



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Simulación del proceso de obtención de bioetanol celulósico
como combustible alternativo en Unidades de la Armada*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Pedro Liarte Cabrera

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Víctor Alfonsín Pérez
Leticia Pérez Rial

CURSO ACADÉMICO: 2021-2022

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Simulación del proceso de obtención de bioetanol celulósico
como combustible alternativo en Unidades de la Armada*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Grado se presenta la simulación de una planta completa para la obtención de bioetanol de tercera generación. La obtención del bioetanol se realizará a partir de residuo algal procedente de un proceso industrial de extracción de la carragenina de diferentes variedades de algas. Para ello se ha utilizado el software de libre distribución para procesos químicos industriales DWSIM. Para realizar la simulación se ha analizado el contenido celulósico del residuo algal para así tomarlo como punto de partida, para posteriormente comparar con los resultados obtenidos en anteriores Trabajos Fin de Grado y así verificar la simulación. Con el fin de analizar la influencia del pretratamiento en la obtención de bioetanol, se ha realizado el proceso con y sin pretratamiento químico, y además se han estudiado dos tipos de hidrólisis: ácida y enzimática. Asimismo, con la intención de optimizar el proceso, se estudia la variación del rendimiento del proceso en los distintos modos de operación variando la relación de mL de corriente ácida o enzimática a utilizar por g de muestra de residuo algal a tratar. Finalmente, se analizan los resultados de la simulación y se comparan con los obtenidos de manera experimental, con el fin de validar dicha simulación.

PALABRAS CLAVE

Bioetanol, macroalgas, energía renovable, simulación, transición ecológica.

AGRADECIMIENTOS

Este Trabajo de Fin de Grado es el colofón a un periodo de cinco años, durante los que no han faltado momentos de desánimo o duda, por suerte jamás estuve solo. En primer lugar, quisiera agradecer a mi familia haberme inculcado la importancia del esfuerzo y el sacrificio para alcanzar las metas, así como su cariño incommensurable para llenarme de fortaleza a la hora de afrontar los retos que se pusieran por la proa. A mi madre agradecerle su inconformismo para buscar que siempre diese lo mejor de mí, a mi padre agradecerle su comprensión y su optimismo, y a mi hermana Rocío por creer en mi capacidad cuando más lo necesitaba. De manera especial, me acuerdo de mis abuelos, en concreto de mi abuelo Pedro con el que tantas horas de alegría compartí, gracias por vuestro ejemplo y por enseñarme la importancia de la constancia y el significado de la responsabilidad.

Gracias a mis compañeros de promoción por ser lo mejor que me llevo de esta singladura de 5 años, por la manera en la que afrontamos las dificultades juntos y por hacer los buenos momentos inolvidables.

Gracias a María por su paciencia y su cariño, y a mis amigos por hacerme estar de buen humor incluso cuando no tenía muchas razones.

Por último, agradecer a mis tutores, la Sra. Maceiras Castro, el Sr. Alfonsín Pérez y la Sra. Pérez Rial por su dedicación y por emplear su valioso tiempo en guiarme y ayudarme durante la realización de este trabajo.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de figuras	3
Índice de tablas	5
Índice de ecuaciones	6
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Motivación del trabajo	7
1.2 Objetivos	10
2 Estado del arte	11
2.1 Problemática energética actual	11
2.1.1 Fuentes de energía no renovables	12
2.1.2 Fuentes de energía renovables	12
2.1.3 Contraposición entre combustibles fósiles y alternativos	14
2.1.4 La Normativa IMO 2020	15
2.2 Postura de la Armada	15
2.3 El bioetanol	17
2.3.1 Características	17
2.3.2 Proceso de obtención de bioetanol	18
2.3.3 Tipos de bioetanol	23
2.3.4 Usos del bioetanol	25
2.3.5 Situación de mercado del bioetanol	26
2.3.6 Coste del bioetanol	29
2.3.7 Apoyo al desarrollo e investigación de combustibles alternativos	29
2.3.8 Ventajas e inconvenientes del bioetanol	30
2.3.9 Uso de los biocarburantes en propulsión marina	30
3 Desarrollo del TFG	33
3.1 Análisis de la materia prima	33
3.1.1 Determinación de la lignina klason	34
3.1.2 Determinación de la holocelulosa	36
3.1.3 Determinación de la celulosa	37
3.1.4 Determinación de la hemicelulosa	38
3.2 Desarrollo del modelo	39
3.2.1 Software DWSIM	39
3.2.2 Simulación pretratamiento	39

3.2.3 Simulación hidrólisis	40
3.2.4 Simulación fermentación	42
3.2.5 Simulación destilación.....	44
4 Resultados	47
4.1 Antecedentes	47
4.2 Modelización.....	47
4.2.1 Modo pretratamiento químico	50
4.3 Resultados de la simulación	52
4.3.1 Sin pretratamiento.....	52
4.3.2 Con pretratamiento	53
4.4 Optimización de resultados.....	54
5 Conclusiones y líneas futuras	57
5.1 Conclusiones	57
5.2 Líneas futuras	57
5.2.1 Variables de simulación.....	57
5.2.2 Viabilidad de su uso en la Armada	58
6 Bibliografía.....	59
Anexo I: Nociones básicas de DWSIM.....	63
Anexo 2: Resultados globales	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Fuentes de energía renovables y sostenibles [2].....	7
Figura 1-2 Sistema azipodal JCI [4].....	8
Figura 2-1 Gráfica comparativa porcentual de fuentes de energía a la producción total de energía [7].....	12
Figura 2-2 Instalación solar fotovoltaica [9]	13
Figura 2-3 Gráfica consumo de petróleo en función del sector [7].....	14
Figura 2-4 Gráfica de comparación de combustibles en función de toneladas combustible utilizado [7].....	15
Figura 2-5 Portada del ETID 2020 [11]	16
Figura 2-6 Morfología de la pared de una célula vegetal [15]	18
Figura 2-7 Proceso de pretratamiento de biomasa celulósica [16].....	19
Figura 2-8 Proceso química de hidrólisis de la celulosa [23].....	20
Figura 2-9 Mecanismo de funcionamiento de técnica de ultrasonidos [24].....	21
Figura 2-10 Ruta de fermentación de la glucosa [29, 30]	22
Figura 2-11 Diagrama comparativo entre los procesos de obtención de bioetanol de primera y segunda generación [37]	24
Figura 2-12 Surtidor de bioetanol E85 [45]	26
Figura 2-13 Producción mundial de bioetanol en el mundo en 2019 [1]	26
Figura 2-14 Uso de los biocombustibles expresado en el equivalente de tonelada de petróleo por año en Europa [46].....	27
Figura 2-15 Digrama de proporciones de uso de los distintos tipos de biocombustibles en Europa [46].....	27
Figura 2-16 Logotipo de la asociación del bioetanol en España [49]	29
Figura 2-17 Respuestas encuesta MAN B&W Diesel.....	30
Figura 3-1 Método de determinación de la Lignina	34
Figura 3-2 Agitación de la mezcla a 615 rpm	34
Figura 3-3 Montaje de manta calefactora y refrigerante utilizado en el proceso de medición de lignina.....	35
Figura 3-4 Filtros introducidos en la estufa a 105 °C	35
Figura 3-5 Determinación de la holocelulosa.....	36
Figura 3-6 Mezcla al baño maría.....	36
Figura 3-7 Estación de filtrado para la separación de sólidos en la obtención de holocelulosa.....	37
Figura 3-8 Determinación de la celulosa.....	37
Figura 3-9 Detalle del montaje y proceso de filtrado	38
Figura 3-10 Proceso de hidrólisis simulado	41
Figura 3-11 Selección de componentes de la reacción.....	41

Figura 3-12 Establecimiento de la reacción	42
Figura 3-13 Proceso de fermentación simulado	43
Figura 3-14 Establecimiento de la reacción de simplificación de la xilosa	43
Figura 3-15 Proceso de extracción de CO ₂	44
Figura 3-16 Separación del etanol y el agua del resto de componentes	44
Figura 3-17 Selección de una columna de destilación azeotrópica de 44 ciclos en ChemSep	45
Figura 3-18 Selección de modo de operación de destilación	45
Figura 3-19 Selección de las propiedades termodinámicas en ChemSep	46
Figura 3-20 Selección de la fracción molar de las salidas de la columna azeotrópica.....	46
Figura 4-1 Proceso simple de obtención de bioetanol.....	49
Figura 4-2 Simulación del proceso de obtención de bioetanol incluyendo pretratamiento	51
Figura 4-3 Variación de la salida de bioetanol en función del ratio ácido/residuo algal	54
Figura 4-4 Variación de la salida de bioetanol en función de la relación mL de NaOH al 1% por g de materia a tratar.....	55
Figura A1-0-1 Pantalla principal del DWSIM	63
Figura 0-2 Pantalla de comienzo en DWSIM para la creación de una nueva simulación.....	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Características químicas del bioetanol [14]	17
Tabla 2-2 Características físicas del bioetanol [14]	18
Tabla 2-3 Características termoquímicas del bioetanol [14]	18
Tabla 2-4 Producción en millones de litros de bioetanol en los países de la Unión Europea [47] ..	28
Tabla 2-5 Porcentaje de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero según de la procedencia del etanol en función del cambio de suelo [48]	28
Tabla 2-6 Evaluación cualitativa de la compatibilidad técnica de los biocombustibles en los motores marinos [51]	32
Tabla 4-1 Resultados de la determinación de la composición química del residuo algal	48
Tabla 4-2 Resultados de la simulación del proceso simple de obtención de bioetanol con hidrólisis ácida.....	52
Tabla 4-3 Rendimiento bioetanol, fermentación y volumen obtenido [30].....	52
Tabla 4-4 Resultados de la simulación del proceso simple de obtención de bioetanol con hidrólisis enzimática	53
Tabla 4-5 Resultados de la simulación del proceso de obtención bioetanol de hidrólisis ácida con pretratamiento	53
Tabla 4-6 Resultados de la simulación del proceso de obtención bioetanol de hidrólisis enzimática con pretratamiento.....	54
Tabla 4-7 Resultados simulación proceso de obtención de bioetanol a partir de bagazo de caña ...	54
Tabla A2-1 Resultados del proceso simple con hidrólisis ácida	65
Tabla A2-2 Resultados del proceso simple con hidrólisis enzimática	66
Tabla A2-3 Resultados del proceso con pretratamiento químico e hidrólisis ácida	66
Tabla A2-4 Resultados del proceso con pretratamiento químico e hidrólisis enzimática.....	66

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1 17

Ecuación 3-1 35

Ecuación 3-2 37

Ecuación 3-3 38

Ecuación 3-4 39

Ecuación 3-5 42

Ecuación 3-6 42

Ecuación 3-7 43

Ecuación 3-8 43

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Motivación del trabajo

La explotación de fuentes de energía no renovables, la emisión de gases de efecto invernadero y la palpable acción del cambio climático ha llevado a fijar como uno de los grandes objetivos políticos de este siglo XXI el desarrollo de una sociedad sostenible. Los principales esfuerzos para lograr dicho objetivo se dirigen hacia la sustitución de las fuentes de energía de origen fósil para fomentar el desarrollo de aquellas que se denominan renovables, la práctica del reciclaje y la reducción de emisiones a la atmósfera, como se puede ver representado en la Figura 1-1 [1].



Figura 1-1 Fuentes de energía renovables y sostenibles [2]

Según la UNCTAD (Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Transporte), el comercio por vía marítima comprende el 90% del total a nivel mundial. Este dato traducido a millas navegadas y emisiones procedentes de la combustión de plantas de propulsión convencionales hace que sea necesario

plantearse cómo afectaría la utilización de un biocombustible como puede ser el bioetanol de manera más frecuente en los buques [3].

La incipiente evolución en la mentalidad y en la legislación de emisiones ha llevado a la aparición de coches híbridos e incluso completamente eléctricos, así como la transición hacia sistemas alternativos de propulsión en buques como son los motores diésel-eléctricos o el uso de pods.

El bioetanol es un combustible alternativo que es capaz de proveer energía a partir de restos vegetales, siendo la forma más común de encontrarlo mezclado en proporción con un combustible convencional como la gasolina, siendo las proporciones más usadas E10 (10% de etanol y 90% de gasolina) y E85 (85% de etanol y un 15% de gasolina). Actualmente, su uso está extendido internacionalmente, aunque en ciertos países más que en otros, no siendo España uno de ellos.

La eficiencia del uso de bioetanol en las máquinas convencionales de buques ya ha sido probada, al igual que es una realidad la reducción de emisiones de gases invernadero derivadas. El uso exponencial de este combustible llevaría a marcar una clara diferencia, también en los buques de guerra mediante su implementación.

Es este desarrollo en todos los ámbitos lo que hace plausible plantear la incógnita de cómo va a afectar a la Armada la implementación de las energías verdes, de si se adecuan a las necesidades tácticas y particularidades de las diferentes unidades de la Armada y qué papel tendría el bioetanol celulósico en este proceso. Ya se han implementado algunas de ellas en buques de acción marítima e incluso en el LHD Juan Carlos I, que dispone de propulsión azipodal como puede observarse en la Figura 1-2.



Figura 1-2 Sistema azipodal JCI [4]

La línea de investigación sobre la producción de bioetanol y el estudio de dicho proceso está siendo investigada desde hace años. Sin embargo, su aplicación a barcos, y en concreto en unidades de la Armada, no ha sido valorada de manera exhaustiva hasta la fecha.

En este contexto, las líneas principales de investigación y estudio del presente Trabajo Fin de Grado abordarán la modelización del proceso de obtención de bioetanol celulósico a partir de residuo algal. Se ahondará en cuestiones relacionadas con las etapas de pretratamiento e hidrólisis, así como la influencia de diferentes variables del proceso.

1.2 Objetivos

El principal objetivo del trabajo es llevar a cabo la simulación del proceso de obtención de bioetanol y validarlo a partir de datos experimentales. Para seguir la línea de estudio primaria se establecen los siguientes objetivos secundarios:

- I. Estudio de la problemática medioambiental actual.
- II. Análisis de las técnicas del proceso de producción de bioetanol.
- III. Experimentación simulada y análisis de las diferentes etapas del proceso obtención de bioetanol.
- IV. Comparación de resultados obtenidos a partir de la simulación y resultados experimentales previos.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Problemática energética actual

Desde inicios de siglo, la comunidad científica viene alertando de los múltiples efectos nocivos derivados de la acción humana. Las formas convencionales de producción, comercio y transporte son un foco masivo de emisiones perjudiciales para la atmósfera que conllevan una palpable repercusión como se puede observar en el cambio climático. Los datos eran ya concluyentes a finales del siglo pasado, pues de acuerdo con el IPCC (Panel Internacional sobre Cambio Climático) la temperatura de la superficie terrestre había aumentado hasta 0,6 °C durante el último siglo [5].

La libre emisión de gases procedentes de la combustión a la atmósfera, como es el caso, por ejemplo, del CO₂, conlleva un aumento de su concentración produciendo que absorba parte de la radiación de onda larga (generalmente absorbida por la atmósfera) y se remitan de nuevo a la Tierra, posibilitando su llegada a la superficie terrestre y conllevando un significativo incremento de la temperatura. Este aumento de temperatura desemboca en diversos efectos secundarios como son la extinción de especies, el aumento del nivel del mar o la destrucción de ecosistemas.

Actualmente, la postura de las diferentes Naciones para combatir el cambio climático y fomentar un desarrollo comercial, social e industrial sostenible se ve plasmada en el plan conocido como “Agenda 2030”. Está constituida por 17 objetivos y 169 metas recogidos en el documento redactado por las Naciones Unidas “Transformando Nuestro Mundo: la Agenda para el Desarrollo Sostenible 2030” del año 2015 [6].

En lo que al medio ambiente se refiere, se han de destacar los objetivos relacionados con el desarrollo de un sistema sostenible en el marco energético global:

1. Reducir las emisiones para mejorar la calidad del aire.
2. Conseguir el acceso universal a fuentes de energía renovables.
3. Alcanzar los objetivos para el cambio climático del Acuerdo de París 2040 [3].

Es así como se consolida la transición energética como un pilar fundamental de cara a la consecución de la sostenibilidad. La sustitución de formas de energía fomentando la energía verde para su utilización global de manera natural es la gran vía de desarrollo de este ámbito.

Como se puede observar en la Figura 2-1 elaborada y actualizada por la AIE (la Agencia Internacional de la Energía) la transición energética es ya una realidad.

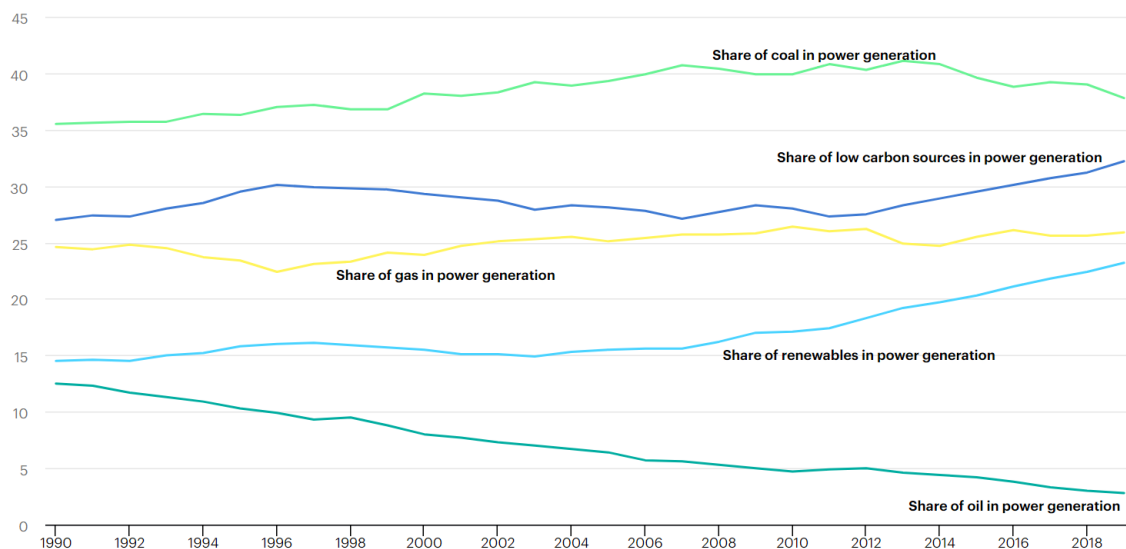


Figura 2-1 Gráfica comparativa porcentual de fuentes de energía a la producción total de energía [7]

Como es posible apreciar en la figura, la tendencia al alza de formas de energía más verdes como son las energías renovables o aquellas con baja proporción de carbón no esconde que estas formas de energía siguen siendo con mucha diferencia minoritarias en relación a las referentes al carbón o al gas.

De esta manera se puede claramente diferenciar en lo que nos incumbe entre fuentes de energía no renovables y fuentes de energía renovables. Y ahondando en lo que a la producción de energía se refiere a través de la combustión distinguimos entre combustibles fósiles y alternativos.

2.1.1 Fuentes de energía no renovables

Se denominan fuentes de energía no renovables a aquellas cuyos recursos son limitados, de manera que su uso intensivo puede llevar al agotamiento en la naturaleza tras su completa explotación. Estas fuentes de energía convencionales están ligadas a un modelo de sociedad clásico y a un foco deliberado de emisiones de gases de efecto invernadero. Las principales fuentes de energía no renovables son los combustibles fósiles y la energía nuclear.

Los combustibles fósiles son compuestos orgánicos naturales que permiten la producción energía mediante la combustión de los mismos. Los más característicos son el carbón, el gas natural y el petróleo.

De la misma manera, en relación a la producción de energía nuclear cabe destacar las distintas maneras de producción de energía mediante la deliberada producción de reacciones nucleares, ya sea a través de la fisión mediante la división en núcleos más ligeros, o de la fusión para conseguir formar un núcleo de carácter más pesado. Esta clase de reacciones producen una liberación de energía de gran calibre, siendo la fisión la de mayor relevancia en la producción de energía [1].

2.1.2 Fuentes de energía renovables

La problemática que supone el uso intensivo de fuentes de energía fósil, tanto en términos de emisiones como por su carácter limitado, hace que desde comienzos de siglo se estén fomentando y desarrollando las fuentes de energía renovables [1, 8].

El viento, el sol o la biomasa son en sí fuentes de energía de origen natural. Estas se caracterizan por ser inagotables, verdes y completamente sostenibles, permitiendo así la reducción de emisión de gases invernadero. Existen numerosas alternativas dentro de las fuentes de energía renovables, como pueden ser:

- I. **La energía eólica**, consiste en aprovechar la fuerza del viento. Está muy desarrollada y extendida mediante el uso de generadores eólicos que permiten producir energía mediante el

giro de sus aspas a partir del movimiento de grandes masas de aire. Estos se encuentran tanto en tierra como en el mar.

II. **La energía solar**, aquella que usa como fuente la radiación solar. Al igual que la eólica es bien conocida y su eficiencia está ampliamente reconocida. Se puede distinguir entre energía solar térmica y energía solar fotovoltaica. La fotovoltaica es aquella que se obtiene mediante placas solares fotovoltaicas, como las que se pueden observar en la Figura 2-2, que consiguen la transformación de la radiación solar en energía eléctrica. En cambio, la energía solar térmica es aquella cuyo principal mecanismo de funcionamiento es la transformación de la energía solar en térmica mediante su acumulación en medios capaces de acumular, portar y transferir calor.



Figura 2-2 Instalación solar fotovoltaica [9]

III. **La energía geotérmica** es aquella basada en el aprovechamiento del calor almacenado bajo la superficie terrestre producido por las reacciones químicas que tienen lugar en el núcleo.

IV. **La energía hidroeléctrica** se caracteriza por transformar la energía cinética fluvial o potencial en energía eléctrica mediante el uso de turbinas y generadores.

V. **La energía mareomotriz**, tal como indica su nombre, es capaz de usar el océano como fuente de energía ya sea a través de la energía cinética de las olas o incluso mediante el aprovechamiento de las mareas.

VI. **La energía del hidrógeno**. El hidrógeno puede ser obtenido por descomposición del agua mediante diferentes energías renovables convirtiéndose en un vector energético (transportador de energía) y en un combustible limpio que puede ser utilizado en pilas de combustible.

VII. **La energía derivada de la biomasa** es aquella que se almacena en la biosfera. En los ecosistemas que rodean la Tierra, todos sus seres vivos tanto animales como vegetales son grandes fuentes de energía. Desde un punto de vista industrial, la biomasa de carácter vegetal está cobrando de nuevo importancia como una fuente de producción de combustibles alternativos sólidos, líquidos o gaseosos. Es en esta forma de energía donde se encuadra el bioetanol, un combustible biomásico líquido de carácter vegetal.

2.1.3 Contraposición entre combustibles fósiles y alternativos

Los combustibles fósiles, como se mencionó anteriormente, son aquellos de uso convencional que presentan elevadas emisiones de gases de efecto invernadero [1, 8]. Se distinguen tres tipos:

- I. **El carbón**, roca sedimentaria de color negro y gran riqueza en carbono. Es capaz de suministrar hasta el 25% de la energía primaria (térmica y eléctrica) a nivel global, así como de producir petróleo sintético.
- II. **El gas natural** es un conglomerado de gases obtenidos de yacimientos fósiles. Aunque su composición oscila en función del yacimiento de procedencia, entre 90% y el 95% de su composición es metano (CH_4). Es un combustible de uso doméstico que requiere de un proceso de licuefacción. Se caracteriza por tener gran poder calorífico.
- III. **El petróleo** es una compleja mezcla no homogénea de hidrocarburos oleosos que no son solubles en agua. Es de origen sedimentario, obtenido de la transformación de restos orgánicos por el calor y la presión. Desde la aparición del motor de combustión se convirtió en un elemento de vital importancia comercial, industrial y económica. Los hidrocarburos que se obtienen son principalmente naftenos y parafinas junto con otros componentes que, tras ser procesados en las refinerías mediante la destilación fraccionada, posibilitan la producción de gasoil, gasóleo y queroseno.

Según los datos de la AIE y, de acuerdo a los gráficos mostrados en la Figura 2-3 y en la Figura 2-4, el combustible que más energía ha suministrado durante las dos últimas décadas es el petróleo y la actividad que ha consumido más petróleo es el transporte, es decir, el petróleo en forma de gasolina, diesel o gasóleo que nutre los motores de combustión. Estas cifras ponen de manifiesto la necesidad de alcanzar los objetivos fijados por la Agenda 2030 que incluyen el desarrollo de vías alternativas a estos combustibles fósiles [6].

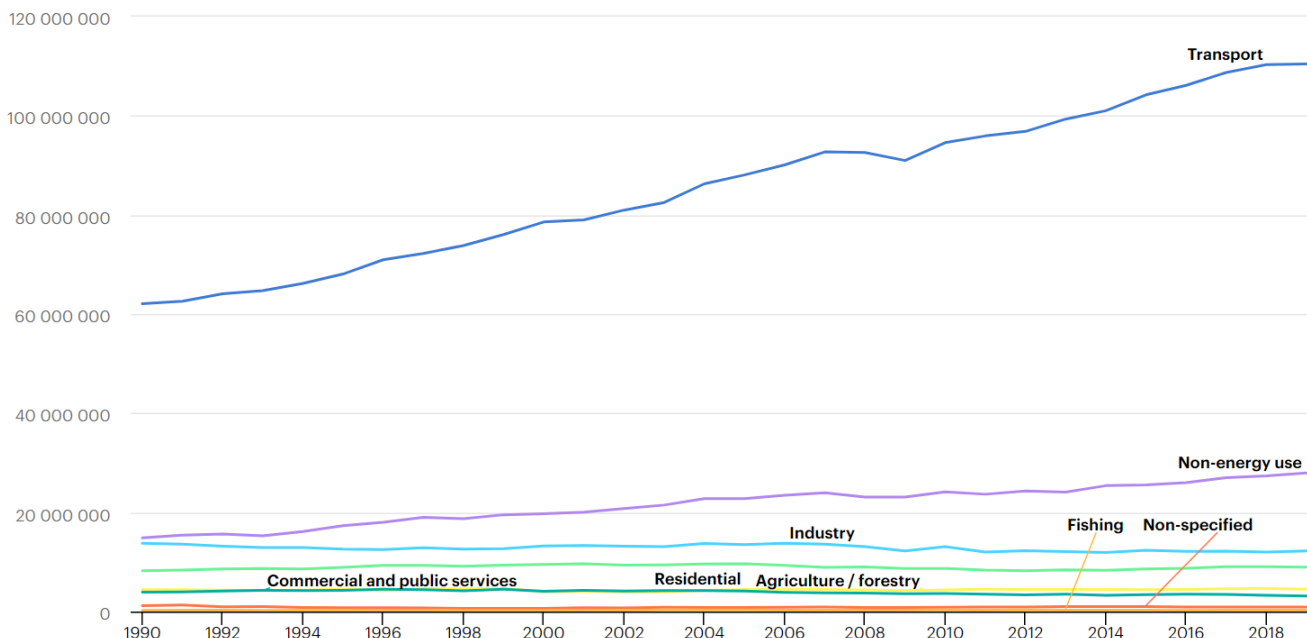


Figura 2-3 Gráfica consumo de petróleo en función del sector [7]

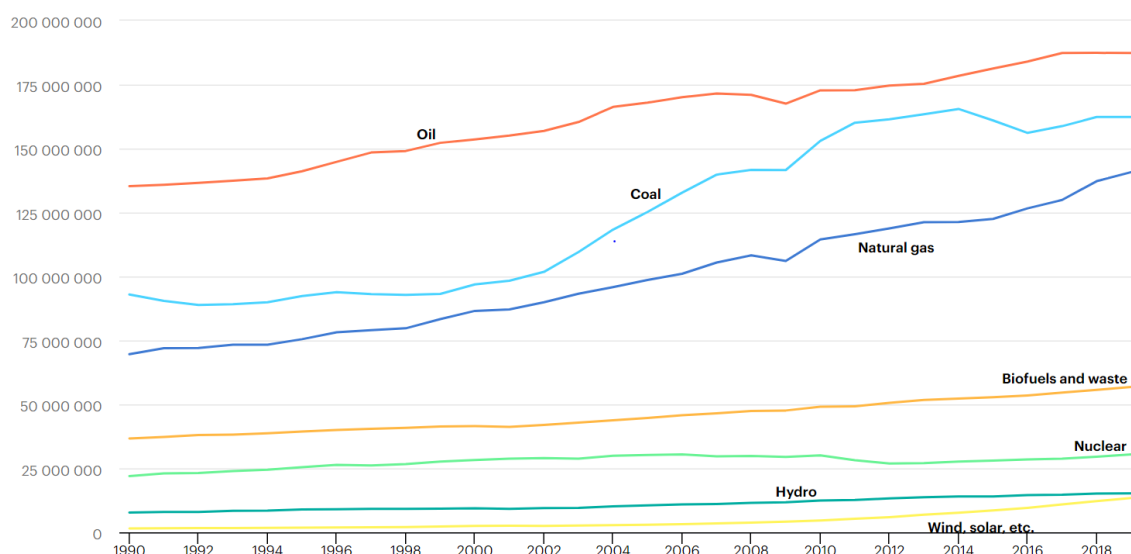


Figura 2-4 Gráfica de comparación de combustibles en función de toneladas combustible utilizado [7]

Los combustibles alternativos ya son una realidad, sin embargo, no se encuentran extendidos a nivel global ya que no ha existido aún una transición hacia el uso de los mismos, ni por parte de los gobiernos, en lo que a la legislación y alternativas se refiere, ni por parte del sector industrial en la accesibilidad a los recursos.

En la actualidad, los combustibles alternativos permiten reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, pues su origen vegetal nos indica que en la producción de los mismos ya se ha captado la misma cantidad de CO₂ que se emitiría a la atmósfera con su uso, de forma que el balance global es igual a cero. Los principales combustibles alternativos existentes en la actualidad son [1]:

- I. **El biodiesel** es un biocombustible líquido derivado de aceites vegetales o grasas animales.
- II. **El bioetanol**, es también uno de los combustibles alternativos más utilizados en la actualidad, foco de estudio de este trabajo y sobre el cual se ahondará posteriormente.

2.1.4 La Normativa IMO 2020

Con ánimo de reducir las emisiones de óxidos de azufre por parte de las plantas de propulsión de los buques, pues son uno de los principales focos causantes de la lluvia ácida, el 1 de enero de 2020 entró en vigor una nueva normativa de la IMO (International Maritime Organization). Anteriormente, la proporción permitida en las emisiones de SO_x era del 3,5%, sin embargo, a partir de la entrada en vigor de la nueva normativa esta se redujo hasta una proporción del 0,5% [10].

A pesar de que la IMO no aplica sus restricciones a los buques de guerra, los buques de la Armada deben continuar haciendo frente al desarrollo de nuevas formas de propulsión para seguir evolucionando con la sociedad, para combatir los efectos nocivos del cambio climático, perseguir un modelo de transición ecológica en la propulsión que nos permita llegar a alcanzar también los objetivos de sostenibilidad y servir de ejemplo a la sociedad actual.

Expuesta la problemática situación actual y las posibles soluciones en general, particularizaremos las mismas en el ámbito de la Armada y cuál será su postura en relación a ella.

2.2 Postura de la Armada

En el año 2020 fue promulgada la Estrategia de Tecnología e Innovación para la Defensa en España (ETID), cuya portada se puede apreciar en la Figura 2-5. En este documento se fijan cuáles serán las vías de acción para cumplir los objetivos tecnológicos de cara a hacer frente a las amenazas y las

exigencias medioambientales del futuro. Es decir, anticiparse a desafíos novedosos capacitando tecnológicamente a nuestras Fuerzas Armadas (FAS) [11].

La estrategia plasma que se deben llevar a cabo innovaciones tanto en tecnologías con cierto grado de madurez como en aquellas más vanguardistas.

Para facilitar y acotar el análisis realizado para la elaboración de la ETID, se diferenciaron tres ámbitos generales que marcarían la elección de los objetivos específicos: las capacidades militares, la tecnología y los agentes del ecosistema de la I+D+i de Defensa.

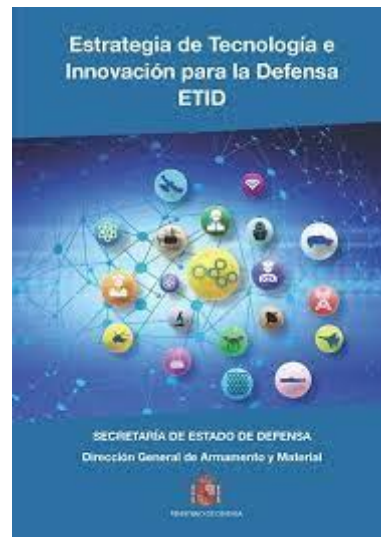


Figura 2-5 Portada del ETID 2020 [11]

El ámbito específico a resaltar es la sostenibilidad energética, mediante el cual el Ministerio de Defensa pretende luchar contra el cambio climático y cumplir los objetivos promulgados por la ONU minimizando el impacto de las operaciones militares. Los dos objetivos específicos que comprenden la vía de actuación de este ámbito son la generación de energía y la eficiencia energética en bases e infraestructuras aisladas, así como el desarrollo de nuevas formas de propulsión para plataformas tripuladas y no tripuladas.

En el documento en cuestión, en el Anexo A se exponen las líneas de interés I+D+i para la Defensa agrupadas en 11 áreas. La sexta área es la que concierne a las plataformas navales, siendo el punto 6.2.1 el que declara como línea de interés la investigación y el desarrollo de sistemas de propulsión de plataformas navales con el propósito de mejorar la eficiencia de los sistemas actuales y reducir la emisión de contaminantes. Para ello cree que el camino es investigar en el uso de biocombustibles, otros sistemas alternativos como son las plantas diésel-eléctricas o híbridas y mejorar la propulsión convencional.

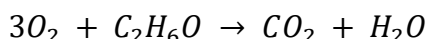
De la misma manera, de cara a afrontar la transición entre distintas plantas propulsoras se estudiará la creación de demostradores de estaciones de recarga de electricidad, hidrógeno u otros combustibles para evitar cuellos de botella durante el proceso de cambio. Además, en el ámbito naval destaca la valoración de la posible aplicación de la superconductividad para la propulsión de las plataformas tanto de superficie como submarinas.

Anteriormente, la Armada ha demostrado apostar por la transición ecológica de manera efectiva mediante la implementación de plantas de propulsión diésel-eléctricas en los buques de acción marítima (BAM) o apostando por un sistema AIP en la elección de la planta de propulsión de los nuevos submarinos de la clase S-80. A continuación, se estudiará la viabilidad de la implementación del bioetanol como combustible en las unidades de la Armada [12].

2.3 El bioetanol

Como anteriormente se expuso, la transición ecológica ha llevado a apostar por combustibles alternativos, siendo uno de ellos el bioetanol.

El también conocido como alcohol etílico o etanol de origen vegetal, cuya reacción se refleja en la Ecuación 2-1, ha sido ampliamente utilizado como combustible o como potenciador de la gasolina. Se considera que es un combustible ecológico elaborado a partir de restos vegetales ya que al quemarlo emite dióxido de carbono, que será absorbido por las plantas durante la fotosíntesis y producirá biomasa. Este proceso tendrá como resultado la emisión neta cero de CO₂ a la atmósfera [13].



Ecuación 2-1

La apuesta por este producto ha sido satisfactoria en gran manera para países que invirtieron en su desarrollo en la década de los 80. Claro ejemplo de ello son Brasil y Estados Unidos quienes han hecho posible el desarrollo comercial e industrial de este biocombustible. Sin embargo, el principal problema del uso del bioetanol en estos países es el origen de la materia vegetal, la cual proviene de la explotación de cultivos que generalmente son usados para alimentación, lo cual origina un incremento del precio de productos de primera necesidad [1].

Para hacer frente a esta encrucijada y permitir que el cultivo dedicado a la alimentación sea exclusivo, se ha puesto el foco sobre la biomasa lignocelulósica, considerada como la fuente orgánica de energía renovable más abundante de la Tierra. La biomasa vegetal está principalmente formada por lignina, celulosa y hemicelulosa, polisacáridos que se encuentran de manera natural en la pared celular de las plantas en forma de polisacáridos mezclados con pectina y lignina [14].

2.3.1 Características

Los principales rasgos característicos del bioetanol según su naturaleza se pueden dividir en físicos, químicos y termoquímicos, y vienen reflejados en la Tabla 2-1, la Tabla 2-2 y la Tabla 2-3.

2.3.1.1 Características Químicas

Acidez	15,9 pKa
Solubilidad	Miscible

Tabla 2-1 Características químicas del bioetanol [14]

2.3.1.2 Características Físicas

Apariencia	Incoloro
Densidad	789 kg/m ³
Masa Molecular	46,07 g/mol
Punto de Fusión	-114 °C
Punto de Ebullición	78 °C
Temperatura Crítica	241 °C
Presión Crítica	63 atm
Estructura	Estructura cristalina monoclinico

Viscosidad	1,074 mPa s a 20 °C
Índice de refracción	1,3611

Tabla 2-2 Características físicas del bioetanol [14]

2.3.1.3 Características Termoquímicas

Entalpía de Vaporización	-235,3 kJ/mol
Entalpía de Líquido	-277,6 kJ/mol

Tabla 2-3 Características termoquímicas del bioetanol [14]

2.3.2 Proceso de obtención de bioetanol

2.3.2.1 Pretratamiento

El primer paso para la generación de bioetanol es el pretratamiento. La biomasa lignocelulósica que se usa para la obtención del bioetanol está formada por lignina, hemicelulosa y celulosa, como se puede distinguir en la Figura 2-6. La obtención de bioetanol debe venir precedida de la simplificación de estos polisacáridos en azúcares fermentables. Es por ello que, en primera instancia, se debe separar la lignina, rompiéndola, de la hemicelulosa y la celulosa ya que son las únicas que son capaces de ser simplificadas en sacarosa o fructosa [1, 14].

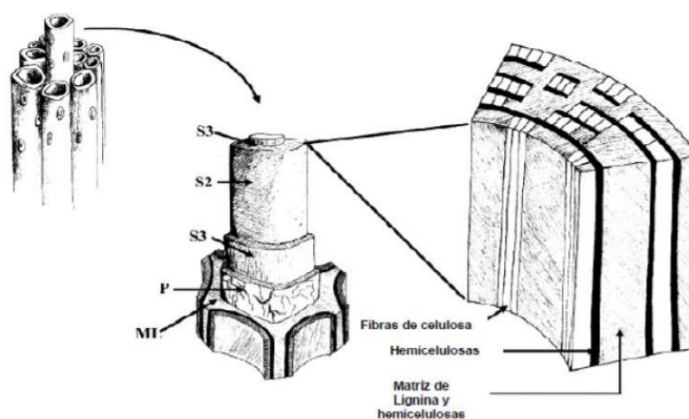


Figura 2-6 Morfología de la pared de una célula vegetal [15]

En primer lugar, se separa la lignina para facilitar el acceso de los reactivos durante la hidrólisis a la celulosa. De la misma manera, es necesaria esta etapa para la descomposición de la hemicelulosa y la reducción de la estructura cristalina de la celulosa, como se observa en la Figura 2-7.

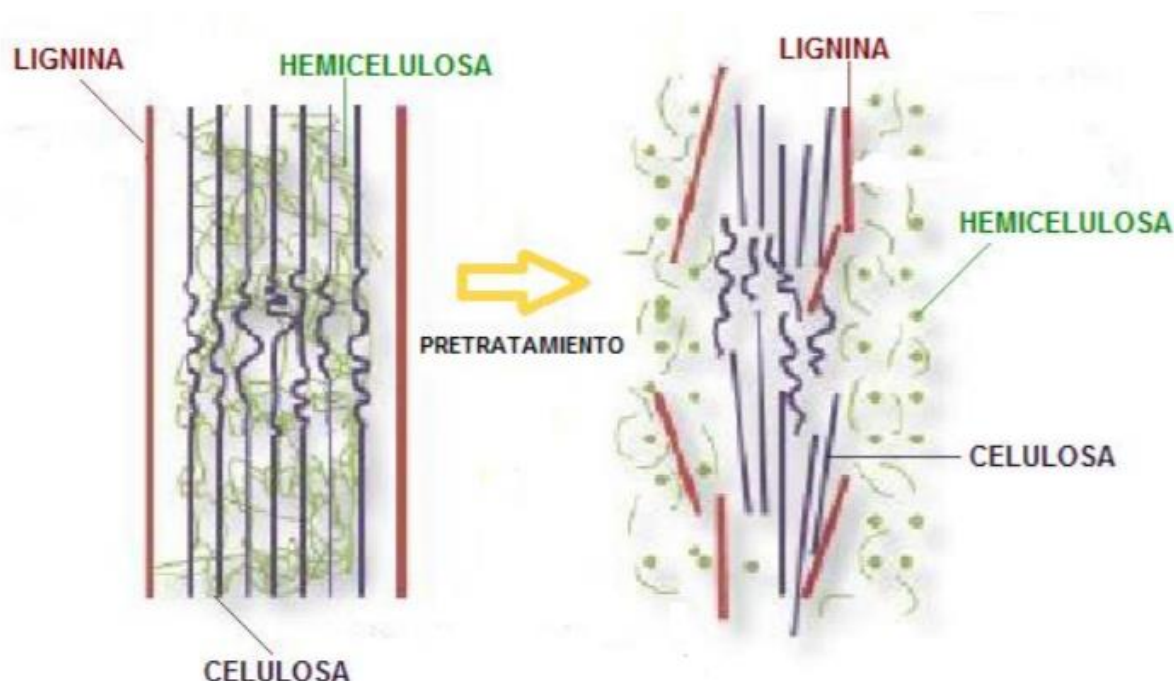


Figura 2-7 Proceso de pretratamiento de biomasa celulósica [16]

Existen diversos tipos:

Pretratamiento físico

El objetivo principal de esta clase de tratamientos es la reducción del tamaño de la materia, así como la disminución de su densidad. Podemos distinguir entre dos tipos, los mecánicos y los no mecánicos.

Los métodos más comunes que integran los pretratamientos físicos mecánicos son aquellos que conllevan la trituración o molienda de la materia orgánica para llevar a cabo la fragmentación de la lignina posibilitando así un acceso más fácil de los reactivos hidrolíticos. Pueden ser tanto por vía seca como por vía húmeda. Como principal inconveniente destacar el gran gasto energético que suponen [17].

En cambio, la pirólisis, la radiación de alta energía y la explosión de vapor son métodos de pretratamiento físico no mecánicos. La radiación de alta energía es una forma de trabajo probada muy eficiente a la hora de romper enlaces; sin embargo, su alto coste energético impide que se utilice esta técnica de manera usual. La explosión de vapor a altas presiones produce una ventaja frente a otro tipo de tratamientos ya que genera inhibidores que serán de utilidad durante los siguientes pasos de la producción de etanol. Por su parte, la pirólisis a altas temperaturas consigue la degradación de la lignina [18].

Actualmente, se estudia de manera especial la viabilidad y la conveniencia de un método de pretratamiento físico que se encuentra en vías de investigación y continua evolución: la sonicación.

El uso de ultrasonidos para conseguir liberar a la celulosa de la lignina y simplificar la hemicelulosa se consigue mediante la emisión de ondas sonoras de frecuencia entre los 20 kHz y los 10 MHz. Los resultados de la elección de este pretratamiento variarán en función de la frecuencia y la intensidad emitidas, del sonicador empleado, la geometría del mismo y la muestra que recibe las ondas sonoras, es decir, la materia prima empleada. El mecanismo de ultrasonidos produce un rápido ciclo de presión que provoca la formación de burbujas mediante cavitación. Este fenómeno da lugar a torrentes de líquido que producen la fragmentación de las partículas y facilita la accesibilidad a la celulosa tras el aumento de la superficie disponible [19].

La ventaja del uso de esta técnica reside en la conservación de la composición química y la posible preservación de la estructura en función de la potencia a utilizar.

Pretratamiento químico

La principal vía de actuación de este tipo de mecanismos es hacer soluble la lignina y provocar una modificación estructural en la celulosa para hacerla más accesible a las enzimas. Los tratamientos más característicos son el empleo de agua caliente, la oxidación húmeda, álcalis, ozonos, agentes oxidantes y disolvente orgánicos. Estas formas de trabajo persiguen la ruptura de los enlaces de hidrógeno para abrir las estructuras cristalinas permitiendo el acceso de los agentes hidrolíticos [20].

En relación a los distintos tipos de pretratamiento químico, destacar que el uso de agua caliente requiere que se mantenga en alta presión pues llega hasta incluso los 220 °C y debe seguir en estado líquido; la oxidación húmeda se caracteriza por la casi nula generación de productos de degradación; el empleo de ozono limita el pretratamiento pues únicamente es capaz de degradar la lignina y la utilización de álcalis da lugar al aumento de la superficie disponible tras el hinchamiento de la biomasa [21].

Pretratamiento biológico

El pretratamiento biológico es aquel que se hace valer de microorganismos que son capaces de simplificar por descomposición la lignina y liberar así la celulosa de cara la posterior acción enzimática.

La principal ventaja del empleo de estos mecanismos es el bajo coste y gasto energético y tecnológico haciendo así al proceso global más ecológico. Los principales microorganismos que tendrán la capacidad de producir enzimas celulolíticas, hemicelulolíticas y ligninilíticas son los hongos marrones y la pobredumbre blanca [20, 22].

2.3.2.2 Hidrólisis

Una vez se ha conseguido simplificar la biomasa haciendo accesible la celulosa, el siguiente paso para obtener bioetanol se denomina hidrólisis. Como viene reflejado en la Figura 2-8, la hidrólisis es una reacción química capaz de dividir la molécula de celulosa mediante la ruptura de los enlaces covalentes a partir de su interacción con una molécula de agua. El ion H^+ se une al oxígeno del extremo de una de las moléculas y el OH^- se une al carbono libre de otra de las moléculas. Es así como se consigue la simplificación de un polisacárido en monómeros de azúcar fermentables [1, 15].

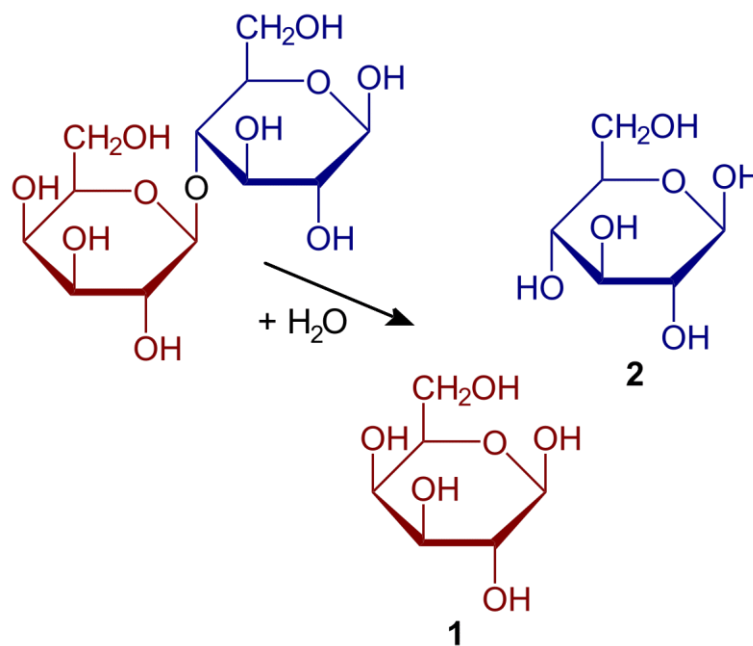


Figura 2-8 Proceso química de hidrólisis de la celulosa [23]

Este proceso químico puede llevarse a cabo mediante técnicas novedosas como sería la aplicación de radiación (microondas o ultrasonidos) o de manera convencional. Asimismo, este proceso puede ser de carácter ácido o enzimático [24].

Hidrólisis convencional ácida

Esta clase de hidrólisis tiene como particularidad el empleo de compuestos ácidos para conseguir el desdoblamiento de las moléculas de almidón y celulosa. Es de vital importancia que el agua utilizada sea de gran pureza. El proceso de simplificación llevará a disolver las moléculas de celulosa en las disoluciones ácidas, dando, en primera instancia, complejos ácidos, posteriormente oligosacáridos y por último glucosa. En general, se caracteriza por ser un proceso rápido, de bajo coste, que necesita de alta temperatura para funcionar, sin embargo, conlleva corrosión de la maquinaria, un bajo rendimiento de los azúcares y de los productos finales de la reacción que se deseaban obtener. Los ácidos más frecuentemente empleados son el ácido nítrico, el fosfórico, el clorhídrico y, sobre todo, el sulfúrico [25].

Hidrólisis convencional enzimática

La utilización de enzimas, proteínas capaces de actuar como catalizadores bioquímicos en la hidrólisis, favorece el proceso reduciendo la demanda energética necesaria, respetando al equipamiento en gran manera y sin obtener productos finales no deseados. En función de la capacidad de las enzimas para absorber el sustrato y la formación del complejo enzima-sustrato, su configuración física, química y biológica determinarán su rendimiento [26].

La acción enzimática se dividirá en dos etapas, siendo la primera la licuefacción llevada a cabo por enzimas amilasas y posteriormente, finalizar el proceso a través de la sacarificación por las enzimas glucoamilasas. La desventaja que conllevará el uso de estas técnicas es la formación de inhibidores que hará necesaria una posterior detoxificación previa a la fermentación [26].

Hidrólisis Enzimática mediante Ultrasonidos

La alternativa que supone la optimización del proceso gracias al uso de ultrasonidos hace que se haya investigado acerca de esa vía. El efecto diferencial que marca el empleo de ultrasonidos durante la acción catalítica de las enzimas tiene que ver con las variaciones en la presión y el tamaño de las mismas, como se puede observar en el esquema de la Figura 2-9.

La implementación de esta técnica ha conllevado la apreciación de que se ha de ser riguroso durante el proceso, regulando la temperatura para no dañar la enzima. Asimismo, se ha llegado a la conclusión de que se puede duplicar la eficacia reduciendo a la mitad las células que se hubieran necesitado para conseguir los mismos productos si no se hubieran empleado los ultrasonidos [27].

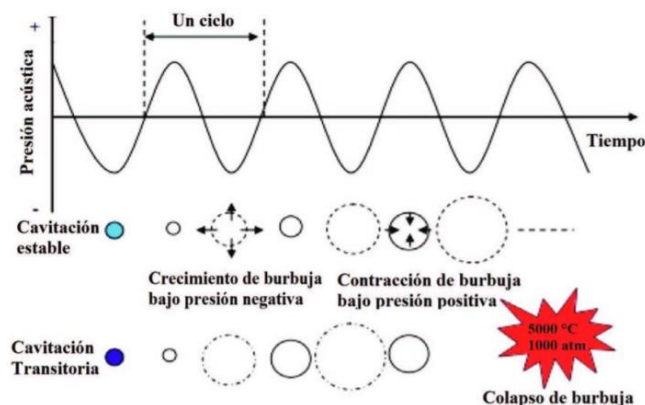


Figura 2-9 Mecanismo de funcionamiento de técnica de ultrasonidos [24]

Hidrólisis ácida mediante ultrasonidos

Como anteriormente se expuso, la acción de los ácidos en el proceso de hidrólisis para simplificar los polisacáridos es una alternativa ampliamente utilizada. Su optimización mediante el empleo de ultrasonidos ha sido puesta en valor en los últimos años [19].

El ácido principal utilizado en estos procesos es el ácido sulfúrico, el cual resulta mucho más respetuoso con los equipos con los que se trabajan que otros como los son, por ejemplo, el ácido clorhídrico. De la misma manera, destacar que la temperatura de operación ha de ser superior a 100° C [19].

Las conclusiones que se han extraído tras acumular diversas evidencias experimentales son que la eficiencia del proceso variará en relación al tiempo de sonicación y la concentración de la masa a hidrolizar [19].

2.3.2.3 Fermentación

La fermentación es la última etapa del proceso de obtención del bioetanol. Los productos finales a los que se llega son etanol, dióxido de carbono, butanol o xilitol gracias a la acción enzimática de ciertos microorganismos, como bien se puede distinguir en la Figura 2-10. Al igual que en la hidrólisis, para llevar a cabo la fermentación se pueden utilizar técnicas convencionales y otras no convencionales como aquellas que emplean ultrasonidos. Junto con esta distinción podemos realizar otra: la conocida como SSF, que consiste en la sacarificación y fermentación simultánea, y la SHF, que hace referencia al mecanismo de hidrólisis y fermentación separadas [28].

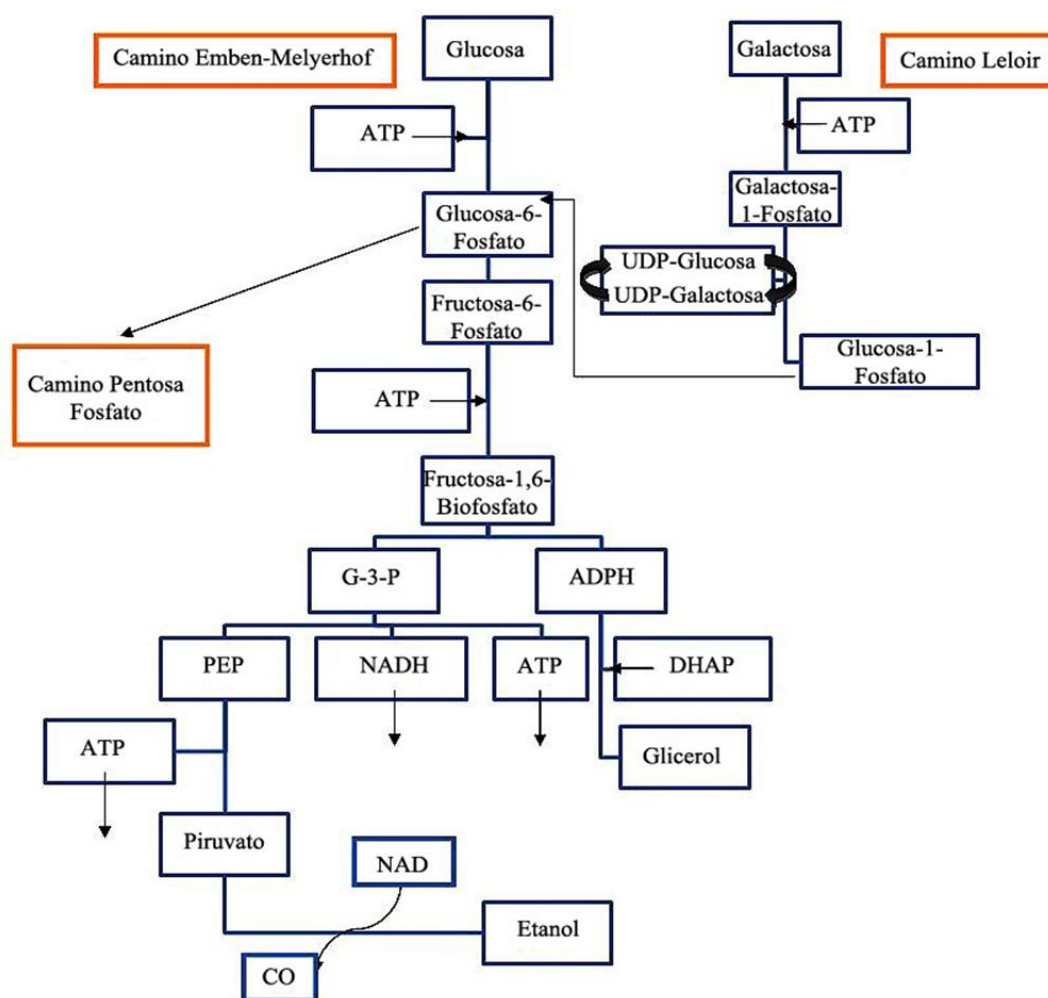


Figura 2-10 Ruta de fermentación de la glucosa [29, 30]

Sacarificación y Fermentación Simultáneas (SSF)

Este proceso se caracteriza por la súbita transformación de la glucosa en etanol. Fue patentado por la Oil Company y la Univerisdad de Kansas. En este esquema de procesado se combinan las celulasas y los microbios fermentativos [28].

La simultaneidad del proceso hace que sean necesarios un número menor de reactores y enzimas, además de generarse menos inhibidores. La fermentación es más lenta, por ello, la práctica de este tipo de proceso necesitará que exista una correlación entre las temperaturas y las velocidades en el mismo [14].

Como característica diferencial, revelar el incipiente desarrollo de la co-fermentación y sacarificación simultáneas, que supone el procesado de un múltiple sustrato azucarado. Esta innovadora técnica está fuertemente vinculada a un programa de investigación de la NREL en Goleen, Colorado [1].

Hidrólisis y Fermentación Separadas Convencional (SHF)

La acción de las levaduras es descomponer la glucosa en etanol con un porcentaje alcohólico de entre el 10% y el 15%, que tras un proceso de destilación pasará a ser un alcohol hidratado con un 5% de agua [28, 29].

Esta técnica ha de ser puesta en práctica con una especial atención a su realización bajo condiciones óptimas de pH y temperatura. La gran cantidad de celulosa que se almacena tras la hidrólisis hace que se inhiba la acción de la celulasa.

Empleo de Ultrasonidos

A pesar de que existían evidencias de la probada eficiencia del uso de ultrasonidos en procesos previos como son el pretratamiento y la hidrólisis, en primera instancia se era reacio al uso de ultrasonidos en la fermentación por la fragilidad de los microbios encargados de la misma. [31], [32]

En el proceso de hidrólisis y fermentación separadas se ha probado la eficiencia de la utilización de ultrasonidos mediante el estudio de la acción de la *Saccharomyces cerevisiae* durante la obtención del etanol. Estudios llevados a cabo por otros autores destacan que la sonicación permanente de baja frecuencia puede reducir el tiempo de la fermentación a la mitad. En cambio, el empleo de ultrasonidos intermitentes de alta intensidad aplicado a la fermentación y descomposición llevada a cabo por el hongo *Kluyveromyces marxianus* mejoró diferencialmente favoreciendo el proceso de obtención de etanol a partir de la lactosa [27].

2.3.3 Tipos de bioetanol

Según el origen de la biomasa utilizada para la producción de bioetanol distinguimos, principalmente, entre el bioetanol de primera generación y de segunda generación, aunque también se puede hablar de bioetanol de tercera generación y de cuarta [1].

El bioetanol de primera generación es aquel que proviene del tratamiento de azúcares libres y almidón. La principal característica es que los cultivos de los cuales proviene la materia orgánica vegetal suelen estar destinados también a la alimentación. Estos cultivos son, por ejemplo, la caña de azúcar o la remolacha. Asimismo, este tipo de producción se diferencia por ser el método convencional, siendo así las técnicas a emplear más simples y menos costosas, al valerse de una tecnología profundamente conocida [33, 34].

En contraposición, la producción de bioetanol de segunda generación se hace valer de materia orgánica vegetal celulósica, como se puede discernir en la Figura 2-11. Las materias primas a emplear no son consideradas fuentes de alimentación y en la mayoría de ocasiones no suponen una alteración de la cadena productiva. Las tecnologías que facilitan la obtención de este biocombustible de segunda generación están aún en vías de desarrollo, es así como la elección de esta alternativa supone un coste de producción notablemente mayor que la anterior. Como ventaja del bioetanol de segunda generación destacar su carácter completamente sostenible al no utilizar cultivos alimenticios, sino materia vegetal rica en celulosa como son los restos de cosechas y cultivos, el tallo del maíz, el bagazo de la caña, árboles de crecimiento rápido e, incluso, residuos orgánicos municipales [33, 35, 36].

Por otro lado, se encuentra el bioetanol de tercera y cuarta generación. Mientras que el bioetanol de tercera generación es aquel que proviene de la biomasa de rápido crecimiento no destinada a alimentación, como es el caso de las microalgas, el bioetanol de cuarta generación va un paso más allá, basándose en la captura y el almacenamiento de carbono de tal manera que esta última generación de biocombustibles contribuye a una mayor reducción de los gases de efecto invernadero (GEI). Si bien todavía se encuentra en fase experimental [35].

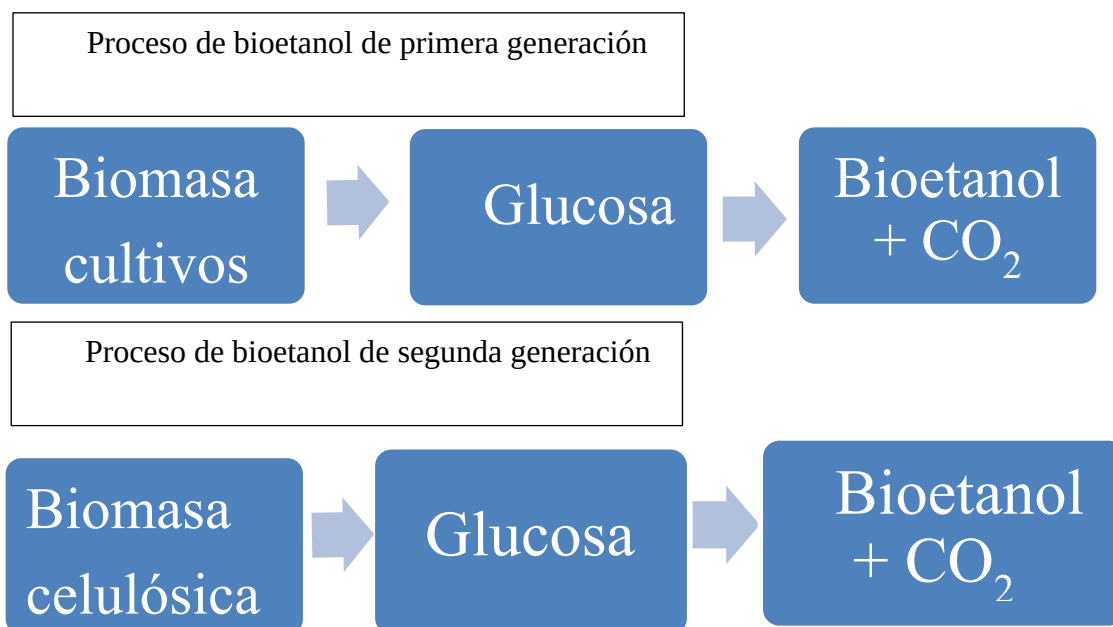


Figura 2-11 Diagrama comparativo entre los procesos de obtención de bioetanol de primera y segunda generación [37]

En este contexto y para el desarrollo del presente trabajo, se utilizará biomasa celulósica. Esta biomasa celulósica será los residuos de macroalgas resultantes tras un proceso industrial de extracción de alginato. Se trata de un residuo con un alto potencial de aprovechamiento como materia prima para la obtención de bioetanol. Por ello profundizaremos en cómo es su producción.

2.3.3.1 Producción de bioetanol a partir de algas.

Como ya se expuso anteriormente, al bioetanol generado a partir de algas, ya sean macro o microalgas, es considerado como un biocombustible de tercera generación.

El uso de algas como materia prima lignocelulósica supone una ventaja adaptativa para alcanzar el objetivo de sostenibilidad pues su cultivo es posible en aguas de distintas clases: dulce, salada y hasta residual [38].

El alto consumo de CO₂ experimentado durante el proceso de crecimiento hace que la elección de este proceso sea muy conveniente para conseguir una considerable reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Por ello se propone la recirculación del CO₂ procedente del uso de combustibles fósiles hasta los cultivos de algas para nutrirlas, incluso llegándose a afirmar que sería posible alcanzar la tasa de 0 emisiones de gases contaminantes [39, 40].

Adicionalmente, es importante recalcar el bajo porcentaje de hemicelulosa y lignina que contienen las algas. Esta propiedad característica facilita el acceso a la celulosa, lo que favorece una mayor eficiencia y optimización del proceso de obtención del bioetanol [41].

A pesar de la extensa variedad de especies algales existentes en la Tierra, no todas son propicias para la generación de etanol. Para que la materia prima a utilizar sea conveniente ha de presentar un alto

rendimiento fotosintético, una alta tasa de crecimiento, una gran productividad de biomasa, así como una considerable proporción de hidratos y una elevada capacidad de adaptación [42].

Las algas se pueden clasificar principalmente en dos grandes grupos:

I. **Las microalgas:** son aquellos microorganismos que se nutren de la luz solar. Como ventaja principal reseñar que presentan una alta cantidad de hidratos de carbono y gran potencial para duplicarse en cortos periodos de tiempo. No obstante, decantarse por esta alternativa supone un complejo control de los cultivos y el uso métodos de obtención de etanol más difíciles. Entre las especies más utilizadas destacar “*Porphyridium cruentum*” por su alto contenido en hidratos de carbono, de hasta un 57% [41, 42].

II. **Las macroalgas:** son plantas multicelulares de carácter acuático. En función de su color, diferenciamos algas rojas, marrones y verdes. Por su elevada proporción de azúcares y otros hidratos de carbono, las macroalgas suponen una mejor materia prima celulósica para la obtención de bioetanol. Además, el cultivo de las mismas en el mar es simple, lo que facilita su utilización en gran manera. Actualmente su uso industrial es muy amplio, sin embargo, el reaprovechamiento de los residuos industriales de algas todavía no se ha puesto en práctica de manera extendida y sigue en incipiente desarrollo [43, 44]. Por este motivo, es tal el interés asociado a esta vertiente que será esa la línea de investigación seguida en este Trabajo Fin de Grado.

2.3.4 Usos del bioetanol

La aplicación del bioetanol se distribuye principalmente en tres actividades: la producción de combustible, el procesado industrial y la fabricación de bebidas. Se estima que de la producción mundial el 61% del bioetanol se destina a ser mezclado con derivados del petróleo, el 23% se destina a la elaboración de productos químicos, farmacéuticos y cosméticos, y el 16 % restante tiene como destino la producción de bebidas [1].

En lo concerniente al uso del bioetanol como combustible, destacar que puede ser utilizado de manera natural como aditivo de la gasolina o como optimizador de la ignición en motores diésel [36].

Como combustible, el bioetanol podrá ser utilizado en los motores de explosión bajo la modificación del depósito, de los inyectores, del sistema antisifón y de las conducciones de combustible. Gracias a estas transformaciones se han podido fabricar vehículos que funcionen tanto con bioetanol como con gasolina o una mezcla entre ambos que permite ajustar la carburación del motor en función de la proporción de la mezcla. La mezcla de uso más frecuente, apreciable en la Figura 2-12, es el E85, que contiene un 15% de gasolina y un 85% de etanol. Como la gasolina produce un rendimiento mayor por litro que el etanol y, además, este presenta un mayor octanaje pero un poder calorífico más bajo que la gasolina el rendimiento global se reduce, necesitando mayor cantidad de litros para recorrer una misma distancia. Cabe destacar que se pueden utilizar mezclas de 25% sin necesidad de modificar los motores de encendido, aunque sería sumamente recomendable el aumento de la relación de compresión y la adaptación del carburador para evitar variar el rendimiento, la potencia o el par motor, así como no fomentar el aumento del consumo y la corrosión en las piezas metálicas.



Figura 2-12 Surtidor de bioetanol E85 [45]

Por otra parte, la aplicación del bioetanol como aditivo pretende mejorar las características de los combustibles a los que se les añadía. En el caso de las gasolinas, se comenzó a emplear cuando aparecieron aquellas denominadas “sin plomo”, debido que, para posibilitar una reducción de emisiones se disminuyó el número de octanos. Es frecuente el uso de otros aditivos oxigenantes como el metano, sin embargo, se ha probado la reducción del rendimiento a pesar de mejorar el octanaje. Entre estos aditivos destaca el ETBE (etil-tert butil éter), el cual se obtiene de recursos fósiles. La mezcla del bioetanol con el diésel se encuentra en vías de desarrollo, ya que presenta dificultades técnicas como lo son el bajo punto de inflamación, la volatilidad y la inestabilidad. Esta clase de mezclas se caracterizan por contar con un 15% de etanol y podrían mejorar el arranque en frío de los motores, así como la tasa de emisiones de gases nocivos.

2.3.5 Situación de mercado del bioetanol

La producción de biocombustibles como el bioetanol es un mercado que está en auge a nivel mundial. Como se aprecia en la Figura 2-13 y como cabía esperar, los principales países productores de bioetanol son Estados Unidos y Brasil. Posteriormente le siguen China, los países de la Unión Europea y la India.

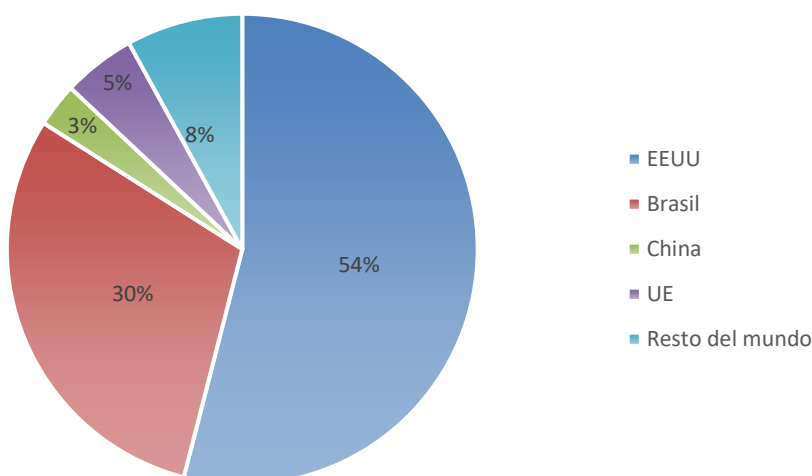


Figura 2-13 Producción mundial de bioetanol en el mundo en 2019 [1]

De la misma manera, se observa en la Figura 2-14 un crecimiento exponencial del uso de los biocombustibles en Europa durante 10 años hasta un estancamiento producido de 2013 a 2017.

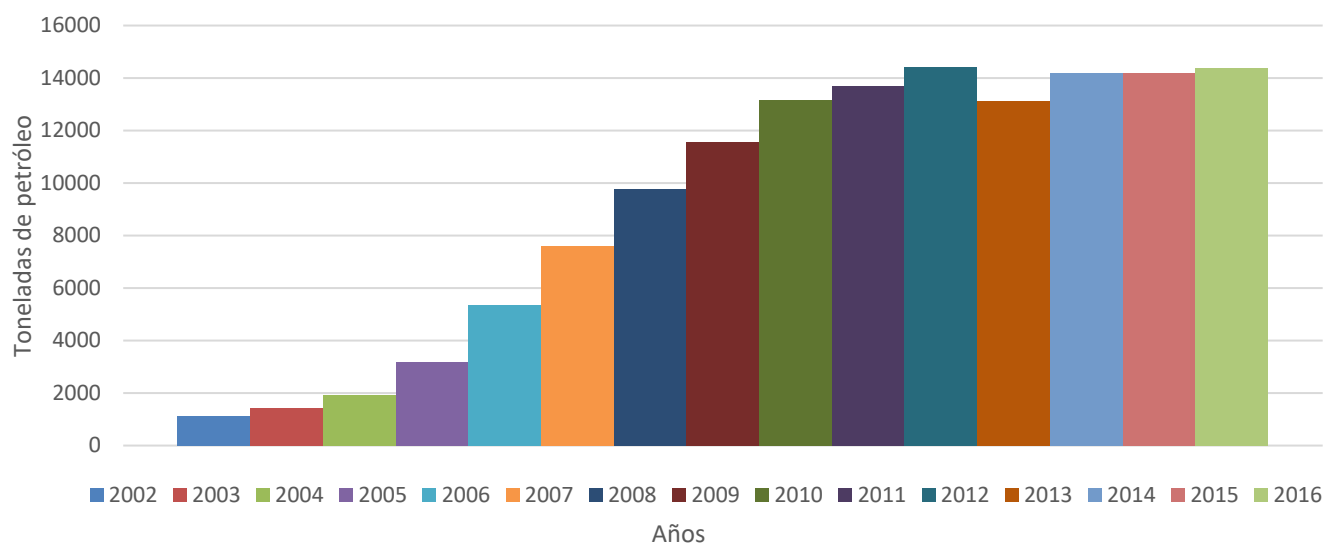


Figura 2-14 Uso de los biocombustibles expresado en el equivalente de tonelada de petróleo por año en Europa [46]

Por otro lado, otro dato importante es que en Europa el biocombustible más utilizado es el biodiésel seguido del bioetanol, tal como se puede ver en la Figura 2-15.

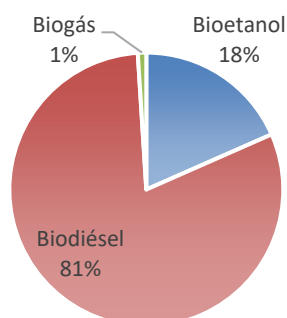


Figura 2-15 Digrama de proporciones de uso de los distintos tipos de biocombustibles en Europa [46]

Cabe destacar que, debido al apoyo del Parlamento Europeo, se ha incrementado la demanda de los biocombustibles en la Unión Europea hasta consolidarse como el tercer lugar del mundo donde es mayor el uso de bioetanol. El crecimiento de mercado en este ámbito solo se vio frenado por las presiones políticas que recibieron las empresas estadounidenses en relación al uso energético de cultivos que pueden ser explotados para la alimentación. La necesidad de favorecer el uso de energías renovables y poner freno al cambio climático han sido los grandes baluartes para la expansión en Europa de estos combustibles.

Los datos muestran como el consumo de biocombustible, y particularmente de bioetanol, ha sido siempre superior que la producción del mismo, haciéndose patente la necesidad de cuantiosas importaciones para cubrir la demanda de los mismos.

Como se ve en la Tabla 2-4, los países de la Unión Europea de mayor capacidad de producción de bioetanol son Francia, Bélgica o Países Bajos. En lo concerniente a España, destacar que existe un equilibrio entre consumo y producción, no como ocurre en Bélgica y Luxemburgo los cuales tienen excedente. En contraposición, Gran Bretaña y Alemania se caracterizan por no poder hacer frente al

elevado consumo interno, necesitando que la mitad de la cantidad total del consumo anual de bioetanol sea importada.

Unión Europea (año 2020)	Producción de bioetanol (millones de litros)
Francia	2293
Alemania	1262
España	632
Bélgica	600
Polonia	1096
Suecia	435
Austria	275
Otros	3399
Total	9992

Tabla 2-4 Producción en millones de litros de bioetanol en los países de la Unión Europea [47]

La transición en el empleo de combustibles está suponiendo un gran esfuerzo para los países de la Unión Europea. La composición de los distintos biocombustibles y la adaptación de los motores de combustión a ellos ha supuesto un receso en la expansión del bioetanol.

Ha de destacarse que, de acuerdo con el artículo 2 de la ORDEN ITC/2877/2008, de 9 de octubre, en España se asentó legalmente un mecanismo para fomentar los combustibles alternativos a partir de biomasa.

La capacidad productiva del citado biocombustible asciende hasta 67 instalaciones, localizándose 5 de estas plantas en España. De estas 5, 3 se valen de cereales para obtener bioetanol, otra de residuos de la industria vitivinícola y de los cítricos y la última de paja de trigo y cebada. Así, en España, el 95% de la producción proviene de los cereales y el 5% del alcohol etílico. Dentro de los cereales utilizados, como se aprecia en la Tabla 2-5, el maíz es el más característico, aunque su uso varía en función de los precios de los mismos; pudiendo usarse así también, en función de la ocasión, el trigo y la cebada [1].

Proceso de Producción	Reducción de Emisión de Gases de Efecto Invernadero (valor típico)	Reducción de Emisión de Gases de Efecto Invernadero (valor por defecto)
Etanol de Remolacha	61%	52%
Etanol de Trigo	32%	16%
Etanol de Maíz	56%	49%
Etanol de Caña de Azúcar	71%	71%

Tabla 2-5 Porcentaje de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero según de la procedencia del etanol en función del cambio de suelo [48]

A la hora de hablar del bioetanol en España, debemos destacar el papel de Bio-E, asociación nacional del bioetanol, cuyo logotipo se puede observar en la Figura 2-16. Esta se encarga de dar a conocer el biocombustible y fomentar el biorefinado, desde su fundación en agosto de 2019 [49].



Figura 2-16 Logotipo de la asociación del bioetanol en España [49]

2.3.6 Coste del bioetanol

Hacer una estimación que se aproxime de manera certera a la realidad resulta complejo pues cada proceso de obtención de bioetanol y las distintas fuentes de energía hacen que se añadan particularidades, haciendo el cálculo del coste total de la producción de bioetanol sumamente complicado. Sin embargo, es posible distinguir entre coste de inversión y coste de explotación [1].

El coste de inversión que supondría la puesta en marcha, previa ingeniería, instalación y tras dotarla de equipamiento, de una planta estándar de producción de bioetanol que fuese capaz de producir 200.000 toneladas/año de este combustible alternativo procedente de los cereales, supondría en torno a 180 millones de euros [1].

Por otro lado, el coste de explotación tiene diversos activos que lo constituyen de manera global. Sin embargo, es una realidad que la mayor partida de los costes en cuestión son debidos al aprovisionamiento de las plantas de producción de materia prima biomásica, caracterizado por ser muy volátil en lo que a su precio se refiere. Es así como los precios de transporte y distribución de las materias primas a utilizar pueden variar entre los 21 y los 500 euros/tonelada. No obstante, la venta de subproductos de la producción a partir de estas materias puede suponer ingresos adicionales de hasta 325 euros/tonelada [1].

2.3.7 Apoyo al desarrollo e investigación de combustibles alternativos

Debido a la situación actual y con la premisa principal de cumplir los objetivos de sostenibilidad, fomentar la utilización de combustibles alternativos es una práctica común por parte de las instituciones de gobierno. Actualmente, los principales esfuerzos están dirigidos al desarrollo tecnológico de nuevas técnicas de transformación de materias primas de manera más económica. Existen dos mecanismos para cumplir estos objetivos: la normativa legal y los incentivos [1].

Mediante la disposición 16ª de la Ley 34/1998 de 7 de octubre, se establece de manera obligatoria, a partir del año de 2009, el uso de biocombustibles (como mezcla con combustibles alternativos con proporción de 7%) para el sector del transporte. Además, dicha disposición hace que el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio ostente una herramienta que le permita dictar disposiciones futuras acerca de la transición logística de combustible, la fijación de objetivos particulares según el tipo de combustible o la implementación de mecanismos de regulación, contabilización y certificación del empleo de los biocombustibles. Los implicados en el cumplimiento de esta normativa son los operadores que poseen la autorización para distribuir al por mayor y al por menor de los productos petrolíferos, así como los consumidores de estos productos. Asimismo, se presenta como una solución legal la aplicación de dicha normativa a la multitud de vehículos de la Administración General del Estado y Organismos

Públicos según la Orden PRE/116/2008, de 21 de enero del Plan de Contratación Pública Verde de acuerdo con la revisión estratégica de la Unión Europea para el desarrollo sostenible de 2006. Como actualización en la normativa destacamos el Real Decreto 205/2021, de fomento de los biocombustibles. Este continua la senda fijada por el Real Decreto 1085/2015 de 4 de diciembre, fijando un objetivo obligatorio de consumo de biocombustibles del 10% para 2022 en contenido energético así como amplía la vigencia del límite del 7% para biocarburantes que provienen de cultivos alimentarios y forrajeros [1].

En relación a los incentivos reseñar que suelen ser propuestas temporales, de como máximo 5 años, cuyo objetivo principal es el incremento de uso de estos combustibles en España. En el presente, existen principalmente dos iniciativas en España: la aplicación de tipos impositivos específicos para estos combustibles y eximir del impuesto especial de hidrocarburos en el uso de biocombustibles de proyectos aún en pruebas [1].

2.3.8 Ventajas e inconvenientes del bioetanol

Como se demostró gráficamente con anterioridad, el sector que se presenta como consumidor principal de energía a nivel global es el del transporte. De la misma forma ocurre en España, el transporte supone un consumo de energía del 40% del total, del cual el 80% proviene del movimiento terrestre de personas y mercancías, casi en su totalidad del uso de combustibles derivados del petróleo. Estas cifras se traducen en un número muy elevado de emisiones de CO₂, lo cual supone una debilidad estratégica de cara al futuro.

Es así como el bioetanol se presenta como una alternativa de múltiples ventajas que ayudará a fortalecer estratégicamente a nuestro país para ser cada vez más competitivo y sostenible. El objetivo principal de cara a 2020 era que el uso de biocarburantes aumentara hasta el 9,2 % del total del consumo de energía. En la actualidad, esos objetivos se han ratificado con la promulgación del objetivo nº7 de la Agenda 2030.

El principal inconveniente que supone optar por esta clase de combustibles es la dificultad de asegurar que el proceso es 100% sostenible durante la plenitud de su cadena de producción. A esto ha de sumarse la problemática ética y medioambiental que conlleva la utilización de biomasa procedente de la tala indiscriminada o de cultivos destinados a la alimentación pues se vería afectada la tasa neta de emisiones de CO₂. Otro de los obstáculos a los que se enfrenta el bioetanol, por ejemplo en España, es la alta fiscalidad a la que se ve sometido y que sea poco competitivo [1].

2.3.9 Uso de los biocarburantes en propulsión marina

El uso de los biocombustibles para propulsar barcos plantea problemas a resolver de diferente índole para posibilitar que esta transición hacia la sostenibilidad se convierta en realidad. La gran preocupación por la transición ha llevado a los fabricantes a preguntarse cómo podría hacerse de manera más efectiva, por ello han realizado encuestas para saber cual sería para sus clientes la mejor alternativa a este problema, como se ve en la Figura 2-17.

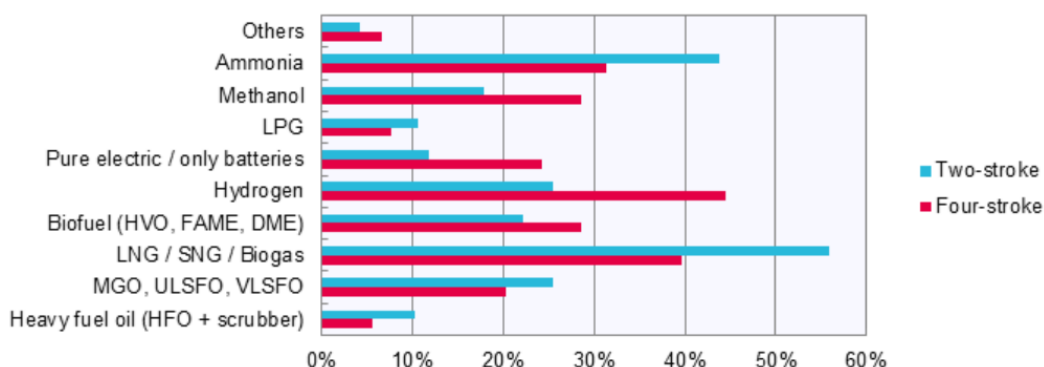


Figura 2-17 Respuestas encuesta MAN B&W Diesel

El transporte y el comercio por vía marítima se caracteriza por constar de varias paradas o escalas durante un viaje para rentabilizar al máximo los costes del mismo. Por ello, la accesibilidad a estos biocombustibles alrededor de la Tierra debe ser una de las principales iniciativas que se deben impulsar si realmente se quiere fomentar la transición.

Debido a la extrema dificultad de encontrar fuentes de biocombustibles en la mayoría de puertos en la actualidad, se ha propuesto como solución el uso de mezcla de combustibles alternativos con combustibles fósiles ya que la demanda de los biocombustibles será menor y se reducirá así el problema que supone el abastecimiento del mismo. Esta mezcla puede realizarse tanto en las refinerías, en los lugares de almacenamiento o a bordo de los propios buques, pudiendo llegar a tener tanques separados para combustibles alternativos y combustibles fósiles, produciéndose la mezcla de manera instantánea. Esta técnica dotaría a los barcos de una ventaja pues podrían reservar biocombustible para utilizarlo en zona de control de emisiones. Como desventajas, destacar que la separación de combustibles en distintos tanques conllevaría un exhaustivo proceso de control químico, que haría necesario proveer de formación especial a los operarios encargados de manejar la planta de abastecimiento a los motores de combustión y que la planta de propulsión y los tanques de almacenamiento ocuparían un espacio de mayores dimensiones.

A la hora de elaborar las distintas mezclas de combustibles, se ha de tener en cuenta que cuanto mayor sea la proporción de biocombustibles y los estándares de los productos obtenidos más significativa será la tasa de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, se debe contemplar que el uso de combustibles mixtos de muy alta proporción de carburantes alternativos no es posible debido a que no son compatibles para nutrir las máquinas de combustión de propulsión marina, los cuales son susceptibles de sufrir daños materiales en sus partes móviles [51].

Atendiendo a características puramente técnicas, una de las principales diferencias entre los motores Otto y los Diesel es que mientras que los motores Otto necesitan de una chispa por la ignición, los motores Diesel se valen de la autoignición, lo que significa que tiene una relación de compresión mucho mayor que los motores Otto y, por lo tanto, las características dispares de los componentes de una mezcla dificultarán e influirán en este proceso. Por ello, se destaca el biodiésel como carburante principal de los motores Diesel, por el contrario, el bioetanol será un carburante muy conveniente para motores Otto.

Uno de los actores principales que tiene un papel decisivo en la transición ecológica en el transporte por vía marítima es el sector de fabricantes de motores marinos ya que son capaces de ser garantes del funcionamiento de los mismos. Destacar que MAN B&W Diesel y Wärtsilä, dos de los mayores exponentes de este sector, afirman que es viable el uso de los motores marinos tras realizar algunos cambios para hacer frente a la acidez de los biocarburantes.

MAN B&W Diesel asegura que la adaptabilidad de las plantas de propulsión es posible sin suponer un coste elevado, estimándose del 5% del coste primigenio de la máquina. La modificación afectaría a sistemas de tratamiento de combustible, tuberías, depuradoras y, sobre todo, a los tanques de almacenamiento debido al efecto corrosivo que conlleva el uso de biocombustibles.

Es posible afirmar, por tanto, que el uso de biocombustibles es factible. En función de la clase de carburante utilizado distinguimos entre motores mono-combustible y de combustible dual. En los motores mono-combustible, destacar que la transformación de los motores Diesel en Otto sería sumamente costosa además de suponer una pérdida de eficiencia de hasta el 30%, sin embargo, el paso de diesel a bioetanol, hidrógeno o GNL conlleva una reducción de emisiones de CO₂ de hasta el 10% y la transformación estructural de los motores sería de mucha menor entidad. En relación al empleo de motores de combustible dual, realzar el uso de la mezcla de 97% GNL Y 3% diésel que reduce considerablemente la emisión de CO₂, favorecido por la combustión simultánea que tiene lugar en ambos componentes de la mezcla.

Según la disponibilidad, la madurez tecnológica y los costes de producción de los biocombustibles, ECOFYS elaboró una tabla que realza qué tipo de combustible alternativo es más

apropiado para las distintas clases de motor en función de la velocidad a alcanzar tal y como se muestra en la tabla que sigue donde el color verde representa que es apropiado y recomendable, el amarillo indica que está sujeto a mejoras y el rojo señala que es desaconsejable.

COMBUSTIBLES	ALTA VELOCIDAD (Motores auxiliares)	MEDIA VELOCIDAD (Motores auxiliares y principales)	BAJA VELOCIDAD (Motores principales)
Aceite Vegetal Puro			
Bio-diesel			
Aceite Vegetal Hidrotratado			
Bio-metano			
Bio-etanol			
Bio-metanol			
Di-metil éter			
Bioaceite de pirólisis			

Tabla 2-6 Evaluación cualitativa de la compatibilidad técnica de los biocombustibles en los motores marinos

[51]

Como se puede discernir en la Tabla 2-6, el biocombustible en el cual se centra este trabajo, el bioetanol, es usado principalmente en buques que desarrollan velocidades altas como lo son buques de transporte a corta distancia, quimiqueros o para la producción de energía, mediante motores generadores, a bordo de otra clase de buques como cruceros o barcos de pasaje.

3 DESARROLLO DEL TFG

Este trabajo tiene como objetivo principal la simulación del proceso producción de bioetanol de tercera generación mediante el uso, como punto de partida, de resultados obtenidos empíricamente tras tratar la muestra del residuo industrial de la macroalga verde *Eucheuma Denticulatum Spinosum*. De esta manera, a continuación, se relatará la metodología empleada para la producción, desde el pretratamiento, pasando por la hidrólisis, hasta la fermentación. Asimismo, se describirán los procesos químicos que tienen lugar y las condiciones y equipos necesarios para posibilitar la generación de bioetanol.

A lo largo de este apartado se describirá, en primer lugar, el proceso de trabajo en el laboratorio para la obtención de la composición de los residuos de alga para obtener un punto de inicio para la simulación. A continuación, se procederá a realizar una explicación del programa de simulación DWSIM y, por último, se expondrá el proceso simulado paso por paso, así como de manera global. Por último, se concretarán los distintos modos de operación.

3.1 Análisis de la materia prima

El objetivo del trabajo experimental será el tratamiento de la materia orgánica procedente de residuos de macroalgas, previamente utilizadas en un proceso industrial, para determinar la masa existente de hemicelulosa, celulosa y lignina con el fin obtener un dato empírico sobre el que trabajar la simulación del proceso completo de obtención de bioetanol.

El primer paso del trabajo experimental consiste en la molienda de las muestras de residuo de macroalgas para conseguir una fácil accesibilidad a los polímeros vegetales en los siguientes procesos, así como en la comprobación de la humedad de la muestra mediante el uso de una termobalanza de marca Radwag, capaz de calentar la muestra y determinar el porcentaje existente, obteniendo un resultado del 0%.

A continuación, se lleva a cabo la determinación de los distintos compuestos, que se puede separar en cuatro procesos claramente diferenciados: en primer lugar, se llevará acabo la determinación de la lignina klason mediante diferencia de pesos tras el tratamiento del residuo de alga con H_2SO_4 . Posteriormente, se hallará la composición de la holocelulosa con el mismo método, pero tratando los residuos con ácido acético glacial y clorito sódico. A partir de la holocelulosa obtenida y posteriormente tratada con NaOH y ácido acético glacial determinaremos el porcentaje de la celulosa también a través de la diferencia de pesos y, por último, hallaremos el porcentaje de la hemicelulosa mediante la diferencia ente el porcentaje de holocelulosa y el de celulosa.

3.1.1 Determinación de la lignina klason

La determinación de la lignina es importante para la constitución de un flujo de alimentación del proceso para conocer cual sería el resultado particular de someter al proceso global a la muestra utilizada de residuo algal. Existen diversos métodos para el cálculo de la lignina como lo son el método Soda que utiliza el NaOH como reactivo químico o el Organoslov que se vale de solventes orgánicos [52, 53]. Sin embargo, el método empleado en este trabajo será el Klason que usa H_2SO_4 para provocar un ataque ácido a la materia orgánica siendo la lignina el residuo insoluble del proceso, tal y como se ve en el siguiente diagrama (Figura 3-1).

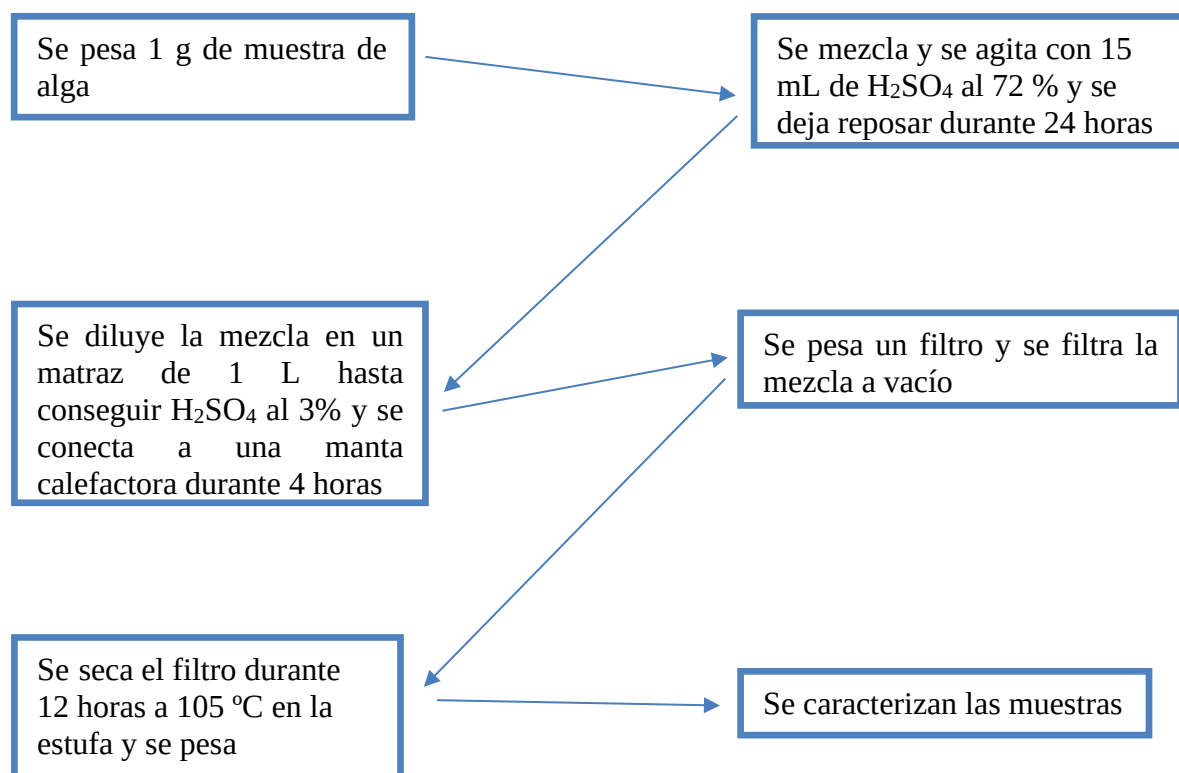


Figura 3-1 Método de determinación de la Lignina

Tras la preparación del soluto orgánico, se dispone la preparación de una disolución de H_2SO_4 de riqueza del 72% a partir de H_2SO_4 comercial de riqueza de 98%.

Para determinar la lignina se pesa 1 gramo de residuo de alga de (P1) al que se le añaden 15 mL de la disolución de H_2SO_4 al 72% anteriormente elaborada, posteriormente, se mezcla y se agita en un matraz de 50 mL durante 1 min a 615 rpm (Figura 3-2).



Figura 3-2 Agitación de la mezcla a 615 rpm

A continuación, se deja reposar la mezcla durante un periodo de en torno a 24 horas. Una vez pasado ese tiempo, se traspasa la mezcla a un matraz de 1000 mL, al que se vierten 560 mL de agua desionizada para diluir la disolución de H_2SO_4 hasta un 3% de concentración. Posteriormente, se conecta a un refrigerante y se mantiene en ebullición durante 4 horas en una manta calefactora como aparece en la Figura 3-3. Una vez pasado ese tiempo, se deja sedimentar el sólido y se filtra a vacío, utilizando un filtro previamente secado y pesado (P2).



Figura 3-3 Montaje de manta calefactora y refrigerante utilizado en el proceso de medición de lignina

El sólido que queda atrapado en el filtro se lava con agua desionizada caliente hasta alcanzar un valor en el pH del agua de lavado que no sea ácido. Posteriormente, se seca a 105 °C durante 12 horas en una estufa como se muestra en en la Figura 3-4, y seguidamente, se pesa obteniendo un resultado de valor P3.



Figura 3-4 Filtros introducidos en la estufa a 105 °C

Finalmente, para determinar el porcentaje de lignina en la materia de residuos orgánicos de alga emplearemos la Ecuación 3-1.

$$Lignina(\%) = \frac{(P3 - P2)}{P1}$$

Ecuación 3-1

3.1.2 Determinación de la holocelulosa

Para hallar la masa de celulosa y hemicelulosa contenida en los restos de materia orgánica de residuos de macroalgas es necesario determinar la masa de holocelulosa que existe siguiendo el proceso que se puede observar en este diagrama (Figura 3-5) [54].

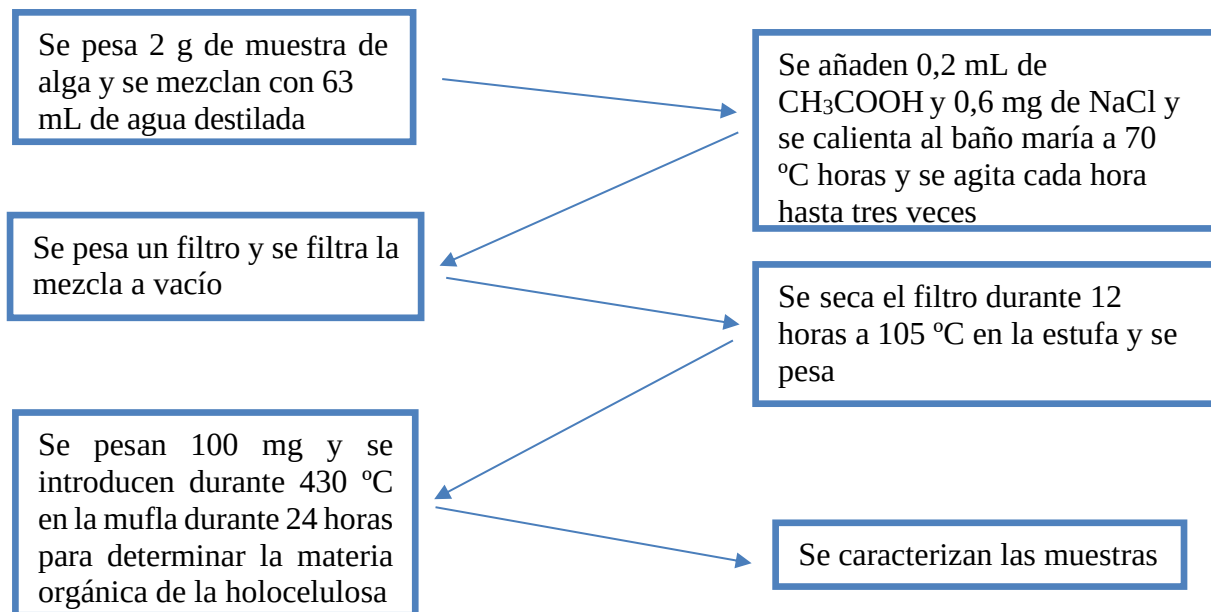


Figura 3-5 Determinación de la holocelulosa

El primer paso será pesar dos gramos, obteniéndose un valor P1, del soluto de macroalgas, anteriormente mencionado, y mezclarlo junto con 63 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. A continuación, se procede a añadir a la suspensión 0,2 mL de ácido acético glacial y 0,6 g de clorito sódico, se cubre con un vidrio de reloj y se introduce el matraz al baño maría a una temperatura de entre 70 y 80 °C, agitándose ocasionalmente (Figura 3-6Figura 3-6).



Figura 3-6 Mezcla al baño maría

Este proceso se repite cada hora y durante dos ocasiones más, retirándose el matraz del baño maría al finalizar la tercera hora. Se prepara la estación de filtrado a vacío, como aparece en la Figura 3-7, con una bomba, un matraz de 1 L y un filtro que anteriormente hemos secado y pesado, habiendo obtenido un resultado de valor P2. Una vez filtrado el sólido, se lava con agua destilada caliente hasta que la muestra del líquido que queda en el recipiente inferior presenta un pH ácido.



Figura 3-7 Estación de filtrado para la separación de sólidos en la obtención de holocelulosa

De manera seguida, el filtro se posa sobre un vidrio de reloj y se seca en una estufa a 60 °C, tras el secado se pesa y da un resultado de P3. Posteriormente, al igual que en la determinación de la lignina, hallamos la MOholocelulosa introduciendo 100 mg del sólido filtrado y secado en la mufla durante 24 horas a 430 °C.

La Ecuación 3-2 determina el porcentaje de holocelulosa en la materia orgánica original.

$$Holocelulosa(\%) = \frac{[(P3 - P2) \times (100 - \%H_{holo}) \times (\%MO_{holo})]}{[P1 \times (100 - \%H)]} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

donde %H es el porcentaje de agua respecto a la muestra molida y liofilizada, y %MOholo el porcentaje de materia orgánica de la holocelulosa.

3.1.3 Determinación de la celulosa

Para continuar con la determinación de la composición de la materia orgánica, procedemos a determinar el porcentaje de celulosa que existe mediante en el diagrama que se puede apreciar a continuación (Figura 3-8).

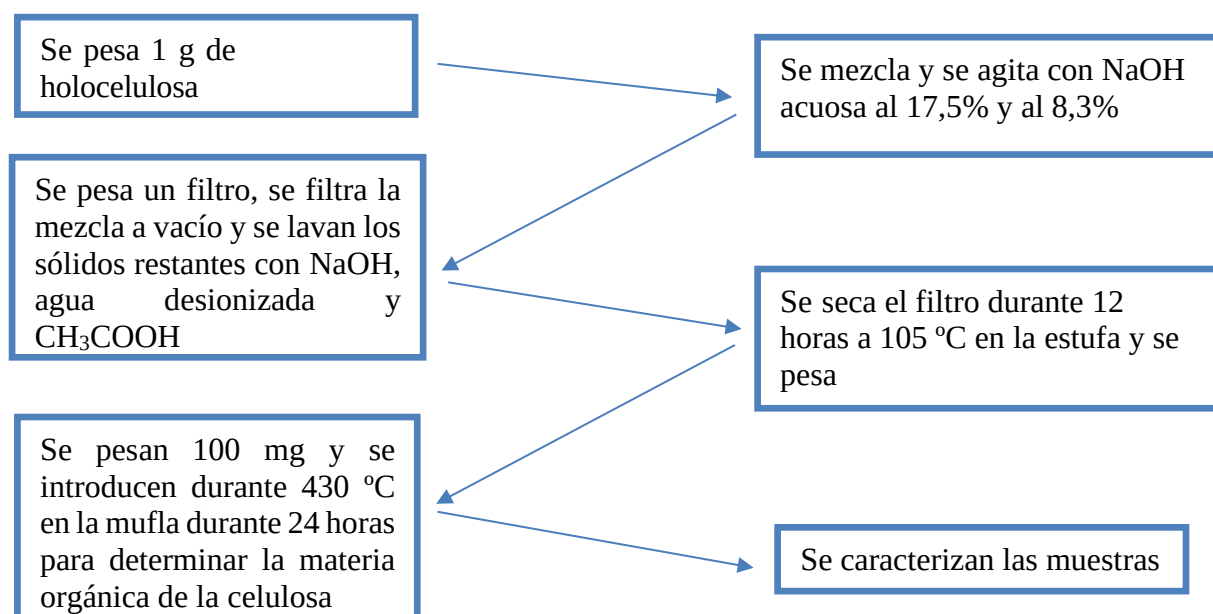


Figura 3-8 Determinación de la celulosa

Para ello, preparamos una disolución de NaOH (aq) al 17,5% y otra al 8,3% diluyendo NaOH con agua desionizada, así como una de ácido acético glacial al 10% a partir de ácido acético glacial al 98,5%.

Para la determinación de la celulosa, se pesa 1 g de la holocelulosa anteriormente obtenida, de valor P1, en un matraz Erlenmeyer de 100 mL. A continuación, se añaden 5 mL de NaOH al 17,5%, se agita con una varilla de vidrio y cada 5 minutos se añaden 2,5 mL de dicha disolución hasta consumir un total de 12,5 mL y se mantiene 30 minutos a temperatura ambiente. Después, se vierten 16,5 mL de agua desionizada a 20 °C para diluir NaOH del 17,5% al 8,3%, se mezcla bien y se mantiene durante una hora a temperatura ambiente.

Al finalizar el proceso de mezclado, tal y como se aprecia en la Figura 3-9, se filtra en un filtro anteriormente pesado (P2) y los sólidos restantes se lavan con 50 mL de NaOH al 8,3% y con agua desionizada hasta 3 veces, se corta la succión y se adicionan 7,5 mL de ácido acético glacial al 10% dejándolo en contacto durante 3 minutos. Posteriormente, se vuelve a conectar la succión y se lavan los sólidos con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro.

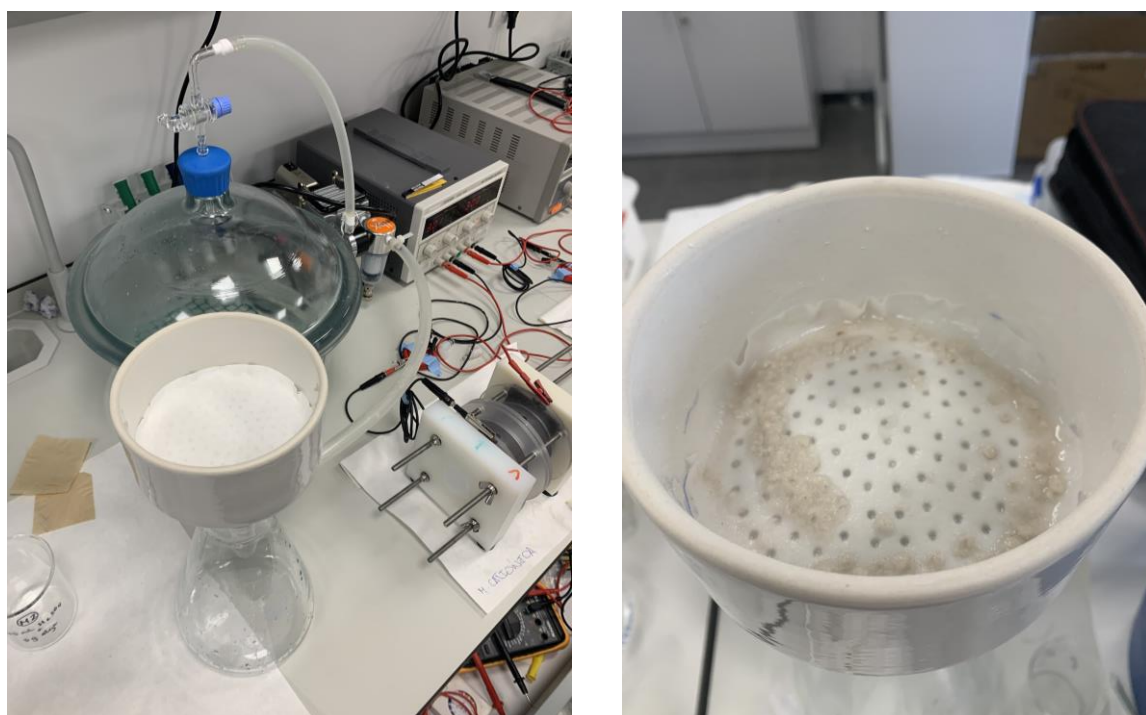


Figura 3-9 Detalle del montaje y proceso de filtrado

A continuación, introducimos el filtro en la estufa a 105 °C durante 12 horas y tras dejar que se enfríe en el desecador, se pesa obteniendo P3. Por último, se pesan 100 mg en un crisol y se mete en la mufla a 430 °C durante 24 horas. Mediante diferencia de pesos se calcula %MOcelulosa, el porcentaje de materia orgánica de celulosa, tras finalizar las 24 horas.

La expresión de la Ecuación 3-3 nos permite hallar el porcentaje de celulosa presente en los residuos de algas.

$$\text{Celulosa(\%)} = \frac{[(P3 - P2) \times (\%MO_{\text{cel}}) \times (\%Holocelulosa) \times 100]}{[P1 \times (\%MO_{\text{holo}}) \times (100 - \%H_{\text{holo}})]} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

3.1.4 Determinación de la hemicelulosa

Para concluir la determinación de todos los compuestos faltaría hallar el porcentaje de hemicelulosa presente. Teniendo en cuenta que la holocelulosa está formada por celulosa y hemicelulosa, la expresión que definirá el % de hemicelulosa será la que se ve en la Ecuación 3-4.

$$\text{Hemicelulosa}(\%) = \% \text{Holocelulosa} - \% \text{Celulosa}$$

Ecuación 3-4

3.2 Desarrollo del modelo

Con el propósito de estudiar el proceso de obtención de bioetanol y valiéndonos de novedosas herramientas, una gran parte del desarrollo de este trabajo consistirá en la simulación de este proceso con el programa informático DWSIM, valiéndonos de datos experimentales reales obtenidos en el laboratorio, para la posterior comparación de resultados entre los obtenidos experimentalmente en estudios anteriores y los procedentes de la simulación.

3.2.1 Software DWSIM

Actualmente, el uso de programas de simulación es habitual en la práctica científica y docente pues ofrece una solución innovadora de manera muy visual que facilita la comprensión de los conceptos teóricos. En el presente, se pueden distinguir simuladores de diversos tipos en función del área en la que se desempeñan. Por ejemplo, en el ámbito de simulación de circuitos de fluidos se encuentra el FluidSim, o a la hora de simular procesos dinámicos la herramienta Simulink, de MatLab, es muy útil. En lo que concierne a la química y a este trabajo, de manera más concreta, reseñar que los más utilizados son el Aspen Hysys, el ChemCAD y el DWSIM. A pesar de ser el Aspen Hysys el de mayor trayectoria y renombre, se decide la utilización del DWSIM por el creciente uso del mismo durante los últimos años por ser bastante potente y de libre distribución, y por la innovación que supone su uso por primera vez en un trabajo fin de grado, a diferencia de lo que ocurriría si se usara el software Aspen Hysys.

El software DWSIM es una aplicación completamente gratuita de simulación de procesos químicos que ofrece multitud de posibilidades. Es posible operar con ella tanto en Windows como en Linux y MacOS.

El DWSIM se caracteriza por ofrecer un entorno gráfico muy intuitivo que muestra la apariencia de los distintos operadores que intervienen en el proceso, a la vez que permite fijar las condiciones del ambiente como presión y temperatura para llevar a cabo los cálculos de reacciones termodinámicas con gran rigor. De cara a ofrecer más alternativas para la creación de procesos, DWSIM integra los softwares ChemSep y CapeOpen.

De acuerdo a lo expuesto en relación al software utilizado y las versátiles soluciones ofrecidas por el mismo, se describirá el proceso seguido en este Trabajo de Fin de Grado para conseguir simular el proceso de obtención de bioetanol.

3.2.2 Simulación pretratamiento

Con el propósito de optimizar la obtención de bioetanol, tal y como se expuso anteriormente, se añade al inicio del proceso el pretratamiento del residuo algal para facilitar la accesibilidad de la celulosa para la hidrólisis posterior. Para simular este proceso parcial de la obtención de bioetanol, utilizaremos un reactor de conversión en el que se introducirá una corriente procedente de un mezclador que hará converger la corriente portadora del residuo algal y la corriente con el NaOH. Las salidas del reactor se unirán en un mezclador del que saldrá una nueva corriente que tras enfriarse continuará hasta proceder a la hidrólisis, tal como se muestra en la Figura 3-10.

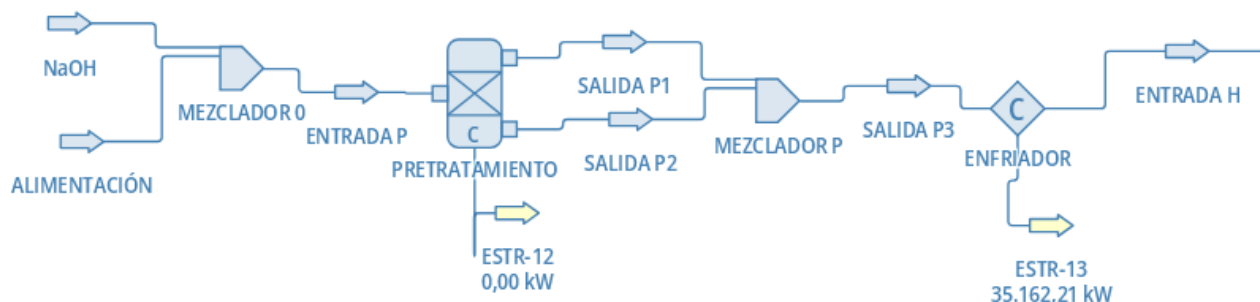


Figura 3-10 Simulación del pretratamiento químico

De manera previa a la simulación, será necesario elegir los compuestos que reaccionarán y sufrirán diversas transformaciones durante el proceso. A pesar de que las bibliotecas internas del programa guardan multitud de compuestos, como lo son el agua, el etanol o el conyferil alcohol, que representará a la lignina; en otras ocasiones se debe crear el compuesto que se necesite en cada ocasión mediante el módulo creador de compuestos del DWSIM. Un ejemplo de ello puede ser la creación de la hemicelulosa en función de su fórmula química y su estructura, como se aprecia en la Figura 3-11.

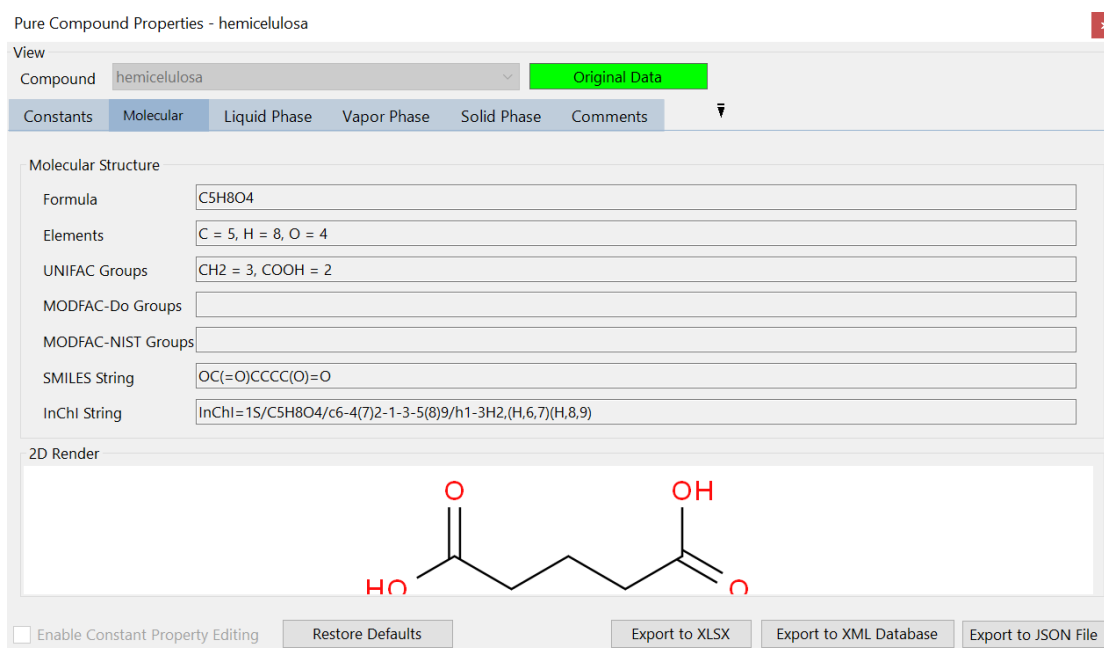


Figura 3-11 Hemicelulosa creada para la simulación

Una vez seleccionados e implementados los compuestos necesarios, se procederá a simular el pretratamiento basado en el Trabajo Fin de Grado del AF Seguí [52]. El pretratamiento elegido será de carácter químico en base alcalina, tratando el residuo algal con NaOH al 1 y al 0,5%.

3.2.3 Simulación hidrólisis

De acuerdo con la naturaleza del pretratamiento, utilizaremos las reacciones propias de la hidrólisis que favorece la simplificación de los polisacáridos y la separación de la lignina. Asimismo, reseñar que la reacción se llevará a cabo de manera adiabática a una temperatura de 50 °C y una presión de 1,4 atm. Para lograr la optimización del proceso es necesario el uso de una corriente capaz de acelerar el proceso mediante la acción catalítica de las enzimas o la acción de una disolución acuosa de H₂SO₄.

Para la simulación de este proceso se introducirá en un reactor de conversión la mezcla de dos corrientes. Una de ellas procedente del proceso de pretratamiento que contiene lignina, celulosa, hemicelulosa y agua; y la otra es un flujo de agua rica en enzimas.

Como se puede apreciar en la Figura 3-10, se emplea un reactor de conversión configurado para que la reacción tenga lugar de manera adiabática. En él entra una corriente procedente del mezclador que une las corrientes de alimentación, basada en los resultados experimentales que se obtuvieron en relación a la composición del residuo algal, y una corriente de agua enzimática. Como resultado de la hidrólisis saldrán dos corrientes del reactor, de las cuales solo la inferior portará los productos deseados, la glucosa y la xilosa, los azúcares simplificados procedentes de los polisacáridos vegetales.

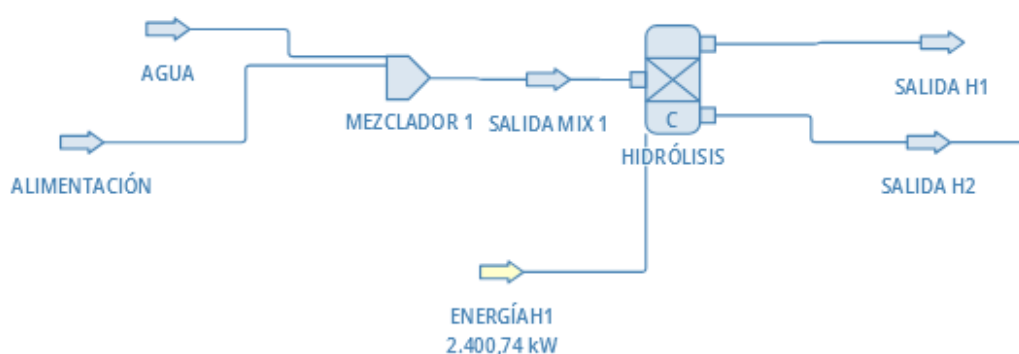


Figura 3-10 Proceso de hidrólisis simulado

En primer lugar, se selecciona el reactor de conversión y se establece el ambiente en el que tiene lugar la transformación química, así como las corrientes de entrada y de salida como anteriormente se mencionó.

De la misma manera, se establecen las reacciones (Ecuación 3-5 y Ecuación 3-6) que se producen en el reactor, que con anterioridad se ha configurado. Como se observa en la Figura 3-11 y la Figura 3-12, este software permite establecer los compuestos que intervienen, las reacciones entre los mismos, los coeficientes estequiométricos, el compuesto base, el porcentaje de conversión y la fase de los reactivos.

Settings

Compounds	Thermodynamics	Reactions	Mass and Energy Balances	System of Units	Floating Tables and Property Lists	Miscellaneous
Components / Compounds						
Search						
Added	Name	Tag	CAS Number	Formula	Database	CP
☒	Glucose		50-99-7	C6H12O6	FoodProp	☐
☒	Water		7732-18-5	HOH	ChemSep	☒
☒	Xylose		58-86-6	C5H10O5	FoodProp	☐
☒	Coniferyl alcohol		458-35-5	C10H12O3	FoodProp	☐
☒	CELULOSA1			C6H10O5	User	☐
☒	hemicelulosa			C5H8O4	User	☐

Figura 3-11 Selección de componentes de la reacción

Particularmente, durante este proceso tendrán en cuenta la descomposición de la celulosa en glucosa y la hemicelulosa en xilosa, siendo esta su apariencia:

• Reacción de hidrólisis de la celulosa: $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ **Ecuación 3-5**

• Reacción de hidrólisis de la hemicelulosa: $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ **Ecuación 3-6**

Edit Conversion Reaction

Identification
 Name:
 Description:

Components/Stoichiometry

Name	Molar Weight	ΔH_f (kJ/kg)	Include	BC	Stoich. Coeff.
Glucose	180,16	-5745	☒	☐	1
Water	18,0153	-13422,7	☒	☐	-1
Xylose	150,13	-5707,52	☐	☐	0
Coniferyl alcohol	180,2	-2048,86	☐	☐	0
CELULOSA1	162,14	-5748,76	☒	☒	-1

Stoichiometry: Heat of Reaction (kJ/kmol_BC) (25 °C):

Equation:

Conversion Reaction Parameters
 Base Comp: Phase:
 Conversion [%, f(T)] = T in K

Use '.' as the decimal separator on the conversion expression.

Figura 3-12 Establecimiento de la reacción

De la misma manera, es imprescindible definir la atmósfera en la que se desarrollará la reacción, así como el paquete de propiedades. Para la hidrólisis, se establecerán condiciones atmosféricas de 50 °C y 1,4 atm y se elige UNIFAC como paquete de propiedades, según lo recomendado normalmente.

Como se mencionó en el estado del arte, la hidrólisis puede ser de carácter enzimático o de carácter ácido. Para posibilitar la simulación de ambos procesos y la obtención de resultados distintos, se establece un set de reacciones diferentes en función del tipo de hidrólisis, variando los parámetros de conversión siguiendo un estudio anterior en el que se señala que para la hidrólisis ácida con H_2SO_4 se da una conversión de la celulosa del 91% y de la hemicelulosa del 89%. En cambio, para la hidrólisis enzimática se establece que, en concordancia con dicho estudio, la conversión de la celulosa será del 93% y la de la hemicelulosa del 76% [53].

3.2.4 Simulación fermentación

La tercera etapa del proceso global de obtención es la fermentación. De manera similar a la hidrólisis, como se observa en la Figura 3-13, se necesita un reactor de conversión en el que se establecerán las reacciones de simplificación de la glucosa y la xilosa en etanol y CO_2 , los coeficientes estequiométricos y los porcentajes de conversión. Asimismo, se necesita la conexión de las corrientes de enzimas, que en la fermentación se denominarán con el nombre de Zimomona, y de los productos obtenidos de la hidrólisis.

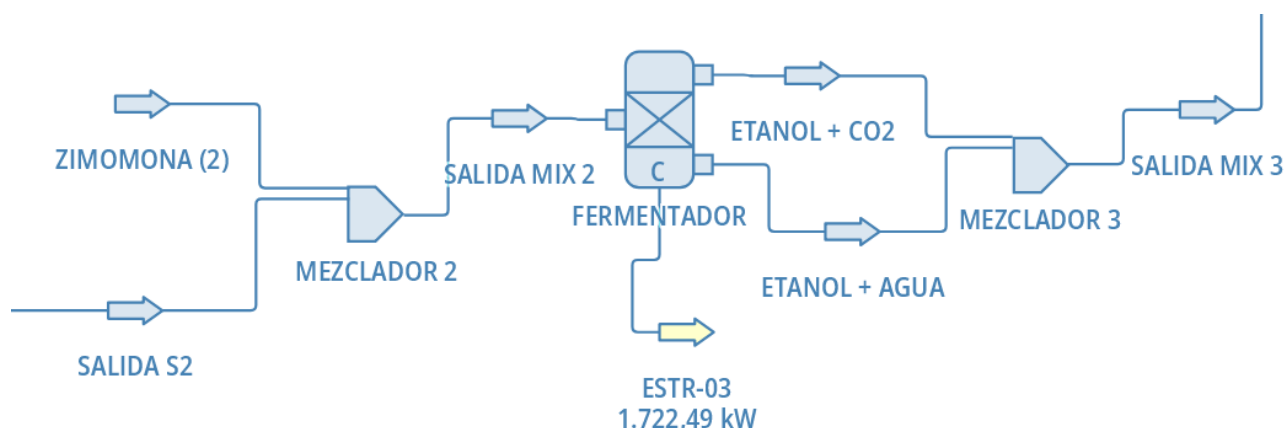


Figura 3-13 Proceso de fermentación simulado

Las reacciones que tendrán lugar para la fermentación serán:

- Reacción de fermentación de la glucosa: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2CH_3CH_2OH$ **Ecuación 3-7**
- Reacción de fermentación de la xilosa: $3C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5CO_2 + 5CH_3CH_2OH$ **Ecuación 3-8**

Tal y como se observa en la Figura 3-14, establecemos la reacción de la xilosa de acuerdo a la Ecuación 3-8.

Edit Conversion Reaction

Identification

Name:

Description:

Components/Stoichiometry

Name	Molar Weight	ΔH_f (kJ/kg)	Include	BC	Stoich. Coeff.
Glucose	180,16	-5745	☐	☐	0
Water	18,0153	-13422,7	☐	☐	0
Xylose	150,13	-5707,52	☒	☒	-3
Coniferyl alcohol	180,2	-2048,86	☐	☐	0
CELULOSA1	162,14	-5748,76	☐	☐	0

Stoichiometry: Heat of Reaction (kJ/kmol_BC) (25 °C):

Equation:

Conversion Reaction Parameters

Base Comp: Phase:

Conversion [%, f(T)] = T in K

Use '.' as the decimal separator on the conversion expression.

Figura 3-14 Establecimiento de la reacción de simplificación de la xilosa

En el reactor, es posible configurar la atmósfera en la que tiene lugar la conversión, en este caso serán 37 °C y 1 atm. Además, para definir los parámetros de reacción será indispensable la elección del paquete de propiedades termodinámicas, en esta ocasión también elegiremos el UNIFAC, como en la hidrólisis.

De acuerdo con los porcentajes de conversión del 99,6% de glucosa y del 86,3% de xilosa fijados previamente, la salida del reactor de fermentación se compondrá de dos corrientes, una principalmente gaseosa de CO₂ y otra con los productos de la fermentación, la glucosa y la xilosa restantes, así como lo que queda de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina inicial.

3.2.5 Simulación destilación

La última etapa del proceso de obtención de etanol de origen celulósico es la destilación. Para conseguir una correcta separación del bioetanol del resto de productos de la fermentación es necesario realizarlo en varios pasos para conseguir una recreación fiel de este último proceso.

El primer paso de la destilación es la introducción del flujo del producto del fermentador en un separador vapor-líquido que nos permita sacar el CO₂. Las salidas de este operador corresponden con las de líquido ligero y pesado que posteriormente se vuelven a mezclar con un mixer como se aprecia en la Figura 3-15. La temperatura y la presión fijadas serán 30 °C y 1,1 atm. En cuanto al paquete de propiedades termodinámicas se establece que será el Peng-Robinson.

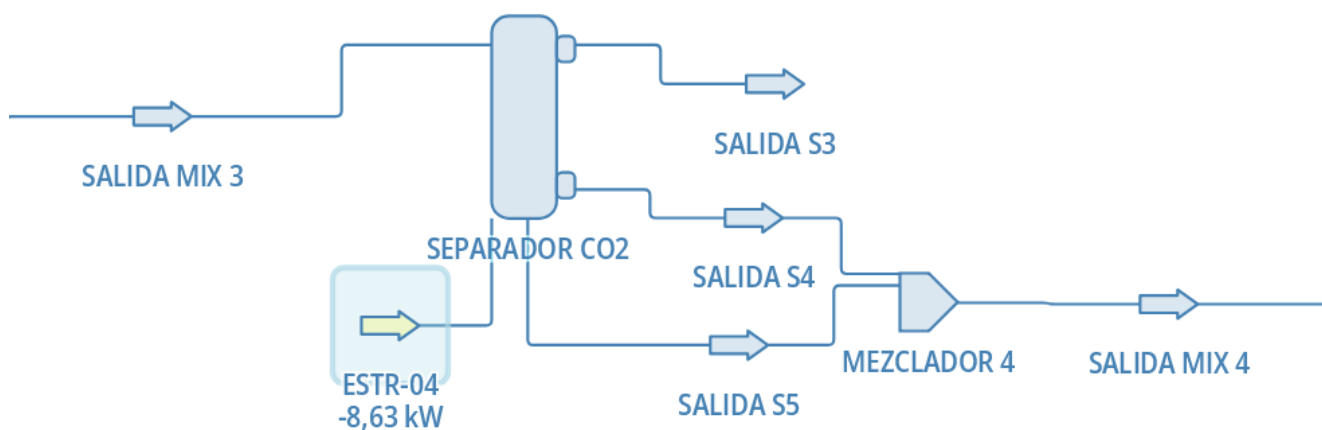


Figura 3-15 Proceso de extracción de CO₂

A continuación, se utiliza un separador de componentes, como el que se refleja en la Figura 3-16, que proceda a separar el etanol y el agua del resto de componentes en términos de un 100% de separación y mediante la aplicación del paquete Peng-Robinson, según lo recomendado.

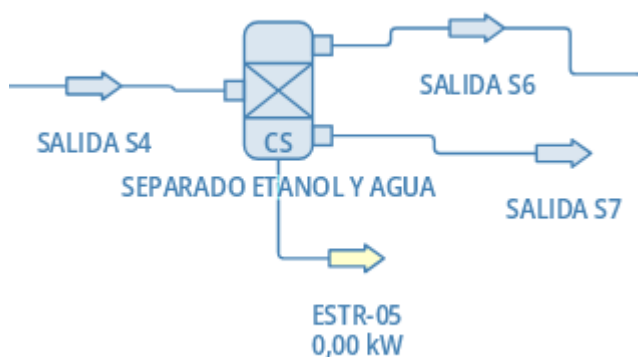


Figura 3-16 Separación del etanol y el agua del resto de componentes

Debido a las similares características termodinámicas entre el etanol y el agua es necesaria una destilación especial para conseguir separar el etanol y liberarlo para una correcta utilización del mismo,

esta destilación se denomina azeotrópica. Para posibilitar la simulación de este singular proceso de destilación es necesario utilizar una extensión del programa que viene incluida, el ChemSep, ya que la destilación rigurosa no permite simular la destilación de forma correcta, debido a que en ella no se contempla la mezcla azeotrópica de los compuestos agua-etanol. Para ello, se busca el operador cape-open en la barra inferior y lo arrastramos para que aparezca la pantalla que se muestra en la Figura 3-17, seleccionando una destilación de tipo azeotrópico y de 44 ciclos.

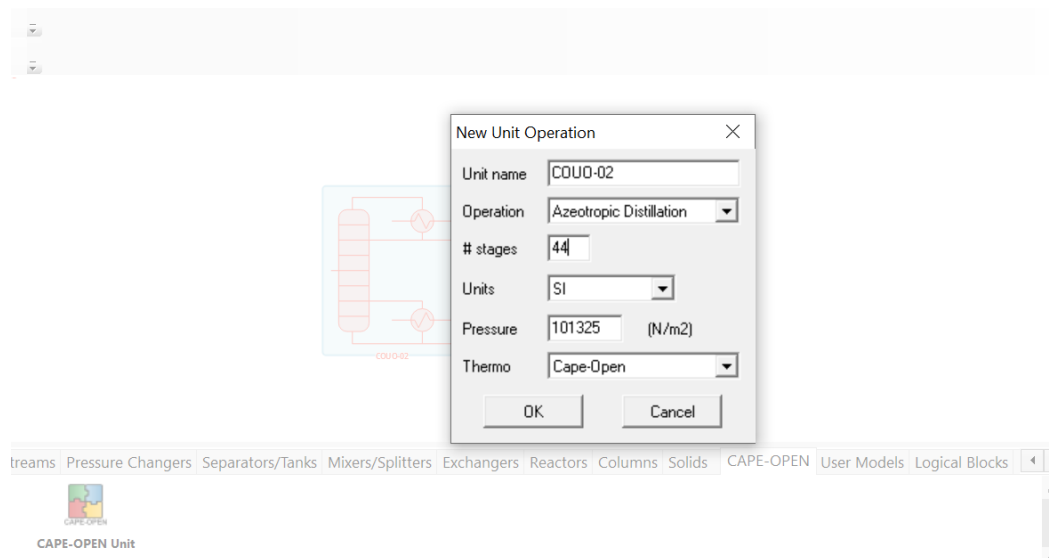


Figura 3-17 Selección de una columna de destilación azeotrópica de 44 ciclos en ChemSep

A continuación, se procede a configurar la columna de destilación azeotrópica. Lo primero será configurar el modo de operación, estableciendo que el estado de las salidas de la columna serán ambas completamente líquido, tal y como se muestra en la Figura 3-18.

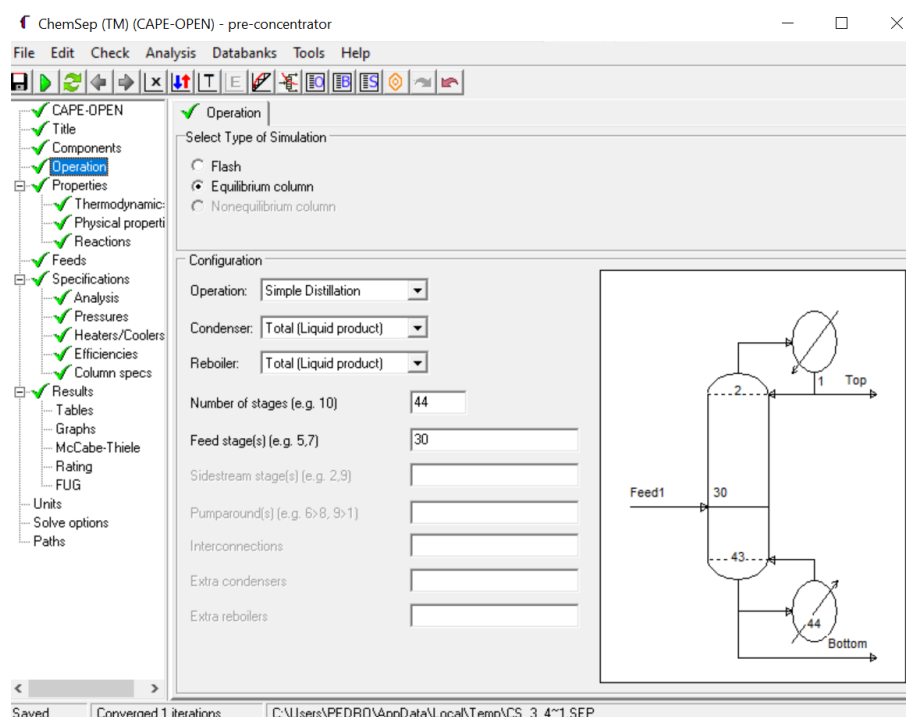


Figura 3-18 Selección de modo de operación de destilación

Prosiguiendo con la configuración de la destilación se establecerán las propiedades termodinámicas en las que operará. Como se aprecia en la Figura 3-19, se seleccionará el k-value DECHEMA, el

coeficiente de actividad será UNIQUAC, la presión de vapor será Antoine y la entalpía elegida será la ideal en este caso, de acuerdo a la configuración establecida en ejemplos anteriores.

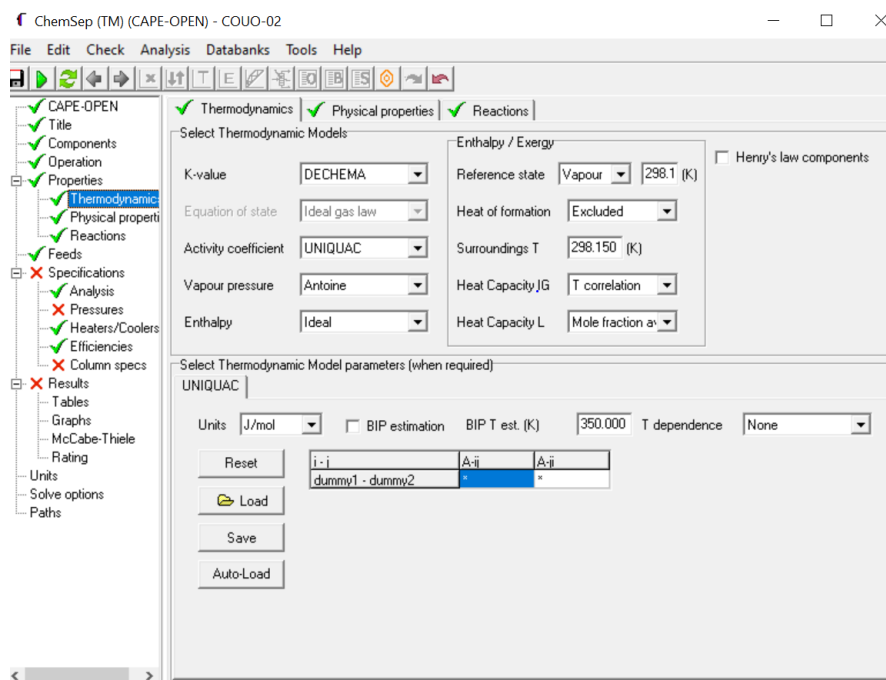


Figura 3-19 Selección de las propiedades termodinámicas en ChemSep

Por último, se establecen las presiones de trabajo y las especificaciones de la columna. De acuerdo con las gráficas de separación azeotrópica del agua y del etanol, se designa como fracción molar de salida superior una separación de 0,96 de etanol y seleccionando 0,001 de etanol para la salida inferior, como se puede observar en la Figura 3-20. En relación a la presión, reseñar que será de 1,1 atm.

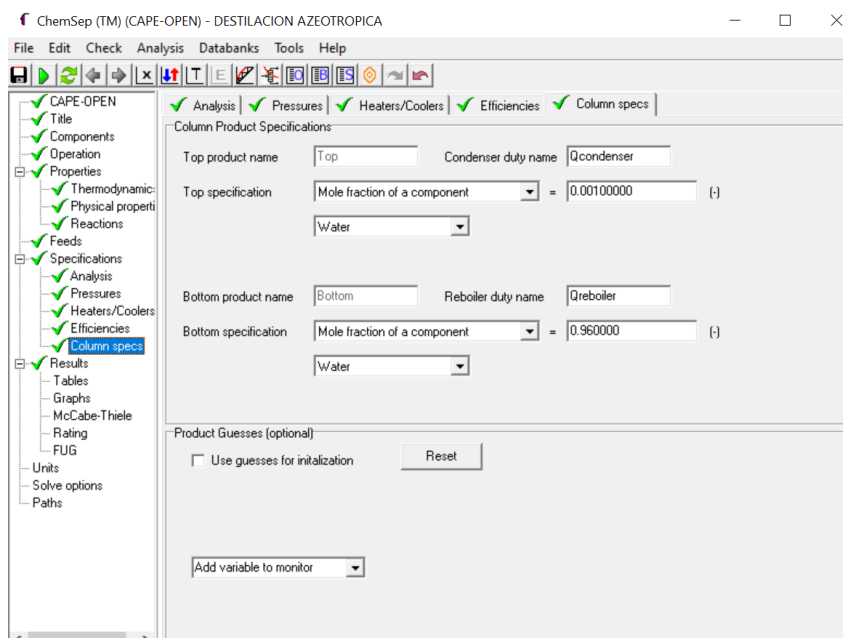


Figura 3-20 Selección de la fracción molar de las salidas de la columna azeotrópica

4 RESULTADOS

Una vez definidos y explicados los diferentes elementos de la simulación, se presenta en este apartado los modelos globales obtenidos. Con el propósito de emplear los resultados obtenidos en el trabajo experimental para la simulación, se expondrán, en primer lugar, la composición química porcentual del residuo algal resultante de su análisis en el laboratorio. Finalmente, se analizarán los resultados obtenidos de la simulación de las distintas configuraciones posibles del proceso global y se compararán con los del proceso experimental de obtención de bioetanol, llevados a cabo con anterioridad en diferentes estudios, con el objetivo de validar el modelo.

4.1 Antecedentes

Con la intención de alcanzar sólidas conclusiones acerca del funcionamiento del software, se basarán los procesos químicos de simulación en estudios llevados a cabo empíricamente anteriormente. En especial, se utilizarán los estudios del AF Gutiérrez [30] y del AF Seguí [55] como modelos para la recreación de procesos.

El proceso simple de obtención de bioetanol mediante hidrólisis ácida se basará en el estudio del AF Gutiérrez [30], quien realiza diversos experimentos de obtención de bioetanol usando H_2SO_4 variando la concentración de la disolución entre los valores de 5, 7 y 9%, así como el ratio mL de disolución por gramo de muestra de residuo algal entre valores de 5, 7, 10 y 13 mL/g. Obteniendo los mejores resultados cuando se usa la disolución de H_2SO_4 al 9% y se emplea un ratio de 7 mL/g de residuo.

En el caso del estudio del AF Seguí [55], se lleva a cabo el proceso de obtención de bioetanol con uso de pretratamiento químico con NaOH mediante diversos experimentos variando la concentración del mismo entre el 0,5 y el 1%, así como el ratio de disolución de NaOH en relación a la masa de materia a tratar entre valores de 4, 7 y 10 mL/g. Para este estudio, se fija el modo de operación de mayor eficiencia del estudio anterior [30], una concentración de 9% en la disolución de H_2SO_4 y una relación de 7mL de corriente ácida por cada gramo de residuo algal a tratar. Finalmente, en dicho Trabajo Fin de Grado se aprecia que las mejores condiciones para optimizar el proceso son el uso de NaOH de concentración al 1% con entrada de la corriente en una relación de 10:1 mL y gramo de muestra de residuo algal.

4.2 Modelización

Tras proceder a tratar el residuo de alga en el laboratorio como se expone en el apartado análisis de la materia prima, se muestran los resultados obtenidos en la siguiente tabla (tabla 4-1):

Muestras	Muestra 1	Muestra 2
%Lignina	32,30	31,04
%Holocelulosa	67,22	68,65
%Celulosa	39,66	40,25
%Hemicelulosa	27,56	28,40
%Volátiles	0,48	0,31

Tabla 4-1 Resultados de la determinación de la composición química del residuo algal

Tras lo expuesto en la Tabla 4-1, al comparar los resultados obtenidos con los recabados en el TFG del AF Luis Seguí Gómez de Olea [55], en el cual se determinó que el contenido de celulosa presente en las algas fue del 37% sin emplear pretratamiento, se observa que la proporción de celulosa resultante fue ligeramente menor a la obtenida en esta ocasión. Esto se puede deber a que el método llevado a cabo para dicha determinación no fue exactamente el mismo. Además, es de suma importancia destacar que la proporción de celulosa en las macroalgas oscila en un amplio rango de valores en función de la especie a utilizar, pudiendo variar el contenido de celulosa entre un 9%, como es el caso del alga verde *Ulva Lactuca*, y un 70% como se puede encontrar en el alga parda *Eucheuma Denticulatum Spinosum*, según investigaciones anteriores [53–55].

Siguiendo la composición resultante del tratamiento del residuo algal y las condiciones de operación óptimas que se exponen en los estudios de Gutiérrez y Seguí [30, 55], se procede a realizar el modelado y presentar los resultados obtenidos al simular el proceso en los distintos modos de operación bajo unas condiciones atmosféricas determinadas. Para llevar a cabo la simulación se ha partido en todos los casos de una cantidad de 129,47 kg/s de residuo algal.

4.1.1 Modelo sin pretratamiento

Para llevar a cabo la simulación, se introducen, en primer lugar, los datos obtenidos experimentalmente, de los que nos valdremos para fijar la composición química porcentual de la muestra de residuo algal. Para ello se fija el porcentaje de lignina, hemicelulosa y celulosa, así como el porcentaje de compuestos volátiles que componen las algas. Estos compuestos volátiles se simulan en modo de proteínas, vitaminas y complejos polisacáridos vegetales basándonos en estudios previos como el referenciado de la Universidad de Chile[52]. Siendo así los compuestos creados en el DWSIM e introducidos en la corriente inicial la Niacina, el d-Manitol y el L-ácido absórbico, representantes de los polisacáridos y vitaminas que acompañan a la hemicelulosa, a la celulosa y a la lignina.

En la se puede observar el modelo global con cada una de las fases explicadas anteriormente y conectadas entre sí. El proceso comenzará mediante la hidrólisis a través de la entrada en el reactor de conversión de la corriente "ALIMENTACIÓN" que simulará el residuo de alga utilizado y una segunda corriente, "AGUA", que lleva agua con enzimas que favorecen el proceso de hidrólisis en el reactor de conversión. La "SALIDA H2" será la que contenga la glucosa y la xilosa producidas en la hidrólisis hasta un Separador de Componentes para eliminar la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Posteriormente, la mezcla de la corriente enzimática "Zimomona" y la salida del Separador de Componentes formará la corriente "SALIDA MIX 2", la cual entrará en el fermentador y tendrá las salidas "ETANOL+AGUA" y "ETANOL + CO₂", que llevarán etanol, agua y CO₂ y se unirán en el mezclador 3 formando la corriente "SALIDA MIX 3". Esa corriente irá al separador de CO₂ y posteriormente a otro Separador de Componentes para aislar el etanol y el agua previa a la destilación azeotrópica que conseguirá separar etanol al 96% en la corriente "ETANOL".

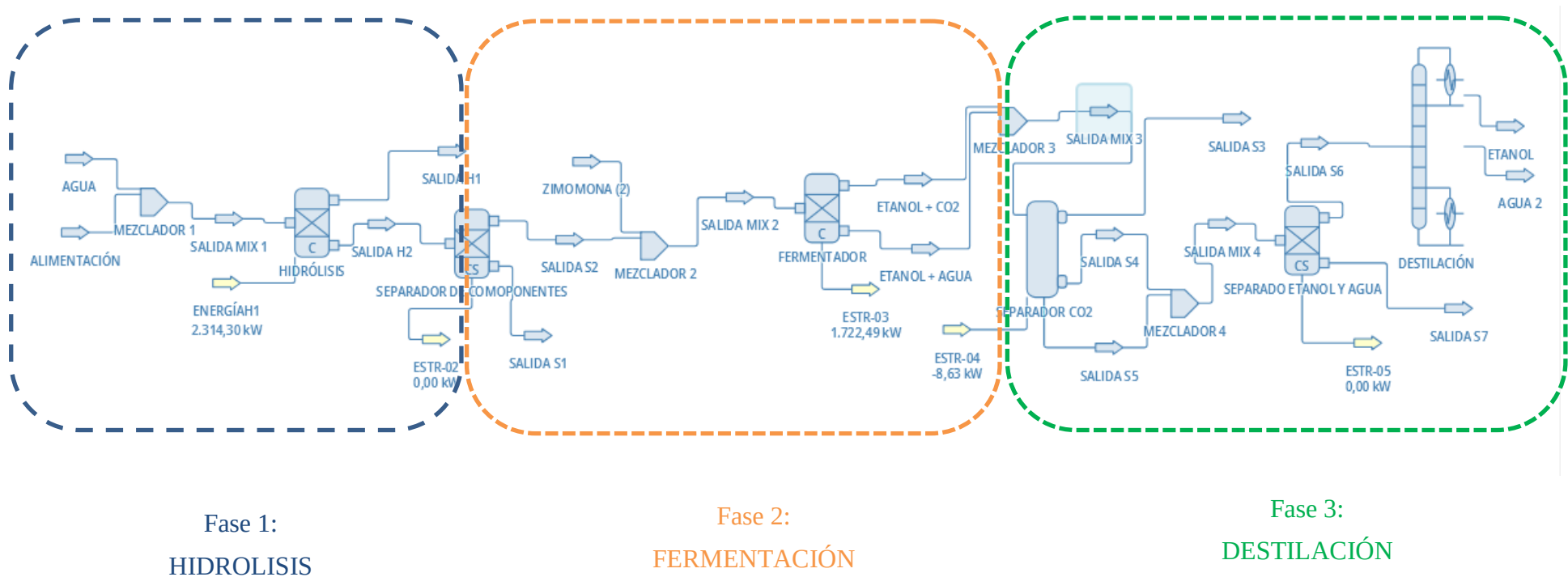


Figura 4-1 Proceso simple de obtención de bioetanol

4.2.1 Modo pretratamiento químico

Como se explicó anteriormente en este trabajo, el proceso de obtención de bioetanol puede ser optimizado, en primera instancia, mediante la aplicación de un pretratamiento a la materia de residuo algal utilizado como materia prima con el fin de facilitar la accesibilidad a la materia celulósica durante la hidrólisis e incrementar la cantidad de glucosa y xilosa obtenidas.

Para su implementación en la simulación se decide emplear un pretratamiento químico de base alcalina, en base a estudios anteriores [61]. Se comenzará añadiendo antes del proceso de hidrólisis, como se aprecia en la Figura 4-2, un reactor que se nombra como “PRETRATAMIENTO” en el que se introduce una corriente de NaOH al 10%, y la corriente “ALIMENTACIÓN” utilizada con anterioridad, teniendo en cuenta los datos obtenidos experimentalmente. Las salidas del mismo “SALIDA P1” y “SALIDA P2” se unirán junto con la corriente de agua y enzimas para llevar a cabo la hidrólisis y el resto del proceso tal y como se explicó en el apartado anterior.

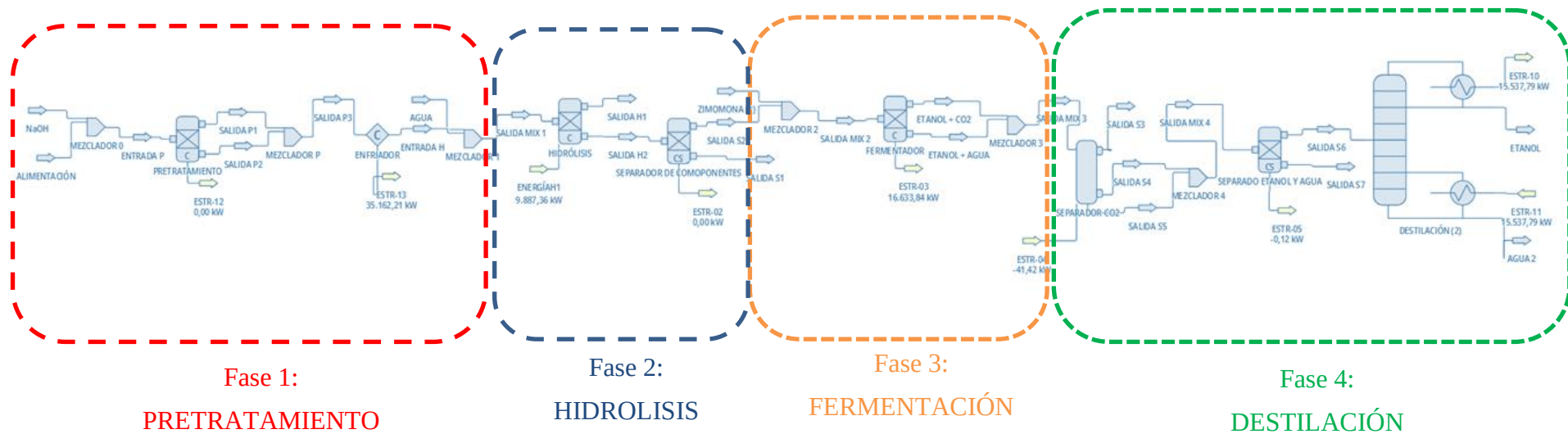


Figura 4-2 Simulación del proceso de obtención de bioetanol incluyendo pretratamiento

4.3 Resultados de la simulación

4.3.1 Sin pretratamiento

Tras describir la simulación del proceso químico de generación de bioetanol en el software DWSIM en el desarrollo del modelo, en el presente apartado se muestran los resultados obtenidos a partir de los flujos iniciales, de acuerdo a la concentración de los distintos componentes presentes en el residuo algal sin aplicarle pretratamiento.

En función del tipo de hidrólisis que se lleve a cabo para la descomposición de los polisacáridos de carácter vegetal se distinguirá entre hidrólisis ácida y enzimática.

4.3.1.1 Hidrólisis ácida

Para simular la hidrólisis ácida se seguirá el modo de operación óptimo presentado en el estudio llevado a cabo por el AF Gutiérrez [30], en el que se utilizaba junto a la muestra de residuo algal, una corriente de alimentación del reactor de hidrólisis de H_2SO_4 al 9% y un ratio de 7 mL/g de alga a fin de lograr que la hidrólisis tenga lugar.

En función de lo representado en el apartado de modelación de la simulación del proceso que emplea hidrólisis ácida, se obtienen los resultados que se observan en la Tabla 4-2.

Corriente	Flujo molar (mol/s)	Flujo másico (kg/s)	T ^a (K)	P (Pa)
ALIMENTACIÓN	822,64	129,47	323,15	141855
AGUA	46786,10	909,70	323,15	141855
ETANOL	400,12	17,98	352,34	111485

Tabla 4-2 Resultados de la simulación del proceso simple de obtención de bioetanol con hidrólisis ácida

Como se puede apreciar en la Tabla 4-2 y tal y como se indicó anteriormente, se elige configurar el valor de los flujos de entrada fijando un valor de 129,47 kg/s de alga y una corriente de H_2SO_4 al 9% con un ratio de 7 respecto a la muestra de residuo algal a tratar. En relación a la corriente de producto final, destacar que el flujo másico obtenido de biocombustible es de 17,98 kg/s lo que corresponde a un 0,96 de fracción molar de etanol. En términos de eficiencia reseñar que el rendimiento del proceso será del 14,11%. Si se compara este resultado con aquellos obtenidos en el Trabajo Fin de Grado del AF Gutiérrez Ramos [30], y que aparecen representados en la Tabla 4-3, el rendimiento del proceso de obtención de este bioetanol de tercera generación (representado por $Y_{(P/S)}$) será como máximo de 10,72%, lo que supone un 3,5% menos de lo obtenido mediante la simulación del proceso.

Nº	mtd ρ (v/v)	Vol _{dest} (mL)	Vol _{et} (mL)	Conc. (g/L)	Rend. (g/g)	Y(P/S)
2 (III)	2,60	56,00	1,45	20,67	0,19	4,78
16 (II)	6,35	19,00	1,20	50,48	0,21	10,72

Tabla 4-3 Rendimiento bioetanol, fermentación y volumen obtenido [30]

4.3.1.2 Hidrólisis enzimática

Con el propósito de estudiar la influencia de la hidrólisis enzimática en la simulación, como se presenta en estudios previos [56], la entrada en el reactor de hidrólisis estará constituida por la muestra de residuo algal junto a una corriente de agua portadora de enzimas, que actuarán como catalizador en el presente proceso. Siguiendo lo expuesto en el estudio citado con anterioridad [56], la corriente entrante contará únicamente con agua, ya que el DWSIM no permite la inclusión de enzimas como componente de partida. Dado que la función de las enzimas es acelerar el proceso, esto se tiene en cuenta a la hora de diseñar la cinética del reactor. Destacar que la relación entre la cantidad corriente enzimática a utilizar por gramo de residuo a tratar es la misma que la empleada en la hidrólisis ácida, siendo el ratio de 7.

De acuerdo a lo anteriormente descrito, los resultados obtenidos para el proceso de obtención de bioetanol mediante hidrólisis enzimática se muestran en la siguiente tabla (Tabla 4-4):

Corriente	Flujo molar (mol/s)	Flujo másico (kg/s)	T ^a (K)	P (Pa)
ALIMENTACIÓN	822,64	129,47	323,15	141855
AGUA	49674,00	894,89	323,15	141855
ETANOL	340,95	15,32	352,34	111485

Tabla 4-4 Resultados de la simulación del proceso simple de obtención de bioetanol con hidrólisis enzimática

Como se puede observar, el flujo másico de etanol resultante del proceso global empleando hidrólisis enzimática es de 15,32 kg/s, lo que supone un rendimiento del 11,83%, menor del que se obtiene del proceso que emplea la hidrólisis ácida. Cabría esperar que los resultados de la hidrólisis enzimática dieran mejor rendimiento que la ácida [56], esto puede ser debido a que para realizar la simulación se han utilizado como valores de partida los resultados experimentales de la hidrólisis ácida, que no necesariamente tienen que ser los más adecuados para la hidrólisis enzimática.

4.3.2 Con pretratamiento

Se procede a mostrar y analizar los resultados del proceso global de obtención de bioetanol, esta vez utilizando un pretratamiento en base alcalina con un corriente de NaOH al 1% y un ratio de 10 mL/g de alga a tratar, que se muestran como los de mayor eficiencia en el trabajo del AF Seguí [55]. Al igual que con el proceso sin pretratamiento, se ha llevado a cabo la simulación del proceso de bioetanol con pretratamiento empleando hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática.

4.3.2.1 Hidrólisis ácida

Tal y como se explicó previamente, la hidrólisis ácida se simulará con una corriente de entrada de H₂SO₄ al 9% y un ratio de 7 mL de ácido/g de alga, que actuará como catalizador en la reacción de hidrólisis. En la Tabla 4-5 se presentan los resultados obtenidos.

Corriente	Flujo molar (mol/s)	Flujo másico (kg/s)	T ^a (K)	P (Pa)
ALIMENTACIÓN	822,64	129,47	323,15	141855
NaOH	70406,90	1275,41	333,15	101325
AGUA	46786,10	909,70	323,15	141855
ETANOL	431,07	19,37	352,34	111485

Tabla 4-5 Resultados de la simulación del proceso de obtención bioetanol de hidrólisis ácida con pretratamiento

En este caso, el flujo final de bioetanol obtenido fue de 19,37 kg/s, con una fracción molar de 0,96, resultando un rendimiento del 14,9%. Esto supone casi un 1% más con respecto al que se consigue sin pretratamiento.

Comparando los resultados obtenidos en esta simulación con aquellos logrados experimentalmente en el TFG del AF Seguí [55], se puede afirmar que mediante simulación se obtiene un rendimiento de hasta un 13% más

4.3.2.2 Hidrólisis enzimática

En este caso se procedió a la simulación del proceso de obtención de bioetanol con pretratamiento, esta vez mediante el empleo de la hidrólisis enzimática, obteniendo los resultados de la siguiente tabla (Tabla 4-6).

Corriente	Flujo molar (mol/s)	Flujo másico (kg/s)	T ^a (K)	P (Pa)
ALIMENTACIÓN	822,64	129,47	323,15	141855
NaOH	70406,90	1275,41	333,15	101325
AGUA	49674,00	894,89	323,15	141855
ETANOL	424,50	19,09	352,34	111485

Tabla 4-6 Resultados de la simulación del proceso de obtención bioetanol de hidrólisis enzimática con pretratamiento

Como se puede ver en la tabla, la corriente obtenida de bioetanol de fracción molar de 0,96 fue de 19,09 kg/s y, por lo tanto, el rendimiento que se alcanzó estuvo en torno al 15%, valor prácticamente igual que aquel obtenido para la hidrólisis ácida.

Si estos resultados son comparados con aquellos mostrados en la Tabla 4-7, correspondientes al estudio de la simulación de producción de bioetanol a partir del bagazo de caña con hidrólisis enzimática realizada por otros autores [56], se puede observar que el rendimiento obtenido en este último caso asciende a un 32%. Este resultado es hasta un 17% superior que el obtenido mediante la simulación realizada cuando empleamos el residuo de macroalgas como materia prima, lo cual tiene sentido pues el bagazo de caña contiene hasta un 56% de celulosa, lo que supone un 15% adicional con respecto a nuestra muestra de residuo algal empleada en este caso.

Corriente	Flujo másico (kg/h)	Rendimiento global
ALIMENTACIÓN	45413,70	32,39%
ETANOL	14672,00	

Tabla 4-7 Resultados simulación proceso de obtención de bioetanol a partir de bagazo de caña

4.4 Optimización de resultados

Por último, de cara a optimizar el proceso, se busca el mayor rendimiento posible a partir del mejor resultado obtenido, que ha sido aquel logrado en el proceso de producción de bioetanol con pretratamiento químico e hidrólisis ácida.

En primer lugar, se verá la influencia de la cantidad de ácido sulfúrico en la hidrólisis ácida, manteniendo constantes el resto de variables del proceso. Como se puede apreciar en la Figura 4-3, la cantidad de etanol producida aumenta exponencialmente conforme disminuye la relación ácido/residuo algal.

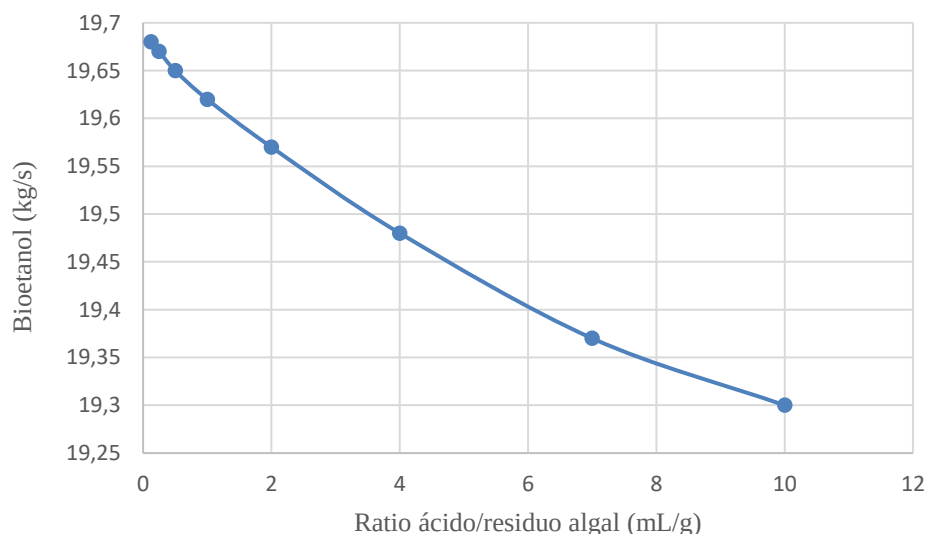


Figura 4-3 Variación de la salida de bioetanol en función del ratio ácido/residuo algal

De la misma manera, si fija la concentración y la relación de mayor eficiencia para la entrada de H_2SO_4 , se observa como disminuyendo la relación entre el NaOH entrante y la muestra a tratar, aumenta el rendimiento de manera considerable, tal y como se aprecia en la Figura 4-4.

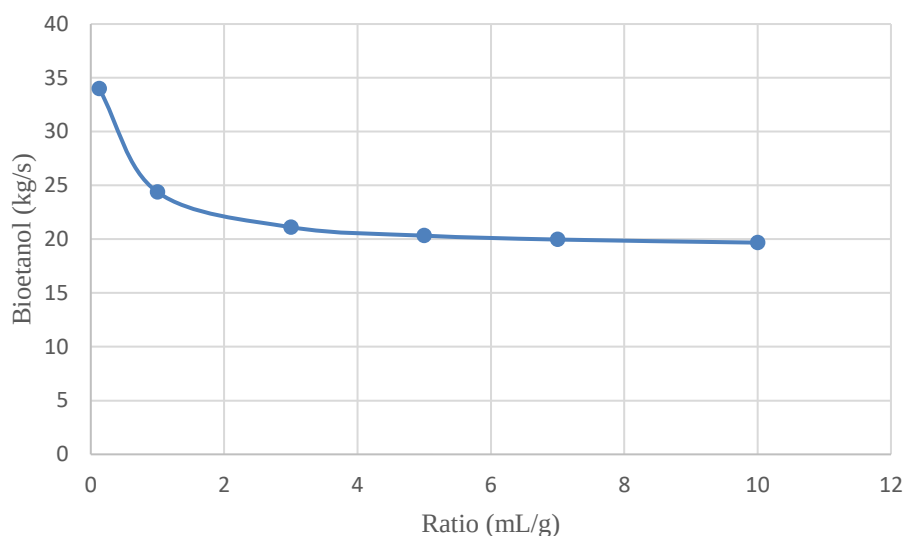


Figura 4-4 Variación de la salida de bioetanol en función de la relación mL de NaOH al 1% por g de materia a tratar

Tras analizar los resultados, se puede apreciar que el rendimiento es mejor cuanto menor sea relación tanto de la corriente ácida o enzimática en la hidrólisis, como en la de NaOH en el pretratamiento.

Teniendo en cuenta estos resultados se podría decir que las mejores condiciones para este proceso serían una relación mL/g de alga de 0,125 para la corriente de NaOH al 1%, si el proceso consta de pretratamiento, y la misma para la corriente enzimática o de H_2SO_4 al 9% durante la hidrólisis, alcanzando un rendimiento de 26% hasta un 10% más del máximo alcanzado hasta el momento.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Este trabajo se ha centrado en la simulación del proceso de obtención de bioetanol de tercera generación, por ello se ha estudiado la influencia de diversos modos de operación buscando la mayor eficiencia. Se han llevado simulaciones para analizar la influencia del pretratamiento y del tipo de hidrólisis (ácida y enzimática) empleada en el proceso. Además, para validar el modelo en alguno de los procesos se han empleado los datos experimentales de Trabajos previos de Fin de Grado.

En el caso del proceso de obtención de bioetanol con pretratamiento e hidrólisis ácida, se ha obtenido un rendimiento del 14.9%, ligeramente mayor que en la simulación sin pretratamiento. Estos resultados son similares a los obtenidos de manera experimental por el AF Seguí Gómez (13%). En cuanto al proceso de hidrólisis enzimática, se mejora el rendimiento cuando se utiliza el pretratamiento con hidróxido sódico. Estos resultados permiten afirmar que el modelo propuesto en el presente Trabajo Fin de Grado podría ser válido para simular el proceso de obtención de bioetanol a partir de residuo algal.

Finalmente, cabe destacar que el rendimiento del proceso de obtención de bioetanol de tercera generación, tanto simulado como experimental, es todavía menor en relación al proceso industrial que puede llegar hasta valores en torno al 65%. Es por ello que se debe ahondar en el estudio de este proceso con el propósito de optimizarlo y hacerlo más atractivo en términos de eficiencia industrial.

5.2 Líneas futuras

Durante la realización del presente trabajo se han observado diversas líneas futuras que podrían optimizar el rendimiento del proceso industrial de obtención de bioetanol y posibilitar su creciente implementación.

5.2.1 Variables de simulación

Teniendo en cuenta multitud de estudios previos, se evidencia que la implementación de ultrasonidos optimiza los resultados de obtención de bioetanol. Por ello, se considera necesario continuar estudiando de manera más profunda la simulación y la implementación de ultrasonidos y cuál sería el efecto de los mismo durante el pretratamiento y la hidrólisis, de cara a prever la influencia mecánica de la sonicación sobre la muestra celulósica.

Asimismo, se debe tener en cuenta si el empleo de ultrasonidos supondría un cambio de la influencia de la relación de la corriente ácida y la corriente enzimática en función de la muestra de residuo algal a tratar, en los resultados obtenidos en términos de bioetanol obtenido y rendimiento global del proceso.

5.2.2 Viabilidad de su uso en la Armada

Como se demuestra anteriormente, la implementación del bioetanol en las plantas de propulsión actuales se considera imposible, por las características de las unidades. Sin embargo, las propiedades del bioetanol como combustible hace que se deba considerar si podría usarse en la propulsión embarcaciones rápidas y ligeras como son las lanchas neumáticas RHIB utilizadas para multitud de propósitos en las unidades así como en las embarcaciones tipo LCM de desembarco operadas por el Grupo Naval de Playa, empleadas en operaciones anfibas o en misiones de apoyo a la población civil como se hizo en la isla de la Palma transportando a los agricultores hasta sus cultivos [62].

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jorge Pablo Díaz Velilla, *Sistemas de Energías Renovables*.
- [2] “Qué son las energías renovables y cuáles son sus beneficios | BAXI.” <https://www.baxi.es/ayuda-y-consejos/normativa-y-renovables/que-son-las-energias-renovables> (accessed Feb. 01, 2022).
- [3] “¿Qué es el Acuerdo de París? | CMNUCC.” <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/que-es-el-acuerdo-de-paris> (accessed Feb. 01, 2022).
- [4] Defensa.com, “Sistema de propulsión del Juan Carlos I - Noticias Defensa En abierto,” 2018, Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.defensa.com/en-abierto/sistema-propulsion-juan-carlos-i>
- [5] “IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change.” https://archive.ipcc.ch/home_languages_main_spanish.shtml (accessed Feb. 01, 2022).
- [6] “Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030 - Agenda 2030.” <https://www.mdsocialesa2030.gob.es/agenda2030/index.htm> (accessed Feb. 01, 2022).
- [7] “Data & Statistics - IEA.” <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20transition%20indicators&indicator=ETISharesInPowerGen> (accessed Jan. 31, 2022).
- [8] Julieta C. Schallenberg Rodríguez Gonzalo Piernavieja Izquierdo Carlos Hernández Rodríguez Pedro Unamunzaga Falcón Ramón García Déniz Mercedes DíazTorres Delia Cabrera Pérez Gilberto Martel Rodríguez Javier Pardilla Fariña Vicente Subiela Ortin, *Energías Renovables y Eficiencia Energética*. 2008.
- [9] “Diferencias entre energía termosolar y fotovoltaica.” <http://www.laenergiadelcambio.com/diferencias-entre-energia-termosolar-y-fotovoltaica-2/> (accessed Feb. 01, 2022).
- [10] International Maritime Organization, “IMO 2020 : consistent implementation of MARPOL Annex VI,” OMi, 2020, Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.imo.org/es/MediaCentre/PressBriefings/Paginas/34-IMO-2020-sulphur-limit-.aspx>
- [11] Dirección General de Armamento y Material, *Estrategia de Tecnología e Innovación*. 2020. Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.tecnologiaeinnovacion.defensa.gob.es/es-es/Estrategia/Paginas/Defensa.aspx>
- [12] “Programa Submarino S-80”, Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.defensa.gob.es/Galerias/dgamdocs/programa-S-80.pdf>

- [13] R. Ximhai, C. Castro-Martínez, ; Laura, I. Beltrán-Arredondo, and J. Carlos Ortiz-Ojeda, “Producción de biodiesel y bioetanol: ¿Una alternativa sustentable a la crisis energética? producción de biodiesel y bioetanol: ¿una alternativa sustentable a la crisis energética?,” vol. 8, pp. 93–100, 2012.
- [14] R. Abascal Fernández, “Estudio de la Obtención de Bioetanol a partir de diferentes tipos de Biomasa Lignocelulósica. Matriz de reacciones y optimización,” 2017.
- [15] McGinnis y Shafizadeh, *Chemical composition and thermal analysis of cottonwood*. 2001.
- [16] S. C. Rabelo, “A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production,” 2007.
- [17] M. Barroso Casillas, “Pretratamiento de Biomasa Celulósica para la obtención de Etanol en el marco de una Biorrefinería,” Madrid, 2010. Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <https://core.ac.uk/download/pdf/148659885.pdf>
- [18] M. N. Aftab, I. Iqbal, F. Riaz, A. Karadag, and M. Tabatabaei, “Different Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Use in Biofuel Production,” *Biomass for Bioenergy - Recent Trends and Future Challenges*, Nov. 2019, doi: 10.5772/INTECHOPEN.84995.
- [19] T. Meza-Gaspar, H. A. Váquiro-Herrera, R. I. Castillo-Zamudio, I. Paniagua-Martínez, C. Ozuna, and E. Corona-Jiménez, “obtención de pectina de guayaba (psidium guajava l.var. media china) mediante hidrólisis ácida asistida con ultrasonido de alta intensidad,” vol. 2, pp. 575–581, 2017.
- [20] S. Behera, “Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass,” 2014.
- [21] S. J. Suárez Forero, “Pretratamiento Químico con Peróxido de Hidrógeno,” 2017.
- [22] P. Kumar, “Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production,” 2009.
- [23] “Hidrólisis: qué es, cómo se lleva a cabo y cuál es su importancia | Renovables Verdes.” <https://www.renovablesverdes.com/hidrolisis/> (accessed Feb. 01, 2022).
- [24] C. Navajas Alcalde, “Estudio de Metodologías Limpias para la Extracción de Polifenoles de Orujo,” 2019. Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <https://academica-e.unavarra.es/xmlui/bitstream/handle/2454/33676/TFG%20FINAL.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [25] R. Aguilar, “Kinetic study of acid hydrolysis of sugarcane bagasse,” *J Food Eng*, 2002.
- [26] K. Karimi, “Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials,” 2007.
- [27] “View of Evaluation of the Enzymatic Hydrolysis of Wet White Assisted with Ultrasound to Obtain Hydrolyzed Collagen.” <https://revistas.uptc.edu.co/index.php/ingenieria/article/view/9654/8016> (accessed Feb. 01, 2022).
- [28] R. Kunke, *Yeast and Biochemistry of Ethanol Fermentation, Principles and Practices of Winemaking*. 1996.
- [29] M. E. Espinosa Díaz, “Obtención de Bioetanol a partir de Malanga por medio de Hidrólisis y Fermentación de Azúcares,” Quito, 2017. Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/9777/1/T-UCE-0017-006-2017.pdf>
- [30] C. Gutiérrez Ramos, “Aprovechamiento de residuo algal para la obtención de bioetanol de tercera generación,” 2018. Accessed: Mar. 04, 2022. [Online]. Available: <http://calderon.cud.uvigo.es/bitstream/handle/123456789/227/Guti%20Ramos%20Carlos%20memoria.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- [31] A. Ranjan, "Ultrasound assisted bioalcohol synthesis," *Royal Society of Chemistry*, 2016.
- [32] P. Neel, "Mild Sonication Accelerates Ethanol Production by Yeast Fermentation," *American Chemical Society*. 2012.
- [33] T. Zamora-Hernández, A. Prado-Fuentes, J. Capataz-Tafur, B. E. Barrera-Figueroa, and J. M. Peña-Castro, "Demostraciones prácticas de los retos y oportunidades de la producción de bioetanol de primera y segunda generación a partir de cultivos tropicales," *Educacion Quimica*, vol. 25, no. 2, pp. 122–127, Apr. 2014, doi: 10.1016/S0187-893X(14)70534-8.
- [34] E. Arriols, "Qué es el bioetanol y para qué sirve - Una alternativa al petróleo," 2018. <https://www.ecologiaverde.com/que-es-el-bioetanol-y-para-que-sirve-1147.html> (accessed Feb. 01, 2022).
- [35] S. J. Suárez-Forero *et al.*, "Evaluación del desempeño del pretratamiento con peróxido de hidrógeno sobre bagazo de caña de azúcar para remoción de lignina," *Iteckne*, vol. 16, no. 1, pp. 21–28, Jun. 2019, doi: 10.15332/ITECKNE.V16I1.2158.
- [36] "Usos del biodiesel, bioetanol y biometanol," in *Energías convencionales, limpias y su tecnología*, Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: https://repositorio.tec.mx/bitstream/handle/11285/631139/13_t6s3_c4_html_context_2.pdf?sequence=1
- [37] E. L. Departamento *et al.*, "Estudio de pre factibilidad para la obtención de bioetanol combustible de segunda generación en," 2014.
- [38] A. Bibi, "Algal bioethanol production technology: A trend towards sustainable," in *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 71, 2017.
- [39] J. A. Vieira Costa y M. Greque de Morais, "The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae," in *Bioresource Technology*, 2011.
- [40] D. y H. Bougrier, "«Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield," in *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 84, 2006.
- [41] G. y A. Jambo, "A review on third generation bioethanol feedstock," in *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 65,
- [42] A. Razack y D. Surendhiran, "Algae – A quintessential and positive resource of bioethanol production : A comprehensive review," in *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 66, 2016.
- [43] A. Sirajunnisa y D. Surendhiran, "Algae – A quintessential and positive resource of bioethanol production: A comprehensive review," in *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016.
- [44] A. Demirbas y F. Demirbas M, "Algae energy algae as a new source of biodiesel," in *Green Energy and Technology*, 2010.
- [45] "El USDA Migra Su Flota De Vehículos A Biocombustibles - BioEconomia." <https://www.bioeconomia.info/2020/03/23/el-usda-migra-su-flota-a-biocombustibles/> (accessed Feb. 01, 2022).
- [46] "Biofuels Barometer." EurObserv´Er, 2017.
- [47] "Bioenergía - Crece la producción de bioetanol en Europa - Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias." <https://www.energias-renovables.com/bioenergia/crece-la-produccion-de-bioetanol-en-europa-20210924> (accessed Mar. 04, 2022).

- [48] “Biocarburantes | Idae.” <https://www.idae.es/index.php/biocarburantes-0> (accessed Feb. 01, 2022).
- [49] “Bioetanol - Asociación Española del Bioetanol.” <https://bio-e.es/bioetanol/> (accessed Feb. 01, 2022).
- [50] “Future fuels.” <https://www.man-es.com/marine/strategic-expertise/future-fuels> (accessed Feb. 01, 2022).
- [51] P. Final and D. E. Carrera, “Facultad de náutica de barcelona universidad politécnica de catalunya”.
- [52] “Valorización de la lignina en el concepto de biorrefinería (I).” http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612020000300095 (accessed Mar. 11, 2022).
- [53] L. Toscano Palomar, “Determinación simplificada del contenido de Lignina en paja de trigo por método volumetrico y su caracterización química,” 2015. Accessed: Mar. 11, 2022. [Online]. Available: <https://pub.palermo.edu/ojs/index.php/cyt/article/view/286/269>
- [54] A. Álvarez Rodríguez, C. Pizarro García, and M. B. Folgueras Díaz, “Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico,” 2013. Accessed: Mar. 11, 2022. [Online]. Available: <https://es.scribd.com/document/346351953/Determinacion-de-celulosa-holocelulosa-y-lignina-pdf>
- [55] Seguí Gómez de Olea, “Estudio de la influencia del pretratamiento en el proceso de obtención de bioetanol a partir de algas,” 2019.
- [56] L. Montivel Rivas, “Diseño y Simulación del Proceso de Obtención de Etanol a partir de bagazo de caña,” 2017. Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: http://zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/11191/6119/Diseno_y_simulacion_del_proceso_Montiel%20Rivas_J_L_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [57] MG. Borines, “Bioethanol production from the macroalgae *Sargassum* spp,” 2013.
- [58] H. Yaicha, “Chemical composition and functional properties of *Ulva lactuca* sea-weed collected in Tunisia20,” 2011.
- [59] CS. Goh, “A visionary and conceptual macroalgae macroalgae based thirdgeneration bioethanol (TGB) biorefinery in Sabah, Malaysia as an underlay for renewable and sustainable development,” 2014.
- [60] J. A. Molina *et al.*, “Universidad de Chile facultad de ciencias físicas y matemáticas departamento de ingeniería química y biotecnología producción de bioetanol a partir de algas utilizando la levadura *scheffersomyces stipitis* memoria para optar al título de ingeniero civil en biotecnología,” 2013.
- [61] C. De, T. Suárez, J. Daniel, B. Aguilar, and R. Ricardo, “Universidad De Guayaquil Facultad De Ingeniería Química”, Accessed: Mar. 05, 2022. [Online]. Available: <http://www.fiq.ug.edu.ec/>
- [62] “Ministerio de Defensa. Nodo de Internet.” <https://armada.defensa.gob.es> (accessed Mar. 12, 2022).

ANEXO I: NOCIONES BÁSICAS DE DWSIM

En este anexo se proveerá de la información básica de funcionamiento inicial del software que facilitará la explicación del proceso desarrollada en el apartado simulación.

Como se puede observar en la figura 0-1, la pantalla principal permite al usuario empezar una nueva simulación, crear compuestos y rectas de regresión, así como modelar y cargar procesos.

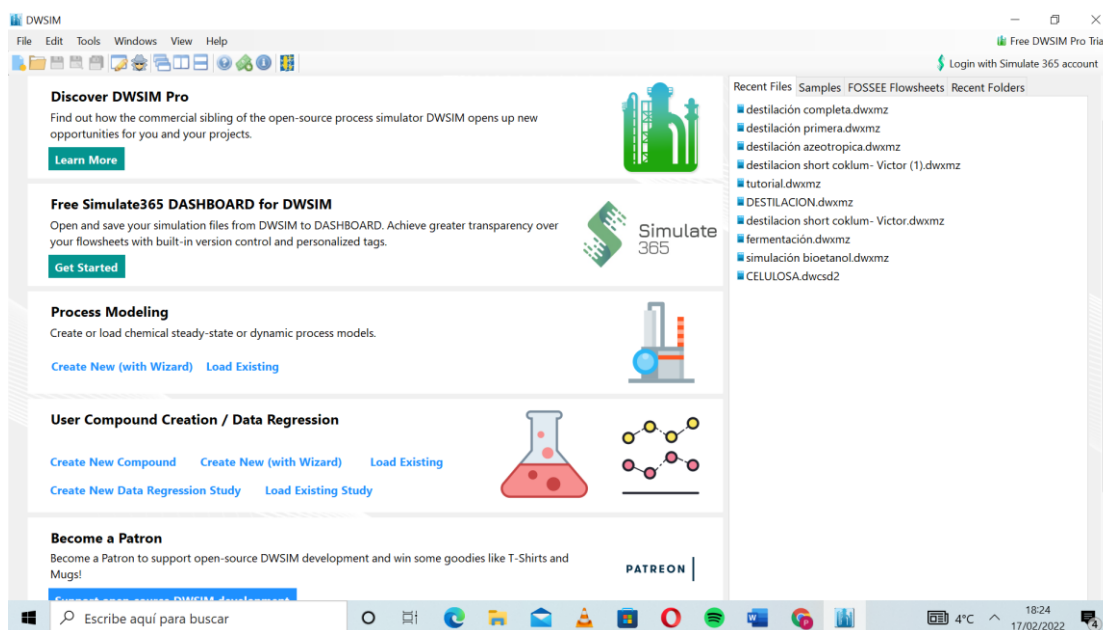


Figura A1-1 Pantalla principal del DWSIM

Para comenzar la creación un nuevo proceso, se pincha en el icono de new steady simulation de la esquina superior izquierda debajo de file. A continuación, salta la pantalla de la Figura 0-2, donde se comienza el proceso para fijar los compuestos, el paquete de propiedades termodinámicas a utilizar y el sistema de unidades secuencialmente.

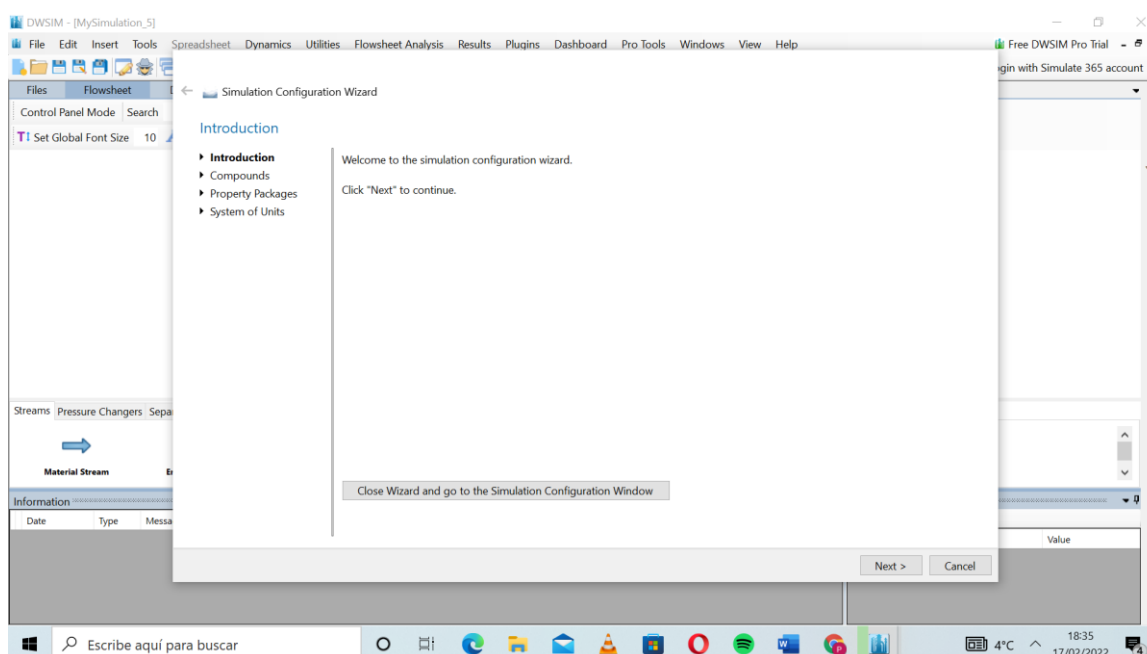


Figura A1-2 Pantalla de comienzo en DWSIM para la creación de una nueva simulación

Posteriormente, se nos presentará la pantalla en blanco y en la zona inferior podremos elegir según nuestras necesidades los distintos operadores que existen. Durante el desarrollo de este trabajo se utilizarán los siguientes:

- Material Stream, operador donde se indican el flujo de materia entrante y saliente de las distintas operaciones, sus condiciones termodinámicas y su composición molar o másica a configurar.

- Energy Stream, operador donde se muestra el flujo energético necesario saliente o entrante. También es posible configurarlo.

- Mixer, operador capaz de unir en único flujo hasta seis corrientes de material stream en función de la presión máxima, mínima o media de las mismas.

- Conversion Reactor, operador que permite llevar a cabo las reacciones de conversión mediante la introducción de las reacciones, la fijación de los coeficientes estequiométricos, los porcentajes de conversión y las condiciones termodinámicas bajo las que tendrán lugar las mismas.

- Compound Separator, operador que posibilita la distinción entre distintos componentes del flujo en función de porcentajes.

- Vapor-Liquid Separator, unidad que posibilita la separación en distintos flujos entre la materia en estado sólido y la que se encuentra en estado líquido independientemente del compuesto que sea. Permite la entrada de hasta 6 material streams y de salida presenta un flujo de gas, uno de líquido ligero otro de líquido más pesado y por último una salida de energía.

- Azeotropic Distillation Column, operador que permite recrear la condición especial de una columna de destilación mediante el uso de dos softwares externos que se implementan llamados Chem Sep y Cape Open, pudiendo de esta manera ofrecer una versión realista en la simulación de la destilación del etanol y el agua.

ANEXO 2: RESULTADOS GLOBALES

En este anexo se presentarán los resultados globales de todos los procesos teniendo en cuenta todas las corrientes que intervienen en él.

	Agua	Alimentación Hidrólisis	Salida Mix-01	Salida H1	Salida H2	Salida S2	Salida S1	Zimomona	Salida MIX 2	Etanol + Agua	Etanol + CO2	Salida S3	Salida S4	Salida S5	Salida S6	Salida S7	Etanol	Agua 2
Flujo másico (kg/s)	909,7	129,472	1039,17	0	1039,17	906,97	50,73	0,28	907,25	889,631	17,62	13,37	889,87	0	886,51	3,36	17,98	868,52
Flujo molar (mol/s)	46786,1	812,325	47608,8	0	47132,98	46009,6	292,62	15,419	46025,1	48620,9	415,3	403,99	48632,2	0	48609,6	22,65	400,12	48209,5
Tª (K)	323,15	323,15	323,15	323,15	323,15	323,15	323,15	303,15	323,54	310,15	310,15	303,51	303,51	303,51	303,51	303,51	351,53	457,69
Presión (Pa)	141855	141855	141855	101325	141855	101325	101325	131723	101325	101324	101324	111485	111458	111458	111485	111485	111485	111490
Fracción molar:																		
Agua	0,9822	0	0,9652	0	0,965	0,9885	0	1	0,9886	0,9916	0,0616	0,0387	0,9916	0	0,9921	0	0,04	0,999
Celulosa	0	0,3849	0,0067	0	0,0006	0	0,0969	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hemicelulosa	0	0,3284	0,0057	0	0,0006	0	0,101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lignina	0	0,2821	0,0049	0	0,005	0	0,7891	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Manitol	0	0,0016	0	0	0	0	0,0044	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido Absorbico	0	0,0018	0	0	0	0	0,0049	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Niacina	0	0,0013	0	0	0	0	0,0036	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glucosa	0	0	0	0	0,0061	0,0062	0	0	0,0063	0,0005	0	0	0	0	0	0,0268	0	0
Xilosa	0	0	0	0	0,0051	0,0052	0	0	0,0051	0,0001	0	0	0,0004	0	0	0,9517	0	0
Dióxido de Carbono	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9302	0,956	0	0	0	0,0215	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0078	0,0082	0,0053	0,0079	0	0,0079	0	0,96	0,001
Ácido sulfúrico	0,0178	0	0,0175	0	0,0176	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla A2-1 Resultados del proceso simple con hidrólisis ácida

	Agua	Alimentación Hidrólisis	Salida Mix-01	Salida H1	Salida H2	Salida S2	Salida S1	Zimomona	Salida MIX 2	Etanol + Agua	Etanol + CO2	Salida S3	Salida S4	Salida S5	Salida S6	Salida S7	Etanol	Agua 2
Flujo másico (kg/s)	894,89	129,472	1024,36	0	1024,36	970,05	54,32	0,28	970,32	955,35	14,97	14,78	955,55	0	952,66	2,89	15,33	937,33
Flujo molar (mol/s)	49674	812,325	50496,6	0	50032,3	49711	321,19	15,419	49726,4	52380,1	325,91	343,54	52389,5	0	52370	19,5	340,95	52029,2
Tª (K)	323,15	323,15	323,15	323,15	323,15	323,15	323,15	303,15	323,54	310,15	310,15	303,51	303,51	303,51	303,51	303,51	351,53	457,69
Presión (Pa)	141855	141855	141855	101325	101325	101325	101325	131723	101325	101324	101324	111485	111458	111458	111485	111485	111485	1111490
Fración molar:																		
Agua	1	0	0,9837	0	0,9836	0,9899	0	1	0,99	0,9934	0,0617	0,0387	0,9934	0	0,9937	0	0,04	0,999
Celulosa	0	0,3849	0,0063	0	0,0004	0	0,0687	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hemicelulosa	0	0,3284	0,0052	0	0,0012	0	0,2008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lignina	0	0,2821	0,0045	0	0,0046	0	0,7188	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Manitol	0	0,0016	0,0001	0	0,0001	0	0,004	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido Absorbico	0	0,0018	0,0001	0	0,0002	0	0,0046	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Niacina	0	0,0013	0,0001	0	0,0001	0	0,0033	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glucosa	0	0	0	0	0,0059	0,0059	0	0	0,0059	0,0001	0	0	0	0	0	0,0319	0	0
Xilosa	0	0	0	0	0,0041	0,0042	0	0	0,0041	0,0004	0	0	0,0004	0	0	0,9423	0	0
Dióxido de Carbono	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9317	0,957	0	0	0	0,0268	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0061	0,0066	0,0043	0,0062	0	0,0063	0	0,96	0,001
Ácido sulfúrico	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla A2-2 Resultados del proceso simple con hidrólisis enzimática

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIOETANOL CELULÓSICO COMO COMBUSTIBLE ALTERNATIVO EN UNIDADES DE LA
ARMADA

	Alimentación	NaOH	Salida MIX P	Salida P1	Salida P2	Agua	Salida Mix-01	Salida H1	Salida H2	Salida S2	Salida S1	Zimomona	Salida MIX 2	Etanol + Agua	Etanol + CO2	Salida S3	Salida S4	Salida S5	Salida S6	Salida S7	Etanol	Agua 2
Flujo másico (kg/s)	129,472	1275,41	1404,88	0	1404,88	909,41	2314,29	0	2314,29	2271,17	43,12	0,28	2271,45	2242,85	28,6	0	2242,85	0	2108,26	134,59	28,97	2079,29
Flujo molar (mol/s)	812,325	70406,9	71229,6	0	70941,3	46771,1	117599	0	117449	117208	240,78	15,419	117224	117480	680,31	0	117480	0	116061	1419,19	644,5	115417
T° (K)	323,15	333,15	332,24	325,96	332,25	323,15	328,68	325,96	328,69	328,69	328,69	303,15	328,69	310,15	310,15	303,51	303,51	303,51	303,51	303,51	352,58	457,69
Presión (Pa)	141855	101325	101325	101855	101325	141855	121590	619325	81060	81060	81060	131723	81060	81059	81059	111458	111485	111458	111458	111458	111485	1111490
Fracción molar:																						
Agua	0	0,9955	0,9839	0	0,9836	0,9821	0,9832	0	0,9832	0,985	0	1	0,9852	0,9826	0,0763	0	0,9826	0	0,9947	0	0,04	0,9999
Celulosa	0,3849	0	0,0044	0	0,0004	0	0,0002	0	0	0	0,0106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hemicelulosa	0,3284	0	0,0038	0	0,0004	0	0,0003	0	0	0	0,0135	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lignina	0,2821	0	0,0033	0	0,0033	0	0,0016	0	0,002	0	0,9601	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Manitol	0,0016	0	0,0001	0	0,0001	0	0,0001	0	0	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido Absorbico	0,0018	0	0,0001	0	0,0001	0	0,0001	0	0	0	0,0061	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Niacina	0,0013	0	0,0001	0	0,0001	0	0	0	0	0	0,0044	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glucosa	0	0	0	0	0,0041	0	0,0024	0	0,0027	0,0027	0	0	0,0027	0	0	0	0	0	0	0,0004	0	0
Xilosa	0	0	0	0	0,0034	0	0,002	0	0,0023	0,0023	0	0	0,0023	0,0023	0	0	0,0023	0	0	0,1873	0	0
Dióxido de Carbono	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9168	0	0	0	0	0,0014	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0053	0,0069	0	0,0053	0	0,0053	0,0006	0,96	0,0001
NaOH	0	0,0045	0,0043	0	0,0045	0	0,0027	0	0,0027	0	0	0	0,0027	0,0027	0	0	0,0027	0	0	0,2238	0	0
Ácido sulfúrico	0	0	0	0	0	0,0179	0,0072	0	0,0071	0	0	0	0,0071	0,0071	0	0	0,0071	0	0	0,5879	0	0

Tabla A2-3 Resultados del proceso con pretratamiento químico e hidrólisis ácida

	Alimentación	NaOH	Salida MIX P	Salida P1	Salida P2	Agua	Salida Mix-01	Salida H1	Salida H2	Salida S2	Salida S1	Zimomona	Salida MIX 2	Etanol + Agua	Etanol + CO2	Salida S3	Salida S4	Salida S5	Salida S6	Salida S7	Etanol	Agua 2
Flujo másico (kg/s)	129,472	1275,41	1404,88	0	1404,88	894,89	2299,77	0	2299,77	2243,53	43,57	0,28	2243,81	2225,1	18,71	18,32	2225,49	0	2221,89	3,6	19,08	2202,81
Flujo molar (mol/s)	812,325	70406,9	71229,6	0	70727,8	49674	120402	0	120354	119793	244,05	15,419	119808	122703	445,36	426,03	122722	0	122697	24,71	424,5	122273
Tª (k)	323,15	333,15	332,25	325,96	332,25	323,15	328,72	328,96	328,72	328,72	328,71	303,15	328,69	310,15	310,15	303,51	303,51	303,51	303,51	303,51	352,58	457,69
Presión (Pa)	141855	101325	101325	101855	101325	141855	121590	81060	81060	81060	81060	131723	81060	81059	81059	111458	111458	111458	111458	111458	111485	1111490
Fracción molar:																						
Agua	0	0,9955	0,9836	0	0,9836	1	0,9904	0	0,9907	0,9952	0	1	0,9952	0,9965	0,0774	0,0388	0,9965	0	0,9967	0	0,04	0,9999
Celulosa	0,3849	0	0,0004	0	0,0004	0	0,0002	0	0	0	0,0082	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hemicelulosa	0,3284	0	0,0004	0	0,0004	0	0,0002	0	0	0	0,0291	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lignina	0,2821	0	0,0033	0	0,0033	0	0,0019	0	0,0019	0	0,9472	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Manitol	0,0016	0	0,0001	0	0,0001	0	0,0001	0	0	0	0,0052	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido Absórbico	0,0018	0	0,0001	0	0,0001	0	0,0001	0	0	0	0,006	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Niacina	0,0013	0	0,0001	0	0,0001	0	0,0001	0	0	0	0,0043	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glucosa	0	0	0,0041	0	0,0041	0	0,0024	0	0,0026	0,0026	0	0	0,0026	0	0	0	0	0	0	0,026	0	0
Xilosa	0	0	0,0034	0	0,0034	0	0,002	0	0,0022	0,0022	0	0	0,0022	0,0002	0	0	0,0002	0	0	0,9243	0	0
Dióxido de Carbono	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9181	0,9588	0	0	0	0,0497	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0033	0,0045	0,0024	0,0033	0	0,0033	0	0,96	0,0001
NaOH	0	0,0045	0,0045	0	0,0045	0	0,0026	0	0,0026	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla A2-4 Resultados del proceso con pretratamiento químico e hidrólisis enzimática