Trade J.* 122, 2, 35–43.
- [III.19] Rowell R., 1984. The chemistry of solid wood: based on short course and symposium sponsored by the division of cellulose, paper, and textile chemistry at the 185th meeting of the American Chemical Society, Seattle, Washington, 20–25/03/1983. pp. 70–72.
- [III.20] Queirós, Cardoso S., Lourenço A., Ferreira J., Miranda I., Lourenço M.J., Pereira H. 2019. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. *Biomass Conversion and Biorefinery* 10, 175–188.
- [III.21] Gordobil O., Olaizola P., Banales J.M., Labidi, J. 2020. Lignins from agroindustrial by-products as natural ingredients for cosmetics: Chemical structure and in vitro sunscreen and cytotoxic activities. *Molecules* 25, 5, 1131.
- [III.22] Fink H.P., Weigel P., Ganster J., Rihm R., Puls J., Sixta H., Parajo J.C. 2004. Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part II: structure and NMMO processability of the pulps. *Cellulose* 11, 85–98.
- [III.23] Mboowa D. 2021. A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes. *Biomass Conv. Bioref.* /doi.org/10.1007/s13399-020-01243-6.
- [III.24] Kleinert T. Tayenthal K.v. 1931. Über neuere Versuche zur Trennung von Cellulose und Inkrusten verschiedener Hölzer. *Angew. Chem.* 44, 788–791.
- [III.25] Vila C., Santos V., Parajó J.C. 2004. Dissolving pulp from TCF bleached Acetosolv beech pulp. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79,1098–1104.
- [III.26] Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Beckham G.T., Sels B.F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* 47 852–908.
- [III.27] Zhao X., Li S., Wu R., Liu D. 2017. Organosolv fractionating pre-treatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification: chemistry, kinetics, and substrate structures, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 11, 567–590.
- [III.28] Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.B. 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnol. Adv.* 29, 675–685.
- [III.29] Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. 2013. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 506–523.
- [III.30] Gillet S., Aguedo M., Petitjean L., Morais A.R.C., da Costa Lopes A.M., Ukasik R.M., Anastas P.T. 2017. Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry, *Green Chem.* 19, 4200–4233.

Capítulo 3. Simulación del proceso de valorización de residuos lignocelulósicos locales

- [III.31] Li C., Zhao X., Wang A., Huber G.W., Zhang T. 2015. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels, *Chem. Rev.* 115, 11559–11624.
- [III.32] Sánchez C., Serrano L., Andres M.A., Labidi J. 2013. Furfural production from corn cobs autohydrolysis liquors by microwave technology. *Ind. Crops Prod.* 42, 513–519.
- [III.33] Toledano A., Serrano L., Labidi J. 2011. Enhancement of Lignin Production from Olive Tree Pruning Integrated in a Green Biorefinery. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6573–6579.
- [III.34] Urruzola I., Robles E., Serrano L., Labidi J. 2014. Nanopaper from almond (*Prunus dulcis*) shell, *Cellulose* 21, 1619–1629.
- [III.35] Gosselink R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., van Dam J.E.G. 2004. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin, *Ind. Crops Prod.* 19, 271–281.
- [III.36] Wooley R.J., Putsche V. 1996. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. (Accedido 10/21). www.nrel.gov/docs/legosti/old/20685.pdf.
- [III.37] Mabrouk A., Erdocia X., Alriols M.G., Labidi J. 2018. Economic analysis of a biorefinery process for catechol production from lignin. *Journal of Cleaner Production.* 198, 133–142.
- [III.38] Gutiérrez A., del Río J.C., González-Vila F.J., Martín F. 1998. Analysis of lipophilic extractives from wood and pitch deposits by solid-phase extraction and gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 823, 449–455.
- [III.39] Freire C.S.R., Pinto P.C.R., Santiago A.S., Silvestre A.J.D., Evtuguin V., Neto C.P. 2006. Comparative study of lipophilic extractives of hardwoods and corresponding ECF bleached Kraft pulps, *BioResources* 1, 3–17.
- [III.40] Fernández-Rodríguez J., Erdocia X., Sánchez C., González Alriols M., Labidi J. 2017. Lignin depolymerization for phenolic monomers production by sustainable processes. *Journal of Energy Chemistry* 26, 622–631.

**CAPITULO IV. SIMULACIÓN DE PROCESOS
TERMOQUÍMICOS PARA LA
CONVERSIÓN DE BIOMASA
LIGNOCELULÓSICA EN ENERGÍA**

4.1. INTRODUCCIÓN

El presente capítulo está dedicado al estudio, modelización y simulación de una planta piloto de pirolisis de biomasa que trabaja con residuos agrícolas, localizada en Catania, Sicilia. El trabajo se ha desarrollado en colaboración con profesores e investigadores del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica e Informática de la Universidad de Catania. Se ha utilizado el software Aspen Plus® para la elaboración de un modelo global correspondiente al diagrama de flujo del proceso utilizando los datos experimentales obtenidos en la planta piloto para alimentar la simulación.

El consumo energético global en la actualidad está basado en el uso de recursos fósiles, aunque la necesidad de desplazar la producción y consumo hacia un mercado renovable es evidente, como reflejan las agendas políticas mundiales. La demanda energética, en constante aumento, deberá ser cubierta en un amplio porcentaje por fuentes renovables en un plazo inmediato. Entre las diferentes energías renovables existentes, la bioenergía, proveniente de la biomasa, es uno de los pilares fundamentales [IV.1]. Hay una gran variedad de tipos de biomasa susceptibles de ser procesados para la obtención de energía, pero son de especial interés los residuos provenientes de la agricultura o la explotación forestal. Algunos ejemplos de residuos que han demostrado un potencial para su conversión energética son la paja de cereal [IV.2], los huesos de aceituna [IV.3], desechos de la fruta [IV.4], cáscaras de frutos secos [IV.5] o poda [IV.6].

Los procesos termoquímicos, como la gasificación, combustión, torrefacción, licuefacción hidrotérmica o pirolisis extraen la energía almacenada en la biomasa en forma de energía química [IV.7]. El principal inconveniente para el aprovechamiento energético de la biomasa lignocelulósica es su baja densidad, lo que conlleva el transporte y procesado de enormes cantidades de materia prima, lo que repercute negativamente en la rentabilidad del proceso. La transformación de la biomasa a través de los procesos termoquímicos puede ayudar a mejorar la eficiencia en el uso energético de este recurso.

4.2. OBJETIVOS

Los principales objetivos de este capítulo son:

- Diseñar un modelo de simulación flexible y representativo de una planta piloto de pirolisis de biomasa lignocelulósica donde poder variar parámetros de entrada correspondientes al uso de diferentes materias primas y establecer las condiciones óptimas de trabajo en cada caso.
- Desarrollar un modelo matemático para representar la degradación de la biomasa lignocelulósica y la evolución de las especies químicas resultantes, basado en la temperatura de operación y en cinéticas de reacción.
- Evaluar el potencial de la corriente gaseosa obtenida (piro-gas) mediante su alimentación a una planta de micro-cogeneración en términos de energía eléctrica y térmica.

4.3. PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA. PIRÓLISIS.

La biomasa puede ser tratada por combustión directa para generar calor y electricidad o, mediante conversión termoquímica o bioquímica para transformarlos en biocombustibles tanto sólidos (carbón) como líquidos (bio-aceite o etanol) o gaseosos (metano, hidrógeno o piro-gas) [IV.8]. Aunque hay muchas técnicas diferentes, las categorías básicas de transformación termoquímica se recogen en la Figura 4.1.

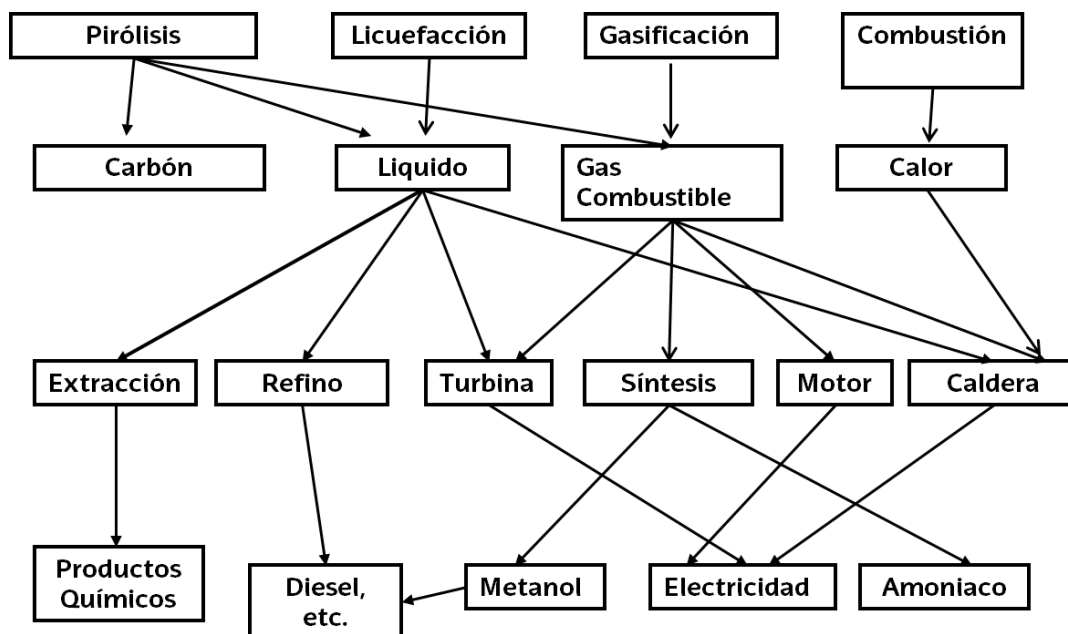


Figura 4.1. Tecnologías fundamentales de conversión termoquímica de la biomasa. [IV.8].

La pirólisis implica la degradación de la biomasa en ausencia de oxígeno (normalmente en atmósfera de nitrógeno) formando una fracción sólida (bio-carbón), una líquida (bio-aceite o piro-aceite), derivada de la condensación de gas durante el proceso de gas de limpieza, compuesta por alquitrán, agua e hidrocarburos pesados, y una gaseosa incondensable (piro-gas) compuesta principalmente de CO, CO₂, H₂, CH₄, C_xH_y.

La pirólisis es una tecnología bien establecida que se considera el proceso fundamental de conversión termoquímica y un paso crucial en los procesos de combustión y gasificación [IV.9]. La pirólisis generalmente ocurre en tres etapas dependiendo de la temperatura alcanzada. Durante la primera etapa, o pre-pirólisis, que sucede a temperaturas inferiores a 200 °C, comienza la ruptura de algunos enlaces químicos y hay una pérdida de peso inicial, debido a la presencia de agua, CO y CO₂. La etapa de pirólisis en sí ocurre a temperaturas entre 200 y 400°C, y en ella sucede la mayor parte de la descomposición térmica de la celulosa y hemicelulosas. Finalmente ocurre la descomposición térmica de la lignina, a temperaturas superiores a los 580°C. [IV.10]. Durante el último paso, la desvolatilización del carbón continúa, debido a la escisión de los enlaces C-H y C-O.

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

Los parámetros principales que controlan el proceso de pirólisis son:

- Temperatura máxima (T_{max}) alcanzada durante el proceso de conversión.
- Velocidad de calentamiento (HR), es decir, el aumento progresivo de la temperatura del proceso hasta que T_{max} es alcanzado.
- Tiempo de residencia de los materiales a temperatura T_{max} dentro del reactor.
- Tiempo de residencia (RT) de las especies gaseosas antes de la etapa de enfriamiento y limpieza.

La configuración de estos parámetros de reacción permite obtener diferentes distribuciones y rendimientos de productos, así como diferente composición de los compuestos finales, como se muestra en la Tabla 4.1. [IV.10-13].

Tabla 4.1. Parámetros operativos y rendimientos de producto de los procesos de pirólisis.

Tipo de pirólisis	Parámetros operativos			Rendimiento [%]		
	T_{max} [°C]	HR [°C/s]	RT [s]	Carbón	Aceite	Gas
Lenta	350–400	< 1	1.500–2.000	25–35	20–50	25–50
Intermedia	400–500	5–50	10–600	25–40	35–50	20–30
Rápida	500–750	100–500	< 2	15–20	55–70	10–25
Flash	750–1.000	500–1.000	< 1	15-20	10–20	65–75

La temperatura, es el factor que más afecta a la distribución de los productos. La pirólisis a temperaturas desde 300 a 400°C produce una baja cantidad de gas; en el entorno de los 500-550 °C hay un equilibrio de los tres productos. Sin embargo, una alta tasa de calentamiento y un enfriamiento rápido del producto gaseoso puede resultar en una condición ideal para producir un alto contenido de líquido, minimizando el gas permanente. Una temperatura de operación superior lleva a un rápido aumento del producto no condensable que, por encima de los 700 °C, es capaz de alcanzar porcentajes en peso superiores al 65%.

La temperatura del proceso afecta directamente a la composición del gas. Hasta 550°C se obtiene una composición aproximada de un 60-65% de CO₂, ~30-35% de CO y un pequeño porcentaje de CH₄ (4-6%), ~1% de H₂ y otros compuestos en porcentajes más bajos. A temperaturas mayores de 600 °C, hay una caída de carbono dióxido y un rápido aumento de hidrógeno y metano, mientras el monóxido de carbono permanece estable en torno al 30%. Hay numerosos estudios que analizan la relación entre las condiciones de proceso y los rendimientos y composiciones de los productos obtenidos [IV.14] para pirólisis lenta [IV.15], rápida [IV.16] y flash [IV.17]. Investigaciones recientes indican, a su vez, que la distribución de productos y sus características están fuertemente influenciadas por la composición de la materia prima original [IV.18-20].

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

En cuanto a la simulación y modelado del proceso de pirólisis, los diferentes mecanismos que suceden de forma simultánea en este proceso, así como la compleja composición de los productos generados, suponen un reto a la hora de conseguir un modelo representativo del sistema [IV.21]. En la bibliografía se pueden encontrar diferentes trabajos enfocados en el desarrollo de cinéticas de las reacciones correspondientes al proceso de pirolisis [IV.22-24]. Algunos investigadores han implementado los parámetros cinéticos en simulaciones de proceso [IV.25], con el fin de relacionar la composición de la materia prima utilizada y los mecanismos de reacción [IV.26] para conseguir modelar de forma precisa los rendimientos y composiciones de los productos obtenidos [IV.27].

4.3.1. Tecnologías de pirolisis

4.3.1.1. Pirólisis ablativa

Es un tipo de pirolisis rápida en el cual se transfiere calor a la pared del reactor para que la biomasa que entra en contacto con la misma (a presión) se funda, en un efecto similar a "derretir mantequilla en una sartén". La capa de biomasa fundida se vaporiza y genera un producto similar al que se obtiene en un lecho fluidizado. La presión que se ejerce contra la biomasa, junto con la temperatura de la pared y la velocidad relativa a la que circula la biomasa determinan de forma crucial los rendimientos y composiciones de productos. En otros tipos de pirolisis rápida la conversión depende de la velocidad de transferencia de calor a través de las partículas de biomasa, por lo que se trabaja con tamaños de partícula pequeños. En la pirolisis ablativa se pueden utilizar tamaños de partícula mayores, sin un límite fijo de tamaño. De hecho, es la transferencia de calor a la pared del reactor el factor que limita el proceso más que el flujo de calor a través de la partícula de biomasa [IV.28].

El pionero de la pirolisis ablativa fue el Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Nancy (Francia) durante los años 80, con algunas investigaciones sobre la correlación entre la presión, el movimiento de las partículas y la temperatura [IV.29]. A principios de los años 90, el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (National Renewable Energy Laboratory, NREL), en esos años, llamado SERI de Boulder (Colorado) [IV.14], diseñó el primer reactor ablativo de vórtice, en el que la biomasa se aceleraba a velocidad supersónica para generar elevadas presiones tangenciales en el interior de un reactor cilíndrico a temperatura [IV.30]. Otros modelos de reactor han sido desarrollados en la Universidad de Aston [IV.31-32]. En cualquier caso, la pirolisis ablativa presenta todavía numerosos retos técnicos a los que hacer frente antes de su desarrollo a escala industrial.

4.3.1.2. Reactor de Lecho fluidizado burbujeante (BFBR)

En el BFBR se bombea un gas caliente a través del reactor y se utiliza arena como material de lecho sólido inerte para acelerar el calentamiento de la biomasa. Cuando el gas de entrada alcanza la fluidización, con una mínima velocidad, las partículas sólidas suspendidas se comportan como un fluido. Este comportamiento implica una excelente mezcla, un control uniforme de la temperatura y una alta transferencia de calor. Es un proceso basado en una tecnología ampliamente conocida y relativamente fácil de escalar, aunque hay algunas restricciones que se deben tenerse en cuenta para las plantas de mayor escala, debido a las limitaciones en su escalado de los procesos de transferencia de calor. La Universidad de Waterloo [IV.33], fue la pionera de esta tecnología y, a partir de sus avances, se ha desarrollado plantas en diferentes localizaciones, como Finlandia [IV.34-35] y China [IV-36].

4.3.1.3. Reactor de Lecho fluidizado circulante (CFBR)

Los reactores de lecho fluidizado circulantes (CFBR) son ampliamente utilizados en la industria petroquímica por lo que es una tecnología conocida, aunque la fluidodinámica del proceso sea compleja.

Las primeras configuraciones de esta tecnología estaban equipadas con un solo reactor, y el carbón era separado y recogido como un fino subproducto en polvo. En su lugar, las configuraciones más recientes utilizan un segundo reactor, que funciona a menor temperatura, para quemar este producto en presencia de arena. La arena caliente se recircula al reactor principal, para suministrar la energía necesaria en los próximos ciclos. Este movimiento de gran cantidad de materiales entre los dos reactores, es bastante costoso y complejo, desde el punto de vista energético y termodinámico. Además, requiere un estricto control de la temperatura en el bucle de reciclaje [IV.37].

Una de las principales características de este proceso, es la alta velocidad del gas (superior a BFBR) que permite el arrastre de partículas sólidas entre el elevador, donde se produce la reacción, y a donde las partículas se recirculan. Además, gracias a esta velocidad, es posible procesar una gran cantidad de material y obtener porcentajes muy altos del líquido producido. Otra diferencia entre esta tecnología y el BFBR, es el tiempo de residencia de las partículas sólidas en el reactor, que es similar al tiempo de residencia de gas o vapor y está alrededor de 0,5 o 1 segundo. Por lo tanto, para permitir una distribución uniforme del calor dentro de las partículas, CFBR requería partículas muy pequeñas (1-2 mm de diámetro). Un diámetro más grande llevará a una pirólisis incompleta y reducirá el rendimiento de aceite [IV.38].

Se han desarrollado equipos a escala industrial a partir del diseño desarrollado en la Universidad de Twente [IV.39].

4.3.1.4. Reactor de lecho fijo (FBR)

El principio fundamental de FBR es promover un contacto íntimo entre fase fluida y fase estacionaria (partículas de materia prima). En el reactor, un portador de gas, generalmente de nitrógeno, pero también, es posible usar otro gas, como el argón, es inyectado para crear y mantener el ambiente inerte. Este gas puede ser utilizado también para regular parámetros como la temperatura y la presión durante el proceso. El caudal de gas de barrido influye en el rendimiento de la producción; un caudal correcto puede minimizar las reacciones secundarias, incluyendo craqueo térmico, repolimerización y recondensación. Un caudal rápido y excesivo puede provocar un aumento del producto gaseoso debido a un enfriamiento insuficiente o a una expulsión de vapor de pirólisis demasiado rápido, que no permite el proceso de condensación [IV.40]. Otro parámetro que puede influir en la distribución del producto es la velocidad de enfriamiento del gas, ya que un enfriamiento realmente rápido, es capaz de maximizar la producción de aceite. Además, la disminución de la temperatura y el aumento de la presión, causan respectivamente una desaceleración y una restricción en el movimiento de partículas de gas, por lo que una disminución de la energía cinética del gas va a promover el proceso de condensación. El sistema funciona con tamaños de partícula pequeños (< 1-2 mm) y el rendimiento líquido obtenido puede ser de alrededor del 50-60%. [IV.40].

4.3.1.5. Reactor de tornillo

Son reactores tubulares y continuos en los que se utiliza un tornillo sin fin para mezclar y transportar a través del reactor las partículas de biomasa sólida y controlar el tiempo de residencia de materia. Un gas inerte se alimenta a través de una tolva para garantizar el ambiente inerte en el reactor. El calentamiento y los cambios de materia prima, se darán, según la dimensión del reactor; para pequeños diámetros, el tubo podría calentarse a través de una fuente externa; para el más grande, se alimenta un portador de calor sólido, para ayudar a la difusión del calor en las partículas de biomasa.

Después de la conversión, los vapores producidos se dirigen a un sistema de condensación para producir el aceite y el carbón que, posteriormente, se recoge en un tanque. Este sistema tiene un rendimiento líquido inferior al lecho fluidizado y un alto rendimiento de carbón [IV.41].

Una prerrogativa de este tipo de reactor, es que se puede construir como un equipo portátil, ya que permite trabajar directamente en el sitio de producción de la materia prima, reduciendo los costos de operación y el transporte [IV.42]. Un ejemplo de esta tecnología, fue la utilizada por Renewable Oil International, LLC. (ROI) de Florencia. [IV.43].

4.3.1.6. Reactor de cono giratorio (RCR)

En esta tecnología, la materia prima y la arena (utilizada como portador caliente) se alimentan cerca de la parte inferior del reactor, la fuerza centrífuga transporta partículas de biomasa a través de la pared del reactor en forma de espiral. Además, la elevada velocidad de giro (alrededor de 360-390 rpm) permite una buena mezcla de los materiales y una transferencia de calor adecuada. [IV.44]. El tiempo de residencia del sólido dentro del reactor es de $\approx 0,3$ segundos y, después de la reacción, el tiempo de residencia del gas es de $\approx 0,5$ segundos, y el rendimiento líquido obtenido de la materia prima seca, está entre el 60-70%. [IV.45].

Algunas desventajas de RCR, es una transferencia de calor menos eficiente que la de FBR, así como la posibilidad de erosión debido a la presencia de partículas sólidas a alta velocidad. En 2006 BTG diseñó una planta comercial, hoy desmantelada, alimentado por 2 t/h (1,7 efectivo) de residuos de palma en Malasia, con un rendimiento de aceite entre el 60 y el 70% [IV.46].

4.3.1.7. Pirólisis a vacío

En este proceso, una cinta metálica lleva la biomasa a la cámara horizontal que trabaja en condición de vacío alrededor de 450-600 °C. Aquí la materia prima se calienta indirectamente por una mezcla de sal fundida, calentada respectivamente por la fracción no condensable de los productos de pirólisis. Además, se necesita agitación mecánica para mezclar uniformemente la materia prima en la correa, y limitar, en la medida de lo posible, una transferencia de calor externa. [IV.38]. Todos estos equipos hacen que el proceso sea complicado y costoso. Además, necesita un mantenimiento continuo y algunos dispositivos especializados para trabajar en condiciones de vacío (es decir, alimentación y descarga), que hacen que la inversión y los costos sean aún más altos. Sin embargo, este proceso también tiene algunas ventajas: [IV.47].

- No requiere que se produzca un gas portador que minimice la producción de aerosol.
- Fácil condensación del producto líquido.
- Es posible utilizar partículas más grandes que en otros procesos (hasta 2-5 mm).
- Alta calidad de bio-aceite con una presencia muy baja de carbón en él, debido a la lentitud del gas.

En comparación con otros procesos, la tasa de producción de bio-aceite es menor, por la baja tasa de calentamiento interno. Además, se generan mayores porcentajes agua (más del 25 % de la producción total de líquidos), pero se produce un bio-aceite de muy alta calidad [IV.47].

4.4. EQUIPO EXPERIMENTAL

En este apartado se detalla el equipo experimental utilizado para la conversión termoquímica de la biomasa mediante pirolisis que ha servido como base de datos para la modelización mediante simulación de procesos químicos con Aspen Plus® de una planta piloto de pirolisis. Este trabajo se ha realizado en colaboración con investigadores de la Universidad de Catania (Sicilia, Italia), donde está ubicada la planta, copropiedad del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica e Informática (DIEEI) de la Universidad de Catania, la industria "Plastica Alfa s.r.l." y el "Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)" de Catania. La puesta a punto de la planta piloto y los primeros trabajos experimentales los realizó Antonio Agrifoglio para su trabajo de Tesis Doctoral "Modeling, Software Simulation and Preliminary Test of a Biomass Pyrolysis Pilot Plant [IV.48]", dentro del programa de doctorado "Systems, Energy, Computer and Telecommunications Engineering" de la Universidad de Catania en Italia. El trabajo de colaboración realizado ha permitido poder disponer de la instalación de pirolisis a escala piloto, facilitando el acceso a datos experimentales sobre los cuales poder realizar el modelado del proceso.

4.4.1. Planta piloto de pirólisis de biomasa lignocelulósica

Una vista general de la planta piloto de pirólisis se presenta en la Figura 4.2 y el esquema detallado de todas las partes que la componen se incluye en la Figura 4.3.

Las características principales de la planta piloto se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Características y parámetros operativos de la planta piloto de pirolisis.

Materia Prima	Biomasa lignocelulosica	
Tamaño	Particula	2-4 [mm]
	Pellet	5x10 [mm] o 5x20 [mm]
Caudal (daf)	30 [kg/h]	
T_{max} de conversión	500-680 [°C]	
Velocidad de calefacción	10-60 [°C/min]	



Figura 4.2. Imagen general de la planta piloto de pirolisis.

Capitulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

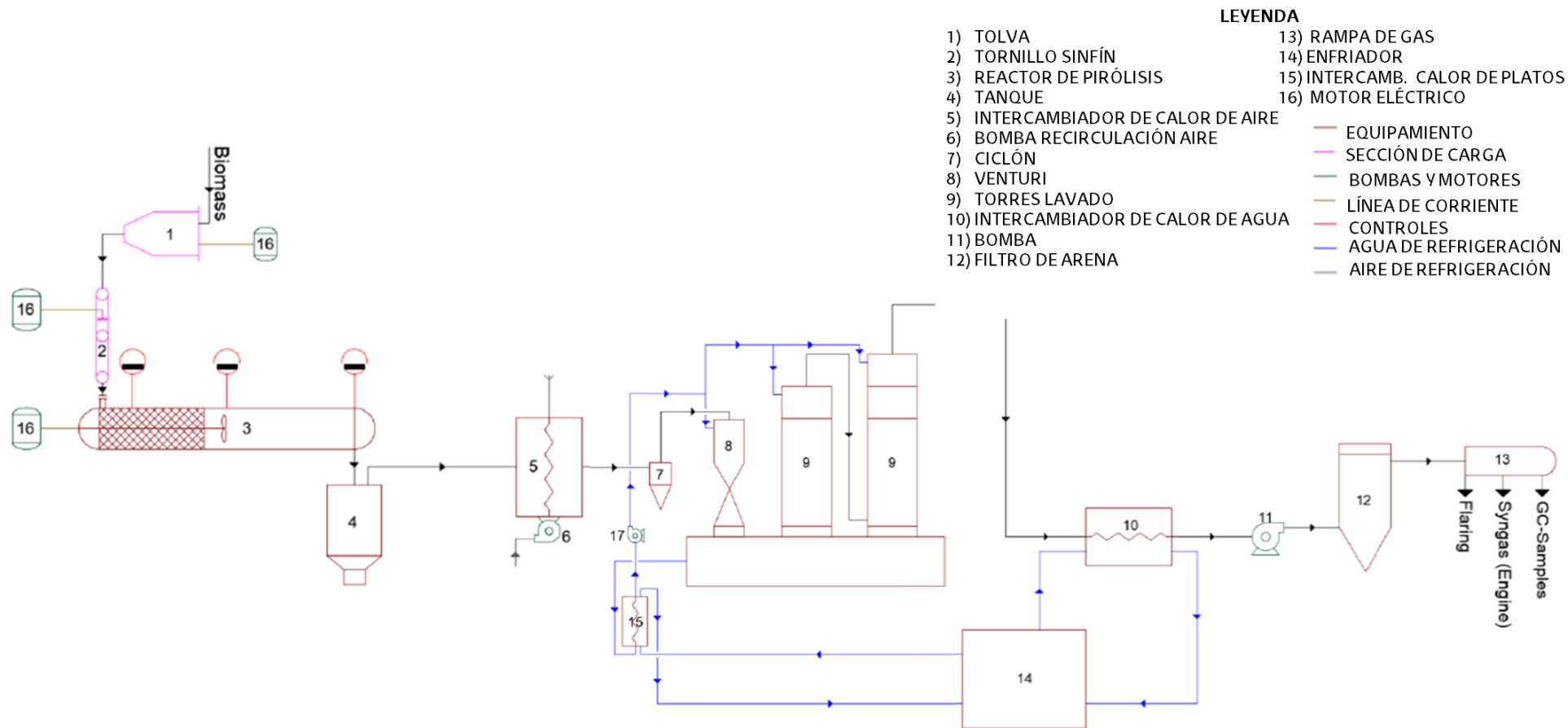


Figura 4.3. Esquema de la planta piloto de pirólisis.

4.4.2. Sección de carga

La alimentación de la materia prima se realiza a través de una tolva y una cóclea con un tornillo sinfín para el transporte de la biomasa hasta el reactor (Figura 4.4).



Figura 4.4. Tolva y cóclea.

4.4.2.1. Reactor

El reactor utilizado es cilíndrico de tambor giratorio (Figura 4.5) alimentado por un motor eléctrico externo, similar a los de sección de carga y calentado por resistencias. El tiempo de residencia de la materia prima en el reactor depende de la velocidad de rotación del tambor. El reactor trabaja en atmósfera de nitrógeno para asegurar la ausencia de oxígeno necesaria en la pirolisis.



Figura 4.5. Reactor de pirolisis.

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

Durante la conversión, la temperatura se mide mediante tres termopares ubicados al final de la zona precalentada, en el centro del reactor y en la sección de salida, respectivamente. Además, por razones de seguridad, el equipo está provisto de controladores de presión para medir el flujo de gas.

El reactor está dividido en tres zonas: una sección precalentada (Figura 4.6), un fondo reticular, en el cual los materiales alcanzan una temperatura entre 350-500°C y la sección propia de pirólisis donde se alcanzan los 850°C.



Figura 4.6. Sección precalentada del reactor de pirólisis.

A la salida del reactor, el producto generado se dirige a un tanque hermético donde el residuo sólido (bio-carbón) se recoge en la base por acción de la gravedad mientras que la fracción gaseosa continúa hacia la sección de lavado y enfriamiento.

4.4.2.2. Intercambiador de calor

Tras la reacción, la corriente gaseosa es enfriada en un intercambiador de calor de aire (Figura 4.7.), que permite que el gas alcance una temperatura entre 350 y 400 °C antes de entrar en la sección de limpieza, necesaria para evitar los daños en los equipos. En cualquier caso, la temperatura se deberá mantener por encima del punto de rocío de los productos (alrededor de 325°C), para evitar su condensación, ya que el alquitrán presente en la mezcla bifásica puede dañar y obstruir algunos equipos. El aire de refrigeración es recirculado por una bomba para evitar una dilución con aire externo.



Figura 4.7. Intercambiador de calor.

4.4.2.3. Refrigeración y limpieza del gas

La corriente de gas enfriada se dirige a la sección de lavado (Figura 4.8) formada por un ciclón y un Venturi, donde se eliminan partículas sólidas en suspensión, y dos torres de lavado, en las cuales se utiliza agua fría (10 °C) y se genera una fracción condensable (alquitrán y agua) que se separa del gas permanente. Un intercambiador de calor de placas situado cerca del lavado de torres proporciona agua fría a toda la sección de lavado (Figura 4.9a).



Figura 4.8. Sección de limpieza del gas.



Figura 4.9a. Intercambiador de calor.



Figura 4.9b. Intercambiador de calor.

Tras el lavado en las torres, el gas permanente se enfría en un segundo intercambiador de calor de agua donde la temperatura se reduce hasta los 60 °C (Figura 4.9b). Para completar la limpieza del gas, este se hace pasar por el filtro de arena (Figura 4.10), donde se retienen partículas finas, condensables y humedad.



Figura 4.10. Filtro de arena.

Por último, el producto final llega a la rampa de gas, que cuenta con tres salidas:

1. La primera, para el cromatógrafo de gases, que permite el análisis de muestras de los productos de salida
2. La segunda, conectada directamente al motor
3. La tercera, envía el gas a llama

4.5. PROCESO EXPERIMENTAL

El trabajo presentado en este capítulo está basado en los resultados obtenidos por Agrifolio A. en su tesis doctoral [IV.48] y publicaciones [IV.27], donde se estableció la base de un modelo de simulación con Aspen Plus® basado en datos experimentales obtenidos en la propia planta piloto. El objetivo fue poder predecir rendimientos y composición de los productos de pirolisis obtenidos y estimar el potencial de la fracción gas para usos energéticos. En esta investigación, partiendo de la citada base, se ha profundizado en la influencia de la composición de la biomasa inicial en los productos obtenidos, tanto en rendimientos como en composición. Para ello, se han utilizado diversas fuentes de biomasa lignocelulósica de tipo residual como materia prima en la planta experimental con el fin de obtener datos para alimentar el modelo de simulación para evaluar la mencionada influencia de la fuente lignocelulósica en la distribución de productos de pirolisis. Los porcentajes y composición de la celulosa, hemicelulosas y lignina de la materia prima inicial, es decir, las moléculas predominantes en la fracción de hemicelulosas, o los grupos funcionales mayoritarios en la lignina, van a definir el perfil de descomposición de cada tipo específico de biomasa junto con otros factores, como la velocidad de calentamiento o la temperatura del proceso.

4.5.1. Materias primas

Las materias primas seleccionada para este estudio han sido huesos de aceituna y melocotón junto con cáscaras de nuez y avellana. Por tanto, se han analizado cuatro residuos lignocelulósicos, dos de ellos de tipo "hueso" y otros dos de tipo "cáscara", todos de origen local y abundante en el entorno de la planta. La caracterización química de las materias primas se realizó en términos del porcentaje de celulosa, hemicelulosas y lignina, análisis proximal y elemental, además del poder calorífico superior de todas ellas (Tabla 4.3.)

Tabla 4.3. Composición química (en peso, porcentaje en base seca), análisis proximal, elemental y poder calorífico de los tipos de biomasa analizados.

		Hueso aceituna	Hueso melocotón	Cáscara nuez	Cáscara avellana
Análisis proximal (%peso, base seca)	Carbón fijo	7,60	10,3	29,3	27,4
	Volátiles	82,4	85,4	67,8	70,6
	Inorgánicos	3,30	0,30	1,20	2,50
	Humedad	7,01	4,01	9,51	9,02
Análisis elemental (%peso, base seca)	Carbono	50,4	47,1	49,1	46,6
	Hidrógeno	5,95	6,40	5,22	5,83
	Nitrógeno	0,11	0,25	0,35	0,57
	Azufre	0,08	0,15	0,09	0,75
	Oxígeno	43,5	46,1	45,2	46,3
Comp. química (%peso, base seca)	Celulosa	19,1	28,2	23,8	20,4
	Hemicelulosas	36,6	23,9	29,6	26,2
	Lignina	43,0	43,3	40,3	48,7
Poder calorífico superior (MJ/kg)	HHV	21,7	21,3	20,8	21,9

4.6. SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS

4.6.1. Definición de las materias primas en la simulación

Las materias primas mencionadas fueron definidas como productos no-conventionales en el modelo de simulación, basándose en valores experimentales. De ese modo, los parámetros incluidos en la Tabla 4.3 fueron introducidos en la simulación para definir el modelo de descomposición de la biomasa, que incluye reacción principal (donde se generan las corrientes gas1 y bio-carbón) y secundarias (donde se generan las corrientes gas2 y bio-oil). La combinación de la información proporcionada por los análisis elemental y proximal, junto a la composición bioquímica en términos de porcentajes de celulosa, hemicelulosas y lignina de la materia prima facilita una definición de las materias en el modelo más realista.

La evolución de las especies presentes durante el proceso de pirólisis se definió mediante la derivada de la velocidad de conversión y una cinética de tipo Arrhenius, como definió Agrifolio en su trabajo preliminar [IV.27].

La descomposición de la celulosa se definió en dos pasos, comenzando con la separación del agua y del carbono de la matriz de partida, generándose un producto intermedio (celulosa activa, CELL-A). Por degradación del mismo comienza la formación de levoglucosano (LVG), siguiendo el modelo descrito por Ranzi et al. [IV.22-IV.23]. El material, no transformado, se descompone en una mezcla de otros componentes. Además de LVG, se generan otros productos de degradación como el hidroxil acetaldehído (HAA) o glioxal, compuestos volátiles provenientes de los carbohidratos presentes en la celulosa. A altas temperaturas ($T > 600$ °C), el HAA se descompone generando metano, monóxido y dióxido de carbono, hidroximetil furfural (HMFU), formaldehído (CH_2O), etinol ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) y acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$).

La degradación de las hemicelulosas se definió mediante un modelo con dos compuestos intermedios (HCE1 y HCE2) a partir de los cuales surgieron diferentes rutas de descomposición dando lugar a varios compuestos. HCE1 se descompone en xilosano y etanol; otros compuestos generados en porcentajes variables son metano, formaldehído y metanol [IV.23].

La degradación de la compleja estructura que presenta la lignina se definió mediante varios productos intermedios que generaron productos de degradación como el alcohol cumarílico y fenol, entre otros [IV.22]. En bibliografía se definen tres fracciones de sublignina, del siguiente modo [IV.49, IV.50]:

Lig-C – $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ – 23%wt

Lig-H – $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_9$ – 39%wt

Lig-O – $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ – 38%wt

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

Lig-C se degrada dando lugar al compuesto intermedio cumarilo (Lig-CC) y una mezcla de otros compuestos. Lig-H y Lig-O forman un compuesto intermedio llamado Lig-OH, a partir del cual, mediante diversas reacciones, se forma sinapaldehído.

La Tabla 4.4. presenta la definición de los componentes no convencionales en términos de su análisis elemental [IV-48].

Tabla 4.4. Definición de componentes no convencionales en la simulación [IV-48].

Componente	Fórmula	% H	% C	% O	PM
CELL	C ₆ H ₁₀ O ₅	44,446	6,216	49,338	162,14
HEMICELL	C ₅ H ₈ O ₄	45,456	6,103	48,441	132,12
LIG	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	63,454	5,810	30,736	208,21
LIG-C	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	69,757	5,464	24,779	258,27
LIG-H	C ₂₂ H ₂₈ O ₉	60,542	6,466	32,992	436,46
LIG-O	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₀	56,872	5,25	37,878	422,39
LIG-OH	C ₁₉ H ₂₂ O ₈	60,312	5,86	33,828	378,38

4.6.2. Modelado del proceso de descomposición de la biomasa

Para modelar la degradación de la biomasa se propuso un proceso que consta de dos pasos. En el reactor, debido a la temperatura media-alta, la materia prima se descompone primero en un componente sólido, debido al material inerte y al carbono fijo, compuesto principalmente por bio-carbono, y en una fracción gaseosa que incluye productos condensables y no condensables. En la segunda etapa, debido a los sistemas de gas de enfriamiento y limpieza, la parte condensable se separa del gas permanente, para generar la fracción líquida, que está compuesto por agua y el bio-aceite. De acuerdo con este modelo, la descomposición se puede escribir como:

$$m_i = m_c + m_{g1} \quad \text{Eq. 1}$$

$$m_{g1} = m_{g2} + m_L \quad \text{Eq. 2}$$

Por lo tanto, el balance de masa, para la descomposición de la biomasa, se puede representar como:

$$m_f = m_c + m_l + m_{g2} \quad \text{Eq. 3}$$

donde:

m_i = masa de materia prima de entrada en el reactor

m_c = masa del producto bio-carbón

m_{g1} = masa de gas primario (condensable + no condensable)

m_L = masa de producto bio-aceite

m_{g2} = masa de producto gas no condensable

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

Para describir el proceso de conversión de la biomasa, se considera el cambio en la masa para cada compuesto involucrado durante la reacción. El ajuste de los balances de materia se realiza a partir del estudio de las curvas resultantes del análisis termogravimétrico (TGA) y se describe mediante el parámetro:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_{fi}} \quad \text{Eq. 4}$$

donde:

α = tasa de conversión

m_i = masa inicial

m = masa actual

m_{fi} = masa final

La evolución de la tasa de conversión de las especies implicadas durante la pirólisis ($d\alpha/dT$), se define mediante la ecuación 5:

$$\frac{d\alpha}{dT} = k \cdot f(T) \quad \text{Eq. 5}$$

Este parámetro depende de dos factores principales:

- Velocidad de calentamiento (k), necesaria para describir la cinética de reacción;

- Una función polinómica $f(T)$, obtenida empíricamente, utilizada para correlacionar la degradación del compuesto con el aumento de la temperatura durante el proceso. Dicha función se definió del modo descrito mediante la ecuación 6 determinando los porcentajes de cada especie en el rango de temperatura $773 < T < 1.173$ K.

$$f(T) = a + bT + cT^2 \quad \text{Eq. 6}$$

Los coeficientes a , b y c fueron determinados para cada componente por Microsoft® Excel Función Solver.

La cinética fue descrita mediante la ecuación de Arrhenius (Eq. 7):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 7}$$

donde:

k = constante cinética

k_0 = factor pre-exponencial

E_a = energía de activación

R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta

4.6.3. Diagrama de flujo

La Figura 4.11 presenta el diagrama de flujo definido para representar el proceso en el simulador.

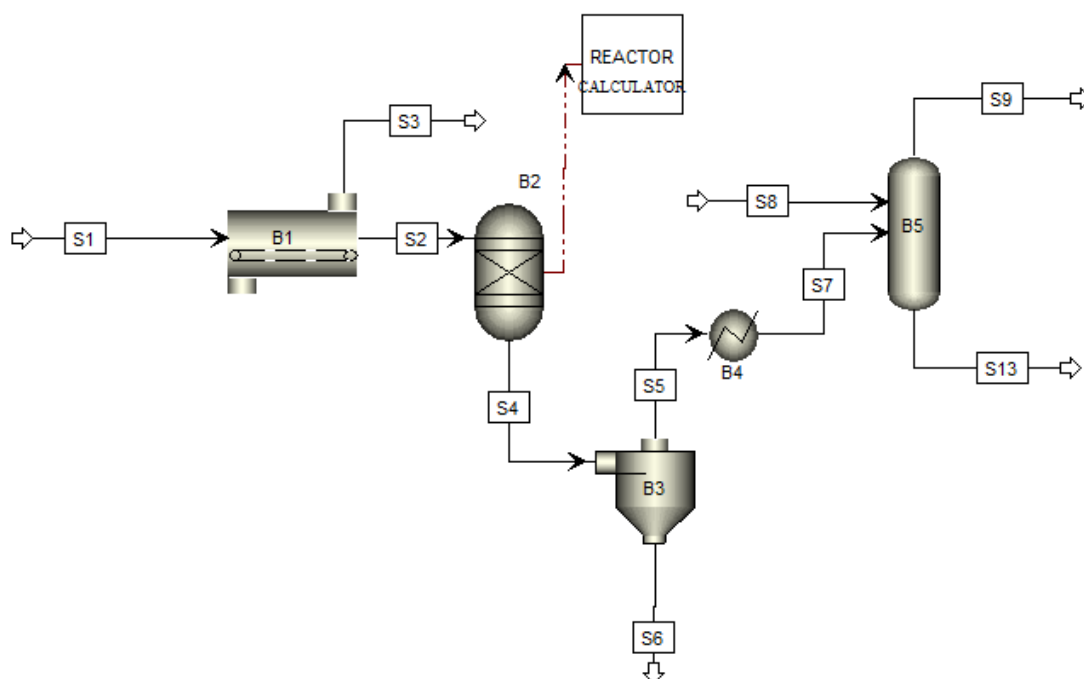


Figura 4.11. Diagrama de flujo del proceso de pirólisis en Aspen Plus®.

El escenario base se estableció en una alimentación de 35 kg/h de biomasa al sistema (corriente S1). La temperatura de trabajo se estableció en un rango comprendido entre 500 y 900°C con el fin de evaluar la influencia de este parámetro en el rendimiento y composición de los productos finales.

El bloque B1 es una etapa de secado donde se ajusta la humedad de la materia prima y se precalienta antes de entrar al reactor (B2), de tipo estequiométrico y conectado a un bloque de cálculo en Excel. En el bloque se introdujo la información relativa a los coeficientes para el cálculo de rendimientos de productos.

La corriente de salida del reactor, S4, se introduce en el ciclón (B3) para separar una corriente de gas (S5) y una sólida (S6). La corriente gaseosa (S5) se envía a la etapa de acondicionamiento mediante enfriamiento (bloque B4) y lavado, simulado mediante una columna de destilación (bloque (B5), donde se alimenta agua fresca (corriente S8) para enfriar el gas y separar una corriente de condensables (S13) y otra de gas permanente (S9).

4.6.4. Corriente de piro-gas para usos energéticos

En este sub-apartado se detalla el procedimiento seguido para determinar el potencial energético de la corriente gaseosa del proceso de pirólisis. En concreto, se evaluó la capacidad de producción simultánea de energía eléctrica y térmica en una micro central combinada de calor y electricidad (Combined Heat and Power, CHP). Estas plantas se

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

diseñan acoplado un motor de combustión interna recíproco equipado con recuperación de calor y un generador eléctrico, lo que permite la generación simultánea de energía térmica y eléctrica. El planteamiento sería alimentar al motor con la corriente de piro-gas y recuperar la energía térmica generada en el proceso de combustión desde el agua de enfriamiento y los gases de salida a través de intercambiadores de calor, para reutilizarse en las etapas de secado o pirolisis. Además, de forma simultánea, conectar el motor al generador eléctrico para la producción de electricidad. El sistema definido para esta reutilización energética es el utilizado por Agrifoglio y colaboradores en otros trabajos previos [IV-27]. Un esquema de la planta CHP se recoge en la Figura 4.12.

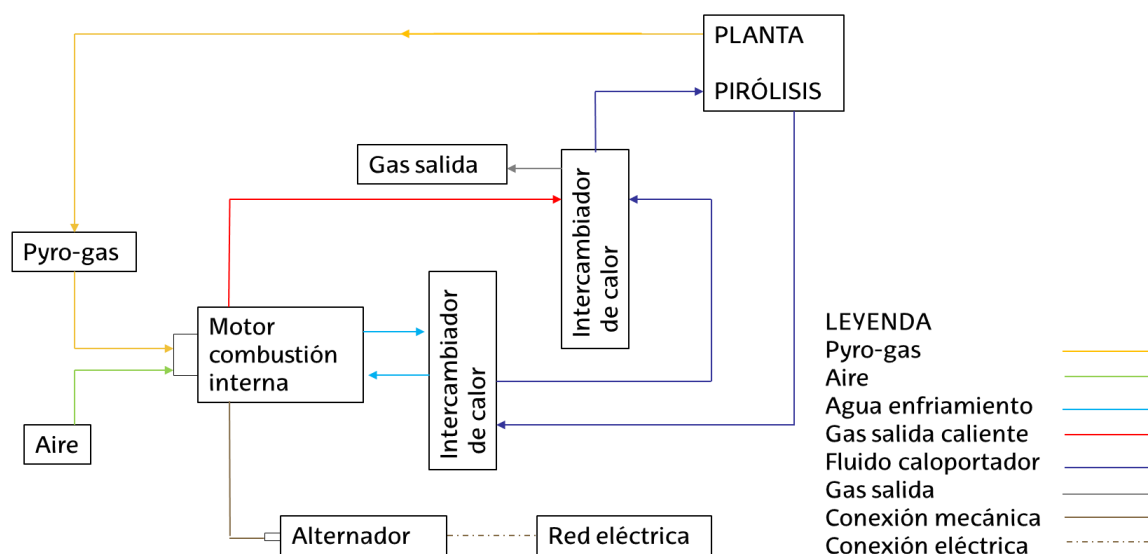


Figura 4.12. Esquema de la planta CHP. Basado en [IV-27].

Para conseguir una potencia efectiva similar a la conseguida con gas natural, es recomendable aumentar el flujo de aire durante el proceso de combustión [IV-51]. Por tanto, la corriente de piro-gas se mezcla con una corriente de aire para proporcionar la cantidad teórica de oxígeno requerida en la combustión completa más un coeficiente de exceso que varía entre 1,5 y 2,5. En este estudio se aplicó el valor de 1,8 [IV-27].

La capacidad calorífica del piro-gas se determine mediante la ecuación 8:

$$c_{p,g} = \sum_{n=1}^y x_n \cdot c_{p,n} \quad \text{Eq. 8}$$

donde x_n y $c_{p,n}$ son la fracción másica y el calor específico de los diferentes componentes de la fracción gaseosa. El número de compuestos químicos diferentes en dicha mezcla viene expresado por "y".

El calor específico de cada compuesto se ha calculado mediante la ecuación 9 [IV-52-IV-53]:

$$\frac{c_{p,n}}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad \text{Eq. 9}$$

El calor específico superior (HHV) e inferior (LHV) del piro-gas se calcularon mediante las ecuaciones 10-12 [IV-54]:

$$\text{HHV} = 0.303 [C] + 1.423 [H] \quad \text{Eq. 10}$$

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

$$HHV = 0.305 [C] + 1.423 [H] - 0.154 [O] \quad \text{Eq. 11}$$

$$LHV = HHV - h_v \cdot \left(\frac{9[H]}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

donde h_v es el calor latente de vaporización y M el contenido en humedad del gas.

El calor generado en el proceso de pirólisis es recuperado para su utilización en unidades del proceso con demanda de calor.

La energía térmica para agua de enfriamiento se calcula como Q_{cw} (Eq. 13):

$$Q_{cw} = m_{cw} \cdot c_{p,cw} \cdot \Delta T_{cw} \quad \text{Eq. 13}$$

donde m_{cw} y ΔT_{cw} son la masa y la variación de temperatura del agua de enfriamiento y $c_{p,cw}$ el calor específico del agua.

Del mismo modo, la energía térmica del gas de salida se define como Q_{ex} (Eq. 14):

$$Q_{ex} = m_{ex} \cdot c_{p,ex} \cdot \Delta T_{ex} \quad \text{Eq. 14}$$

donde $m_{ex} = m_{air} + m_{pyrog}$ es la masa total de gas de salida, m_{air} es la masa de aire y m_{pyrog} la masa de piro-gas; $\Delta T_{ex} = T_{i,ex} - T_{o,ex}$ es la variación de temperatura y $c_{p,ex}$ es calor específico del gas de salida.

La potencia mecánica (kW) generada por el sistema se calcula como P_{mec} (Eq. 15):

$$P_{mec} = Q_{pyrog} - Q_{cw} - Q_{ex} - Q_{loss} \quad \text{Eq. 15}$$

donde $Q_{pyrog} = m \cdot LHV_{pyrog}$ es el calor generado por la combustión del piro-gas y Q_{loss} las pérdidas de calor en la célula de combustión y las derivadas de fricción mecánica y lubricación. Estas pérdidas se estiman en un 5% [IV.51].

La potencia eléctrica producida es P_{elec} (Eq. 16):

$$P_{elec} = P_{mec} \cdot \eta_{gen} \quad \text{Eq. 16}$$

donde η_{gen} es la eficiencia del alternador.

El sistema micro-CHP se ha diseñado basado en un trabajo previo [IV-27] con una potencia de salida total hasta 100 kWe, Los cálculos se han realizado en base al modelo REC2-40G de la marca Enerblu Industry [IV-55], trabajando con una potencia eléctrica neta base de 43 kWe a carga completa, 22 kWe a media carga y a una temperatura de 800 °C.

4.7. RESULTADOS

La Tabla 4.5 presenta los resultados obtenidos en términos de rendimiento de productos (fracciones sólida, líquida y gas) a diferentes temperaturas, en el rango comprendido entre 500 y 900 °C.

Tabla 4.5. Rendimiento de productos de pirólisis: bio-carbón, bio-aceite y piro-gas, a temperaturas entre 500 y 900 °C.

Rendimiento peso. %	Temperatura °C	Hueso aceituna	Hueso melocotón	Cáscara nuez	Cáscara avellana
Bio-carbón	500	34,7	32,1	28,9	30,1
	600	23,3	22,9	26,4	28,2
	700	16,5	16,2	24,2	25,9
	800	13,4	13,3	22,9	23,8
	900	12,1	11,7	21,7	21,4
Bio-aceite	500	21,8	20,5	24,5	23,9
	600	18,8	18,0	22,7	21,0
	700	15,6	15,6	19,1	18,7
	800	12,8	12,2	16,3	16,3
	900	9,21	9,00	13,2	13,1
Piro-gas	500	43,5	47,4	46,6	46,0
	600	57,9	59,1	50,9	50,8
	700	67,9	68,2	56,7	55,4
	800	73,8	74,5	60,6	59,9
	900	78,6	79,3	65,1	65,5

Se puede observar cómo la fracción gaseosa incrementa su rendimiento con la temperatura de operación para todas las materias primas estudiadas. Los resultados obtenidos para las materias primas de tipo "hueso" fueron similares, alrededor del 78-79% de fracción gaseosa a 900 °C. Las de tipo "cáscara" alcanzaron valores de 65-66% a esa misma temperatura. El rendimiento de las corrientes de bio-carbón, así como la corriente de piro-gas se ajustó correctamente a una función polinómica para todas las materias primas, mientras que la corriente de bio-aceite presentó un rendimiento que se ajustaba a una función lineal (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Interpolaciones analíticas de los rendimientos de producto obtenidos.

	Bio-carbón	Bio-aceite	Piro-gas
Hueso aceituna	$y = 0,0171x^2 - 0,1581x + 0,4854$ $R^2 = 0,9981$	$y = -0,0312x + 0,25$ $R^2 = 0,9987$	$y = -0,0166x^2 + 0,186x + 0,2686$ $R^2 = 0,9985$
Hueso melocotón	$y = 0,0136x^2 - 0,1318x + 0,4386$ $R^2 = 0,9987$	$y = -0,0288x + 0,237$ $R^2 = 0,9982$	$y = -0,0119x^2 + 0,1503x + 0,3364$ $R^2 = 0,9998$
Walnut shell	$y = 0,0034x^2 - 0,0368x + 0,323$ $R^2 = 0,9991$	$y = -0,0288x + 0,2784$ $R^2 = 0,9947$	$y = -0,0011x^2 + 0,0531x + 0,4122$ $R^2 = 0,9974$
Cáscara avellana	$y = -0,0006x^2 - 0,0184x + 0,3202$ $R^2 = 0,9996$	$y = -0,0263x + 0,2649$ $R^2 = 0,9967$	$y = 0,0011x^2 + 0,0417x + 0,4184$ $R^2 = 0,9992$

Los valores de los coeficientes de ajuste matemático (R^2) obtenidos fueron muy cercanos a la unidad, indicando una buena predicción por parte del modelo para todas las materias primas estudiadas.

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

Como el objetivo final era maximizar el flujo de la corriente de piro-gas para evaluar su uso energético, se seleccionó una temperatura de trabajo de 800 °C. En estas condiciones se determinó el poder calorífico de la corriente de piro-gas (S9) como alimento de una central combinada de calor y electricidad (CHP).

A la mencionada temperatura, el componente principal encontrado en la composición del piro-gas para todas las materias primas estudiadas fue monóxido de carbono, con un porcentaje en masa comprendido entre el 25 y el 29%. El segundo componente mayoritario fue el hidrógeno (19-24 %) seguido de dióxido de carbono (18-21%), agua (14-17%), metano (4-9%) y formaldehído (CH₂O) (3-7%). Los valores correspondientes a los flujos másico y volumétrico, y al poder calorífico superior de las fracciones de piro-gas obtenidas se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Caudal másico, volumétrico, poder calorífico superior (HHV) y potencia mecánica disponible para las fracciones de piro-gas obtenidas.

Tipo de biomasa	Piro-gas			
	Flujo		Poder calorífico superior, HHV (MJ/kg)	Potencia inicial, P _{mec} (kW)
	Másico (kg/h)	Volumétrico (m ³ /h)		
Huesos aceituna	18,5	73,2	28,6	139,7
Huesos melocotón	17,7	72,9	27,2	127,1
Cáscara nuez	16,4	60,7	16,1	69,6
Cáscara avellana	15,9	58,8	17,8	74,7

De acuerdo con la potencia disponible, el modelo de micro central elegido (REC2-40G) trabaja al porcentaje de carga indicado en la Tabla 4.8, donde también se incluyen las eficiencias térmicas y eléctricas correspondientes a dichas cargas y las potencias térmica y eléctrica finales estimadas para las materias primas estudiadas.

Tabla 4.8 Carga, eficiencias (térmica y eléctrica) y potencia final (térmica y eléctrica) de las fracciones de piro-gas obtenidas.

Tipo de biomasa	Piro-gas					
	Carga (%)	Eficiencia		Potencia inicial, P _{mec} (kW)	Potencia final	
		η _{térmica} (%)	η _{eléctrica} (%)		P _{térmica} (kW _{term})	P _{eléctrica} (kW _{elect})
Huesos aceituna	98,4	61,0	29,5	139,7	85,2	41,2
Huesos melocotón	89,5	56,4	26,9	127,1	71,7	34,2
Cáscara nuez	49,1	30,9	14,7	69,6	21,5	10,2
Cáscara avellana	52,6	33,1	15,8	74,7	24,7	11,8

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

De los resultados obtenidos se puede deducir que las materias primas de tipo "hueso" generaron un volumen superior de gas que las de tipo "cáscara" con mayor HHV, por lo que serían más adecuadas para su aprovechamiento en la generación de piro-gas para la obtención de energía térmica y electricidad en una central CHP. En todo caso, el valor de HHV presentado por las materias primas de tipo "cáscara" se considera válido para el mismo propósito [IV.56].

4.8. CONCLUSIONES

El modelo de simulación del proceso de pirolisis de biomasa lignocelulósica residual creado por Agrifolio [IV.27], ha sido validado a través de la introducción de datos experimentales correspondientes a cuatro residuos lignocelulósicos, dos de tipo "hueso" y dos de tipo "cáscara". Los resultados obtenidos en el modelo se han ajustado correctamente a los correspondientes valores experimentales resultando, por tanto, en un modelo correctamente definido.

El estudio por simulación ha permitido analizar la influencia de la temperatura de operación en los caudales másicos obtenidos y composición de los productos generados (bio-carbón, bio-aceite y piro-gas). También se ha evidenciado la influencia de la composición inicial de la biomasa utilizada en el proceso de pirolisis.

En cuanto al estudio específico del potencial energético de la corriente gaseosa, los resultados obtenidos en términos de rendimiento (caudal másico) y poder calorífico superior (HHV) fueron adecuados para el uso del piro-gas como corriente de entrada de una central combinada de producción de calor y electricidad, siendo las materias primas de tipo "hueso" las que presentaron los mejores resultados.

El estudio de otras variables de proceso fundamentales, como la velocidad de calentamiento durante el proceso de pirolisis se plantean como futuro trabajo para completar las conclusiones obtenidas hasta el momento.

4.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [IV. 1] Pang Y.X., Yan Y., Foo D.C.Y., Sharmin N., Zhao H., Lester E., Wu T., Pang C.H. 2021. The influence of lignocellulose on biomass pyrolysis product distribution and economics via steady state process simulation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 158, 104968.
- [IV. 2] Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E. 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass Bioenergy* 23, 5, 357–366.
- [IV.3] Benanti E., Freda C., Loreface V., Braccio G., Sharma V. 2011. Simulation of olive pits pyrolysis in a rotary kiln plant. *Therm. Sci.* 15, 145–158.
- [IV.4] Lam S.S., Liew R.K., Lim X.V., Ani F.N., Jusoh A. 2016. Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 113, 325–333.
- [IV.5] Jahirul M.I., Rasul M., Chowdhury A., Ashwath N. 2012. Biofuels production through biomass pyrolysis—A technological review. *Energies* 5, 4952–5001.
- [IV.6] Adrados A., Lopez-Uriónabarrenechea A., Acha E., Solar J., Caballero B.M., de Marco I. 2017. Hydrogen rich reducing gases generation in the production of charcoal from woody biomass carbonization. *Energy Convers. Manag.* 148, 352–359.
- [IV.7] Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C. 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, 504–517.
- [IV.8] Zhang L., Xu C., Champagne P. 2010. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. 2010. *Energy Conversion and Management* 51, 969–982.
- [IV.9] Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 33–86.
- [IV.10] Basu P. 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis – Practical Design and Theory*. Academic Press, ISBN 9780123749888.
- [IV.11] Hornung A. 2014. *Transformation of Biomass – Theory to Practice*. John Wiley & Sons. 2014. ISBN: 978-1-118-69366-7.
- [IV.12] Bilbao R., Millera A., Arauzo J. 1988. Product distribution on the flash pyrolysis of lignocellulosic materials in a fluidized bed. *Fuel* 67, 1586–1588.
- [IV.13] Mulligan C.J., Strezov L., Strezov V. 2014. Pyrolysis of Biomass. In: *Biomass Processing Technologies*. Strezov V., Evans T.J. Eds. Chapter 5. CRC Press.
- [IV.14] Kan T., Strezov V., Evans T.J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57, 1126–1140.
- [IV.15] Williams P.T., Besler S. 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew. Energy*, 7, 233–50.
- [IV.16] Bridgwater A.V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38, 68–94.

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

- [IV.17] Amutio M., Lopez G., Aguado R., Bilbao J., Olazar M. 2012. Biomass oxidative flash pyrolysis: autothermal operation, yields and product properties. *Energy Fuels* 26, 1353–62.
- [IV.18] Tang Q., Chen Y., Yang H., Liu M., Xiao H., Wu Z., Chen H., Naqvi S.R. 2020. Prediction of Bio-oil Yield and Hydrogen Contents Based on Machine Learning Method: Effect of Biomass Compositions and Pyrolysis Conditions, *Energy & Fuels* 34, 9, 11050–11060.
- [IV.19] Pang Y.X., Yan Y., Foo D.C.V., Sharmin N., Zhao H., Lester E., Wu T., Pang C.H. 2021. The influence of lignocellulose on biomass pyrolysis product distribution and economics via steady state process simulation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 158, 104968.
- [IV.20] Cheng F., Bayat H., Jena U., Brewer C.E. 2020. Impact of feedstock composition on pyrolysis of low-cost, protein- and lignin-rich biomass: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 147, 104780.
- [IV.21] Lam S.S., Tsang Y.F., Yek P.N.Y., Liew R.K., Osman M.S., Peng W., Lee W.H., Park Y.K. 2019. Co-processing of oil palm waste and waste oil via microwave cotorrefaction: a waste reduction approach for producing solid fuel product with improved properties, *Process Saf. Environ. Prot.* 128, 30–35.
- [IV.22] Ranzi E., Cuoci A., Faravelli T., Frassoldati A., Migliavacca G., Pierucci S., Sommariva S. 2008. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis, *Energy Fuels*, 22, 4292–4300.
- [IV.23] Ranzi E., Corbetta M., Manenti F., Pierucci S. 2014. Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass, *Chem. Eng. Sci.*, 110, 2–12.
- [IV.24] Fedyukhin A., Sultanguzin I., Gyl'maliev A., Sergeev V. 2017. Biomass Pyrolysis and Gasification Comprehensive Modeling for Effective Power Generation at Combined Cycle Power Plant, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 19, 245–253.
- [IV.25] Mabrouki J., Abbassi M.A., Guedri K., Omri A., Jeguirim M. 2015. Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues, *Fuel*, 159, 819–827.
- [IV.26] Peters J.F., Banks S.W., Bridgwater A.V., Dufour J. 2017. A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus, *Applied Energy*, 188, 595–603
- [IV.27] Agrifoglio A., Fichera A., Gagliano A., Volpe R. 2021. Energy analysis of a micro-cogeneration unit fed by biogas as a function of pyrolysis operating parameters, *Comptes Rendus. Chimie*, 24, S1, 39–55.
- [IV.28] Bridgwater A.V. 2018. Pyrolysis of Solid Biomass: Basics, Processes, and Products. In: Meyers, R. (eds.) *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer, New York, NY.
- [IV.29] Lédé J., Panagopoulos J., Li H.Z., Villermaux J. 1985. Fast pyrolysis of wood: direct measurement and study of ablation rate. *Fuel* 64:1514–1520.
- [IV.30] Diebold J.P., Power A. 1988. Engineering aspects of the vortex pyrolysis reactor to produce primary pyrolysis oil vapours for use in resins and adhesives. In: Bridgwater A.V., Kuester J.L. (eds.) *Research in thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, London, 609–628.
- [IV.31] Peacocke G.V.C., Bridgwater A.V. 1995 Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids. *Biomass Bioenergy* 7:147–154.
- [IV.32] Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C., Robinson N.M. 2009. US Patent 7, 625,532.

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

- [IV.33] Scott D.S., Legge R.L., Piskorz J., Majerski P., Radlein D. 1997. Fast pyrolysis of biomass for recovery of speciality chemicals. In: Bridgwater A.V., Boocock D.G.G. (eds.) *Developments in thermochemical biomass conversion*. Blackie Academic and Professional, London, 523–535.
- [IV.34] Gust S., Nieminen J.-P. 2002. Liquefied wood fuel could soon replace heavy oil! *Wood Energy* 6, 24–25.
- [IV.35] Lehto J., Jokela P., Solantausta V., Oasmaa A. 2010. Integrated heat, electricity and bio-oil production. *Biofuels Innovator*, Spring, 20-22.
- [IV.36] Chen M.-Q. 2006 Fast pyrolysis of biomass in a spout-fluidized bed reactor – analysis of composition and combustion characteristics of liquid product from biomass. *Chinese J. Process Eng.* 6, 2, 192–196.
- [IV.37] Jahirul M.I., Rasul M.G., Chowdhury A.A., Ashwath N. 2012. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis—A Technological Review. *Energies* 5, 4952-5001.
- [IV.38] Treedet W., Suntivarakorn R. 2017. Fast Pyrolysis of Sugarcane Bagasse in Circulating Fluidized Bed Reactor - Part A: Effect of Hydrodynamics Performance to Bio-Oil Production. *Energy Procedia* 138, 801-805.
- [IV.39] Wagenaar B.M., Venderbosch R.H., Carrasco J., Strenziok R., van der Aa B.J. 2001. Rotating cone bio-oil production and applications. In: Bridgwater AV (ed.) *Progress in thermochemical biomass conversion*. Blackwell Science, Oxford, UK, 1268–1280.
- [IV.40] Aysu T., Küçük M. 2014. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy* 64, 1002-1025.
- [IV.41] Pandey A., Bhaskar T., Stöcker M., Sukumaran R. 2015. *Recent Advances in thermochemical conversion of biomass*. Elsevier.
- [IV.42] Kapoor L., Mekala A., Bose D. 2016. Auger reactor for biomass fast pyrolysis: Design and operation. *1st Century Energy Needs – Materials, Systems and Applications (ICTFCEN)*, Kharagpur.
- [IV.43] Badger P. C., Fransham P. 2006. Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs—A preliminary assessment. *Biomass and bioenergy* 30, 4, 321-325.
- [IV.44] Hornung A. 2014. *Transformation of Biomass – Theory to Practice*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [IV.45] Meier D., Van De Beld B., Bridgwater A., Elliott D.C., Oasmaa A., Preto F. 2013. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20, 619-641.
- [IV.46] Butler E., Devlin G., Meier D., McDonnell K. 2011. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and sustainable energy reviews* 15, 8, 4171-4186.
- [IV.47] Cao N., Darmstadt H., Soutric F., Roy C. 2002. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues. *Carbon* 40, 4, 471-479.
- [IV.48] Agrifoglio A. PhD thesis. 2019. Modeling, Software Simulation and Preliminary Test of a Biomass Pyrolysis Pilot Plant. University of Catania. Electric Electronics and Computer Engineering Department. PhD course: Systems, Energy, Computer and

Capítulo IV. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

Telecommunications Engineering – XXXII cycle (2016-2019). Supervisor: Gagliano A., Fichera A.

[IV.49] Gorenssek M., Shukre R., Chen C.C. 2019. Development of a Thermophysical Properties Model for Flowsheet Simulation of Biomass Pyrolysis Processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7, 9017-9027.

[IV.50] Hosoya T., Kawamoto H., Saka S. 2007. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 80, 1, 118-125.

[IV.51] Gagliano A., Nocera F., Patania F., Detommaso M., Bruno M. 2015. Evaluation of the performance of a small biomass gasifier and micro-CHP plant for agro-industrial firms. *International Journal of Heat and Technology* 33, 4, 145-154.

[IV.52] Wakelyn N.T., McLain A.G. 1975. Polynomial coefficients of thermochemical data for the C–H–O–N system, Technical Memorandum 19750007683, NASA. 72657. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19750007683/downloads/19750007683.pdf>.

[IV.53] McBride B.J., Gordon S., Reno M. 1993. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. Technical memorandum 4513. NASA. <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/refs/NASA-TM-4513.pdf>.

[IV.54] Demirbas A., Ak N., Aslan A., Sen N. 2018. Calculation of higher heating values of hydrocarbon compounds and fatty acids. *Pet. Sci. Technol.* 36: 712-717.

[IV.55] Enerblu cogeneration website. MicroCHP. Rec2 40 G model. (Accesed 2022/06). http://enerblu-cogeneration.com/en/product_models/301-rec2-40-g.html.

[IV.56] Demirbas A., 2006, Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76, 285–289.

**CAPITULO V. CONCLUSIONES GENERALES,
FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION Y
PUBLICACIONES REALIZADAS.**

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen las conclusiones más relevantes extraídas en este trabajo de investigación, basadas en los resultados obtenidos. Por otra parte, se describen las futuras líneas de investigación para dar continuidad a las investigaciones desarrolladas en esta tesis.

Además, se incluyen las publicaciones realizadas en el marco de este trabajo investigativo, junto a las participaciones en congresos realizadas para la divulgación de los resultados obtenidos.

5.2. CONCLUSIONES GENERALES

5.2.1. Capítulo 1. Biomasa y bio-refinería

- Es de vital importancia realizar diseños flexibles para los procesos de bio-refinería, con el objetivo que posean los estándares requeridos del mercado actual, teniendo en cuenta que dicho mercado es fluctuante y variable y debe ofrecer una variedad de productos, con este objetivo básico. Es vital, tener claro el concepto de bio-refinería integrada que encierre en un mismo proceso diferentes líneas de producción que puedan utilizar diferentes materias primas, y elaborar una serie de bienes de consumo, como también bio-energía y productos químicos.
- La bio-refinería de materiales lignocelulósicos, utiliza materias primas, de fácil acceso, económicas, variadas, y tienen disponibilidad en cualquier parte del mundo. Es una característica de suma importancia ya que, para poder contrarrestar los productos derivados o fabricados en la industria petroquímica, se deben tener productos de alta calidad, fácil acceso y económicos.
- Se deben desarrollar las tecnologías necesarias, para separar y procesar cada fracción de la biomasa y convertirla en múltiples productos. Esto requiere, de una investigación multidisciplinaria, incluyendo agrónomos, bio-tecnólogos, químicos e ingenieros de proceso, entre otros.
- Los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, celulosa, hemicelulosas y lignina, tienen la característica principal, que se obtienen, de diferentes grupos de moléculas, con una gran variedad de aplicaciones, en las cuales se pueden obtener diferentes productos químicos, bienes y materiales de consumo, de un alto interés industrial, ya que antes, solo eran suministrados o producidos por la industria petroquímica en general
- Una integración sistemática a las tecnologías de procesos, de manera que su funcionamiento, en conjunto, maximice el uso de la biomasa y minimice la generación de emisiones. Por otra parte, el desarrollo de un buen análisis de sustentabilidad, para asegurar que el sistema de bio-refino es realmente, más conveniente que un sistema de producción basado en materias primas fósiles.

5.2.2. Capítulo 2. Fundamentos de la simulación de procesos químicos

- La información recogida en este capítulo pone de manifiesto la importante contribución que la simulación de procesos químicos puede hacer al desarrollo tecnológico y avance de las tecnologías de bio-refinería.
- En estos procesos, el uso de una materia prima tan heterogénea como la biomasa lignocelulósica dificulta la realización de un diagrama de flujo preciso y el establecimiento de balances de materia ajustados. Por ello, la contribución que aporta la simulación a la correcta definición del proceso las condiciones de operación y estrategias de optimización es vital. En particular, es de gran relevancia en el escalado del proceso para una transición hacia la industrialización de estos modelos.
- El desarrollo de software avanzado específico para procesos de ingeniería química facilita el desarrollo de modelizaciones con una precisión elevada, que ofrecen una representación de los resultados experimentales correcta, lo que permite establecer estimaciones tecno-económicas fundamentales para un correcto diseño de la planta.
- La literatura revisada y seleccionada en este capítulo ofrece una visión de las aplicaciones de la simulación de procesos en aspectos tecnológicos, económicos y energéticos, entre otros. Existen publicaciones de calidad dedicadas a trabajos sobre la simulación de procesos de bio-refinería que abordan diferentes aspectos del análisis tecnológico, y se observa una tendencia creciente en el número de trabajos enfocados a esta disciplina. Esta tendencia es coherente con un creciente interés por el desarrollo tecnológico de la bio-refinería a nivel mundial.

5.2.3. Capítulo 3. Simulación de procesos de valorización de residuos lignocelulósicos locales.

- Las tres materias primas lignocelulósicas residuales evaluadas para su potencial valorización y conversión en productos de interés han sido procesadas en el laboratorio y los datos experimentales obtenidos han sido satisfactoriamente alimentados a una simulación del proceso global de fraccionamiento de la biomasa en celulosa, hemicelulosas y lignina. Los parámetros de la simulación (diseño de componentes, modelo termodinámico, definición de módulos de reacción y condiciones de operación) han permitido una representación fidedigna de las condiciones reales del procesamiento de la biomasa en el laboratorio, mediante el método organosolv y el alcalino.
- Las tres materias primas utilizadas, cáscaras de frutos secos (almendra, avellana y nuez) han ofrecido resultados similares en cuanto a su capacidad de deslignificación mediante ambos tratamientos, lo que refuerza la posibilidad de plantear un proceso de biorefinería integral alimentado indistintamente por las

tres materias primas, facilitando el suministro de forma continua en el tiempo y evitando la estacionalidad de este tipo de recurso.

- En cuanto al proceso utilizado, se ha observado una diferencia significativa en la pureza y peso molecular de las muestras de lignina obtenidas mediante el sistema organosolv y el alcalino, generando el primer proceso muestras de mayor pureza y menor peso molecular promedio en masa y polidispersidad, resultando, por tanto, un sistema de procesamiento muy interesante para obtener muestras de lignina que puedan ser posteriormente convertidas en productos químicos de alto valor añadido, como se ha realizado en trabajos previos del grupo BioRP trabajando con otras materias primas.
- La influencia de la materia prima utilizada no ha sido en absoluto relevante en cuanto a las características de las muestras de lignina analizadas (en términos de pureza, peso molecular y polidispersidad). Esto refuerza la posibilidad de trabajar en un sistema integral basado en el uso de cualquiera de las tres materias primas en diferentes proporciones también cuando la corriente prioritaria a valorizar fuese la lignina.

5.2.4. Capítulo 4. Simulación de procesos termoquímicos para la conversión de biomasa lignocelulósica en energía.

- El estudio por simulación ha permitido analizar la influencia de la composición de la biomasa inicial utilizada en el proceso de pirólisis y de la temperatura de operación, en los caudales másicos obtenidos y composición de los productos generados (bio-carbón, bio-aceite y piro-gas).
- La temperatura es la variable con mayor influencia en el caudal másico generado para cada producto y, a mayor temperatura mayor es el caudal obtenido de piro-gas en el proceso termoquímico.
- En cuanto al estudio específico del potencial energético de la corriente gaseosa, los resultados obtenidos en términos de rendimiento (caudal másico) y poder calorífico superior (HHV) fueron considerados adecuados para el aprovechamiento energético del piro-gas para la generación simultánea de energía térmica y electricidad en una central combinada de tipo micro CHP, siendo las materias primas de tipo "hueso" (aceituna y melocotón) las que presentaron los mejores resultados.

5.3. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

Para continuar con el trabajo de investigación realizado en el marco de esta tesis doctoral, se proponen varias líneas futuras que permitan dar continuidad y ampliar el estudio realizado. Son las siguientes:

- Realizar una evaluación de análisis de ciclo de vida (ACV) de los procesos de bio-refinería descritos en el Capítulo III. En el trabajo presentado en dicho capítulo, se definen los diagramas de flujo del procesado de residuos agroforestales locales (cáscaras de frutos secos) a través de la simulación con Aspen Plus. El ajuste de las corrientes mediante diseño de especificaciones ha permitido un diseño óptimo en cuanto a la minimización de la generación de efluentes y el reciclaje de reactivos y disolventes en el proceso. Por ello, se dispone de una base sólida con datos específicos para poder completar el estudio con un enfoque ACV.
- Realizar una evaluación económica de los procesos de bio-refinería descritos en el Capítulo III, con el fin de ofrecer una información estimativa del coste asociado a los mismos. Este trabajo se podría realizar de forma relativamente sencilla a partir de los diagramas de flujo optimizados ya definidos. Aunque los resultados en términos económicos suelen tener un error importante, siempre es una información orientativa complementaria interesante.
- Analizar la influencia de otras variables de operación no evaluadas en el proceso de pirolisis de biomasa residual presentado en el Capítulo IV. En el mismo, se estudia la influencia de la composición de la biomasa lignocelulósica utilizada y de la temperatura de operación sobre los rendimientos y composición de los productos obtenidos (bio-carbón, bio-aceite y piro-gas). El estudio de la influencia de otros parámetros, tales como la velocidad de calentamiento o el tamaño de partícula podrían aportar información relevante para el diseño del proceso termoquímico.
- Estudiar el escalado del proceso de pirolisis de planta piloto a planta industrial. Este estudio arrojaría información muy relevante ya que existen muy pocos datos de pirolización de biomasa a nivel industrial. El grupo de investigación en Catania (Italia) con el que se ha desarrollado el Capítulo IV, dispone de acceso a datos de una planta industrial situada en esa localidad, lo que permitiría realizar la simulación a dicha escala.

5.4. PUBLICACIONES REALIZADAS Y PARTICIPACION EN CONGRESOS

En este apartado se incluyen las publicaciones realizadas durante el tiempo de desarrollo de esta tesis doctoral, así como las participaciones en congresos especializados para la difusión de los resultados obtenidos.

Autores	Nezly Martelo , Antonio Gagliano, Alberto Fichera, Rosario Volpe, Mirari Antxustegi, Rodrigo Llano-Ponte, María González Alriols.
Título	Modelling and simulation of a residual lignocellulosic biomass pyrolysis pilot plant.
Revista	Computer Aided Chemical Engineering
Volumen	51
Páginas	547-552
Año	2022
Editorial	ELSEVIER B.V.
doi	https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95879-0.50092-8

Autores	Nezly Martelo , Mirari Antxustegi, Eriz Corro, Marya Baloch, Rosaria Volpe, Antonio Gagliano, Alberto Fichera, María González Alriols.
Título	Residual lignocellulosic biomass for energetic uses and environmental remediation.
Revista	Energy Storage and Saving
Volumen	1, Issue 3
Páginas	129-135
Año	2022
Editorial	ELSEVIER B.V.
doi	https://doi.org/10.1016/j.enss.2022.04.004

Autores	Rosaria Volpe, María González Alriols, Nezly Martelo , Alberto Fichera
Título	Optimal design and operation of distributed electrical generation for Italian positive energy districts with biomass district heating.
Revista	Energy Conversion and Management
Volumen	267
Páginas	115937
Año	2022
Editorial	ELSEVIER B.V.
doi	https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115937

Autores	Nezly Martelo , Antonio Gagliano, Alberto Fichera, Rosario Volpe, Mirari Antxustegi, Rodrigo Llano-Ponte, María González Alriols.
Título	Modelling and simulation of a residual lignocellulosic biomass pyrolysis pilot plant.
Congreso	32 nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering, ESCAPE
Fecha y lugar	Junio 12-15 2022, Toulouse, Francia
Entidad organizadora	Universidad de Toulouse

5.5. LISTADO DE TABLAS

TABLAS	Pág
Tabla 1.1. Tipos de biomasa para fines energéticos. Basado en la referencia [I.6].	5
Tabla 1.2. Biocombustibles y sus aplicaciones. Basado en la referencia [I.34].	14
Tabla 1.3. Listado de Productos químicos de máximo potencial industrial [I.36].	17
Tabla 2.1. Comparación entre simuladores modulares secuenciales y basados en ecuaciones.	31
Tabla 2.2. Modelos termodinámicos basados en ecuaciones de estado.	32
Tabla 2.3. Modelos termodinámicos basados en coeficientes de actividad.	33
Tabla 2.4. Comparación entre los modelos basados en ecuaciones de estado y los modelos de estimación de coeficientes de actividad.	34
Tabla 3.1. Principales países productores de Almendras. Adaptado de la referencia [III.2]	51
Tabla 3.2. Principales países productores de Nueces. Adaptado de la referencia [III.3]	51
Tabla 3.3. Principales países productores de Avellanas. Adaptado de la referencia [III.4]	52
Tabla 3.4. Composición química de las materias primas lignocelulósicas utilizadas: cáscaras de almendra (CAL), nuez (CNU) y avellana (CAV).	53
Tabla 3.5. Composición y peso molecular de las muestras de lignina obtenidas por precipitación en los procesos organosolv (ORG) y alcalino (ALC).	57
Tabla 3.6. Bloques y condiciones de operación definidos en la simulación de los procesos organosolv y alcalino.	61
Tabla 3.7. Rendimientos de reacción para cáscaras de almendra (CAL), correspondientes a las reacciones de autohidrólisis, organosolv y proceso alcalino.	62
Tabla 3.8. Rendimientos de reacción para cáscaras de nuez (CNU), correspondientes a las reacciones de autohidrólisis, organosolv y proceso alcalino	63
Tabla 3.9. Rendimientos de reacción para cáscaras de avellana (CAV), correspondientes a las reacciones de autohidrólisis, organosolv y proceso alcalino.	63
Tabla 3.10. Rendimientos de reacción de la etapa de precipitación (CAL).	64
Tabla 3.11. Rendimientos de reacción de la etapa de precipitación (CNU).	64
Tabla 3.12. Rendimientos de reacción de la etapa de precipitación (CAV).	65
Tabla 3.13. Diseños de especificaciones incluidos en el modelo organosolv.	67
Tabla 3.14. Diseños de especificaciones incluidos en el modelo alcalino.	68
Tabla 3.15. Balances de materia correspondientes a los procesos organosolv (ORG) y alcalino (ALC).	69
Tabla 3.16. Consumos energéticos de los equipos.	70
Tabla 3.17. Distribución de consumos energéticos por equipos (kW).	71
Tabla 4.1. Parámetros operativos y rendimientos de producto de los procesos de pirolisis.	78
Tabla 4.2. Características y parámetros operativos de la planta piloto de pirolisis.	83
Tabla 4.3. Composición química, (en peso, porcentaje en base seca), análisis proximal, elemental y poder calorífico de los tipos de biomasa analizados.	88
Tabla 4.4. Definición de componentes no convencionales en la simulación.	90

Capítulo V. Conclusiones generales, futuras líneas de investigación y publicaciones realizadas.

Tabla 4.5. Rendimiento de productos de pirolisis: bio-carbón, bio-aceite y piro-gas, a temperaturas entre 500 y 900°C.	95
Tabla 4.6. Interpolaciones analíticas de los rendimientos de productos obtenidos.	95
Tabla 4.7. Caudal masico, volumétrico, poder calorífico superior (HHV) y potencia mecánica disponible para las fracciones de piro-gas obtenidas.	96
Tabla 4.8. Carga, eficiencias (térmica y eléctrica) y potencia final (térmica y eléctrica) de las fracciones de piro-gas obtenidas.	96

5.6. LISTADO DE FIGURAS

Figura	Pag
	.
Figura 1.1. Clasificación general de la biomasa. Adaptado de la referencia [I.4]	4
Figura 1.2. Clasificación de la biomasa según su origen. Adaptada de la referencia [I.5]	4
Figura 1.3. Estructuras químicas de las principales unidades constituyentes de las ligninas. Izquierda: guaiacilo; centro: siringilo; derecha: p-hidroxifenilpropano.	7
Figura 1.4. Diseños de bio-refinería. Adaptada de la referencia. [I.27]	10
Figura 1.5. Esquema de una bio-refinería integrada de tercera generación. Adaptada de la referencia [I.28].	11
Figura 1.6. Posibles productos que se pueden desarrollar en una bio-refinería de materia lignocelulósica. Adaptada de la referencia [I.29]	12
Figura 1.7. Esquema de los diferentes productos que se podrían obtener en una bio-refinería de cultivo integral. Adaptada de la referencia [I.30].	12
Figura 1.8. Esquema de posibles productos que se pueden obtener en una bio-refinería verde. Adaptada de la referencia [I.35].	16
Figura 2.1. Esquema del Diseño de un Proceso Químico	25
Figura 2.2. Esquema de la simulación de un proceso químico	26
Figura 2.3. Descomposición de un diagrama de flujo.	29
Figura 2.4. Esquema de selección de modelos termodinámicos.	34
Figura 3.1. Esquema de los procesos de deslignificación utilizados.	55
Figura 3.2. Diagrama de flujo del proceso organosolv.	59
Figura 3.3. Diagrama de flujo del proceso alcalino.	60
Figura 4.1. Tecnologías fundamentales de conversión termoquímica de la biomasa.	77
Figura 4.2. Imagen general de la planta piloto de pirolisis.	83
Figura 4.3. Esquema de la planta piloto de pirolisis.	84
Figura 4.4. Tolva y cóclea.	85
Figura 4.5. Reactor de pirolisis.	85
Figura 4.6. Sección precalentada del reactor de pirolisis.	86
Figura 4.7. Intercambiador de calor.	86
Figura 4.8. Sección de limpieza del gas.	87
Figura 4.9a. Intercambiador de calor.	87
Figura 4.9b. Intercambiador de calor.	87
Figura 4.10. Filtro de arena.	87
Figura 4.11. Diagrama de flujo del proceso de pirolisis.	92
Figura 4.12. Esquema de la planta CHP. Basado en [IV.27].	93

