

Trabajo Fin de Máster Ingeniería Ambiental

Producción de bio-oil a partir de alperujo utilizando la tecnología HTL

Autor: Sheila Buzzian Salmi

Tutores: Alicia Ronda Gálvez

Pedro García Haro

**Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2022



Trabajo Fin de Máster
Ingeniería Ambiental

Producción de bio-oil a partir de alperujo utilizando la tecnología HTL

Autor:

Sheila Buzzian Salmi

Tutores:

Alicia Ronda Gálvez

Pedro García Haro

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Trabajo Fin de Máster: Producción de bio-oil a partir de alperujo utilizando la tecnología HTL

Autor: Sheila Buzzian Salmi

Tutor: Alicia Ronda Gálvez
Pedro García Haro

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2022

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

A mis tutores, Alicia Ronda Gálvez y Pedro García Haro, por su ayuda, guía y paciencia hasta poder llegar hasta el final.

A mis compañeros del máster, por los momentos compartidos, por hacer más amenas las clases online y más tarde presenciales, por todos los conocimientos intercambiados y por hacer que un año complicado por la situación del COVID sea un bonito recuerdo.

A mis amigas del alma, siempre presentes a pesar de la distancia, mandándome energía y los mejores consejos para avanzar.

Por supuesto a mi familia, especialmente a mis padres, por el enorme esfuerzo que hacen día tras día para que yo pueda llegar a ser lo que me proponga, gracias por creer en mí.

Y, por último, y no menos importante, a Luke por animarme, apoyarme y acompañarme en este viaje.

Resumen

Las preocupaciones por el agotamiento de los combustibles fósiles han dirigido el interés de la investigación hacia el campo de la biomasa y la bioenergía. Los procesos térmicos, entre ellos la licuefacción hidrotérmica (HTL) de biomasa, se presenta como una fuente de energía importante de cara al futuro y puede suponer una alternativa innovadora de valorización de la biomasa para la obtención de biocombustible líquido. El alperujo es un residuo que contiene elevada humedad y carga orgánica, lo que lo convierte en un residuo difícil de gestionar. En este estudio la biomasa seleccionada a tratar es el alperujo, obteniendo a partir de éste, energía renovable y además haciendo la industria del olivar transitar hacia la economía circular, siendo neutras o incluso negativas las emisiones de CO₂ y de esta manera contribuyendo en minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero. El proceso de obtención de biocombustible líquido, bio-oil, generado mediante la licuefacción de biomasa, y sobre todo el uso del alperujo como biomasa tiene numerosas ventajas, entre ellas: aprovechamiento de un subproducto aportándole un valor añadido en comparación con la valorización convencional, fomentar la circularidad en la industria del olivar, así como aprovechamiento de recursos, resolver problemas de transporte y tratamiento del alperujo, sobreacumulación de éste en las extractoras. También, al utilizar el alperujo como biomasa para la tecnología HTL, siendo una biomasa no alimentaria computa doble en las refinerías lo que lo convierte en un producto competitivo en el mercado. Además, el biocombustible obtenido es versátil siendo posible su utilización tanto en la planta como introducirlo al mercado, generando subproductos de elevado interés económico y climático.

La capacidad de producción de bio-oil de la planta es de 3000 toneladas al día. Se ha estudiado los diferentes parámetros que intervienen en el proceso, comparando diferentes biomاسas con el alperujo para predecir el rendimiento másico y energético. También la influencia de la temperatura, presión, tipo de catalizador, la relación alperujo:agua y la composición elemental del biocombustible obtenido. Las condiciones de operación seleccionadas son 250 °C, 250 bares, con un tiempo de residencia de 60 min, catalizador utilizado es Ce(NO₃)₂·6H₂O y la relación es 1:3 de alperujo: agua. Bajo estos parámetros se permitiría obtener un rendimiento másico y energético del 60 % y 104 %, respectivamente. La composición elemental de bio-oil en C, H, N, S y O es de 73,2; 9,3; 3; 1,05; 0,42, esto se traduce a un excelente poder calorífico y por tanto un bio-oil de características muy similares al crudo de petróleo. Utilizando el alperujo como biomasa para la reacción HTL se produce un ahorro en el agua del 62 % y, además, estableciendo una recirculación del agua en el proceso, el ahorro de agua es de 70,5%. El agua producida en el proceso HTL es tratada disponiendo de un rendimiento de recuperación superior al 65%.

Palabras clave:

Licuefacción hidrotermal, HTL, Biomasa, Alperujo, Biocombustible líquido, Bio-oil, CO₂, Bioeconomía, Economía Circular.

The concerns about the depletion of fossil fuels have directed research interest towards the field of biomass and bioenergy. Thermal processes, including hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass, are presented as an important source of energy for the future and may represent an innovative alternative for biomass recovery to obtain liquid biofuel. “Alperujo” (olive pomace) is a waste that contains high humidity and organic load, which makes it a difficult waste to manage. In this study, the selected biomass to be treated is “alperujo”, in order to obtain from it renewable energy and also making the olive industry more sustainable. It represents a move towards the circular economy and being neutral or even negative for CO₂ emissions and thus contributing to minimize greenhouse gas emissions. The process of obtaining liquid biofuel, bio-oil, generated through the liquefaction of biomass, and above all the use of “alperujo” as biomass, has advantages, among them: use of a by-product providing added value compared to conventional recovery, promoting circularity in the olive grove industry, as well as the use of resources, solving problems of transport and treatment of “alperujo”, overaccumulation of it in the extractors. Also, by using the “alperujo” as biomass for the HTL technology, being a non-food biomass, it counts twice in the refineries, which makes it a competitive product in the market. In addition, the biofuel obtained is versatile, being possible to use it both in the plant and to introduce it to the market, generating by-products of high economic and climatic interest.

The plant's bio-oil production capacity is 3,000 tons per day. The different parameters that intervene in the process have been studied, comparing different biomasses with the “alperujo” to predict the mass and energy yield. Also, the influence of temperature, pressure, type of catalyst, the “alperujo”: water ratio and the elemental composition of the biofuel obtained. The selected operating conditions are 250 °C, 250 bar, with a residence time of 60 min, the catalyst used is Ce(NO₃)₂·6H₂O and the relation is 1:3 of “alperujo”: water. Under these parameters it would be possible to obtain a mass and energy yield of 60% and 104%, respectively. The elemental composition of the bio-oil in C, H, N, S and O is 73.2; 9.3; 3; 1.05; 0.42, this translates into an excellent calorific value and therefore into a bio-oil with characteristics very similar to crude oil. Using the “alperujo” as biomass for the HTL reaction produces a water saving of 62% and, in addition, it proposes a recirculation of the water in the process, the water saving is 70.5%. The water produced in the HTL process is treated with a recovery yield of over 65%.

Keywords:

Hydrothermal liquefaction, HTL, Biomass, “Alperujo” (olive pomace), Liquid biofuel, Bio-oil, CO₂, Bioeconomy, Circular Economy.

Agradecimientos	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
Índice	x
Índice de Tablas	xii
Índice de Figuras	xiii
Notación	xv
1 Introducción	1
1.1 <i>Motivación de la producción de bio-oil a partir de alperujo.</i>	1
1.2 <i>Marco político y legislación</i>	2
1.3 <i>Biomasa</i>	5
1.3.1 <i>Componentes de la biomasa</i>	5
1.4 <i>Alperujo como materia prima</i>	7
1.4.1 <i>El aceite de oliva y el alperujo</i>	9
1.4.2 <i>Procesado del alperujo en España</i>	11
1.4.3 <i>Composición del Alperujo</i>	12
1.4.4 <i>Caracterización del alperujo</i>	13
1.5 <i>Procesos termoquímicos</i>	14
1.5.1 <i>Procesos hidrotérmicos</i>	15
1.5.2 <i>Tecnología de licuefacción hidrotermal (HTL)</i>	15
1.5.3 <i>Parámetros de control de HTL</i>	21
1.6 <i>Justificación y objetivo del proyecto</i>	25
2 Descripción del proceso	26
2.1 <i>Propuesta del proceso. Diagrama de bloques</i>	27
2.2 <i>Balances de materia y energía</i>	30
2.2.1 <i>Rendimientos máxicos y energéticos.</i>	30
2.2.2 <i>Balance de materia y energía proceso HTL</i>	33
2.3 <i>Diseño de equipos</i>	36
2.3.1 <i>Intercambiador de calor</i>	36
2.3.2 <i>Reactor HTL</i>	40
2.3.3 <i>Decantador centrífugo</i>	42
2.3.4 <i>Columna de rectificación</i>	44
2.4 <i>Tratamiento del agua resultado de HTL</i>	45
2.4.1 <i>Caracterización del agua producto HTL</i>	46
2.4.2 <i>Vertido agua HTL</i>	47
2.4.3 <i>Tratamiento del agua HTL</i>	48
3 Establecimiento de la planta HTL y Autorizaciones	49
3.1 <i>Establecimiento de la planta HTL</i>	50
3.2 <i>Autorizaciones planta HTL</i>	50
4 Resultados y discusión	50

4.1	<i>Relación biomasa: agua</i>	50
4.2	<i>Tiempo de residencia y volumen del reactor HTL</i>	51
4.3	<i>Conversión y análisis elemental del alperujo a bio-oil</i>	52
4.4	<i>Efecto de la temperatura y la presión</i>	53
4.5	<i>Efecto del catalizador</i>	54
5	Conclusiones	55
	Referencias	57
	Índice de Conceptos	¡Error! Marcador no definido.
	Glosario	¡Error! Marcador no definido.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición de varias biomásas (Álvarez Rodríguez et al., 2012).	7
Tabla 2: Producción mundial de aceite de oliva y alperujo (Juan Vilar,2020).	10
Tabla 3: Balance de entrada en sector almazarero y sector del procesamiento del alperujo (Juan Vilar,2020).	12
Tabla 4. Parámetros de caracterización del alperujo (Alburquerque et al. 2004).	13
Tabla 5. Parámetros de caracterización del alperujo (Alburquerque et al. 2004).	14
Tabla 6. Procesos comerciales o cercanos para comercializar. Elaboración propia.	19
Tabla 7: Diferentes catalizadores utilizados con su correspondiente presión y temperatura.	23
Tabla 8: Parámetros del reactor RPF.	30
Tabla 9: Rendimientos máxicos de distintos procesos y materia prima (Castello, et al. 2018).	30
Tabla 10: Rendimientos máxicos del biocrudo encontrados en la literatura. (Castello, et al. 2018).	31
Tabla 11: Rendimientos energéticos de distintos procesos y materia prima (Castello, et al. 2018).	32
Tabla 12: Balance de materia, alperujo sin tener en cuenta el contenido de agua.	34
Tabla 13: Balance de materia.	34
Tabla 14: Composición del biocrudo y biocrudo sometido hidrotratamiento (Hoffmann et al.2016).	35
Tabla 15: Poder calorífico superior de diferentes combustibles.	35
Tabla 16: Temperatura de entrada y salida de los fluídos del intercambiador de calor.	38
Tabla 17: Volumen del reactor para diferentes tiempos de residencia.	41
Tabla 18: Caracterización del agua producto HTL a partir de lodos de depuradora (Sayegh et al. 2022).	46
Tabla 19: Caracterización del agua producto HTL a partir de alperujo. Elaboración propia.	46
Tabla 20: Valores límites instantáneos de vertido permitidos. Lebrato Martínez et al.2022.	47
Tabla 21: Influencia de la temperatura respecto a la temperatura de residencia.	51
Tabla 22: Composición elemental de la biomasa y bio-oil (Geantet et al. 2022).	52
Tabla 23: Composición elemental de la biomasa y bio-oil. Elaboración propia.	53
Tabla 24: Composición elemental con y sin el uso del catalizador. (Geantet et al., 2022).	54
Tabla 25: Composición elemental con y sin el uso del catalizador utilizando el alperujo. Elaboración propia.	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Algunos Objetivos del Desarrollo Sostenible. Naciones Unidas. Elaboración propia.	2
Figura 2. Elementos del Pacto Verde Europeo. Comisión Europea. (Fernández de Gatta Sánchez, 2020).	4
Figura 3: Componentes de la biomasa (Herrera, 2020).	6
Figura 4: Representación de la celulosa, hemicelulosa y lignina en las células vegetales (Afanasjeva et al., 2017).	6
Figura 5: Adaptación del esquema del proceso de extracción del aceite de oliva de dos fases (Lozano, 2010).	8
Figura 6: Diagrama de flujo desde la obtención de la aceituna hasta la producción de aceite. Elaboración propia.	9
Figura 7: Evolución de precios en relación con la producción, demanda y superficie de las 10 últimas campañas (Juan Vilar,2020).	10
Figura 8: Evolución de la producción mundial del aceite de oliva. (Juan Vilar, 2020).	11
Figura 9: Evolución de las entradas de alperujo por campaña. (AICA,2020)	11
Figura 10: Procesos de conversión térmicos de biomasa (Afanasjeva et al., 2017)	15
Figura 11. Esquema proceso producción de bio-oil a partir de alperujo. Elaboración propia.	16
Figura 12: Reacciones para la licuefacción hidrotermal de biomasa húmeda (SundarRajan et al., 2021)	17
Figura 13: Dependencia de la constante dieléctrica del agua sobre la temperatura y la presión (Iwamura et al., 2014).	18
Figura 14: Dependencia del producto iónico K_w del agua sobre temperatura y presión (Iwamura et al., 2014).	19
Figura 15: Diagrama de bloques del proceso HTL.	27
Figura 16: Decantador centrífugo (Letki, 2007).	29
Figura 17: Columna de destilación.	29
Figura 18: Diagrama de flujo del proceso de obtención de bio-oil. Elaboración propia.	33
Figura 18: Intercambiador de calor de placas en contracorriente.	36
Figura 20: Decantador centrífugo horizontal.	41
Figura 21: Tipos de bandejas de una columna de rectificación. (Seader et al., 2014).	44
Figura 22: Diagrama tratamiento del agua resultante de la reacción HTL.	48
Figura 23: Relación de la biomasa: agua considerando el contenido de humedad.	50
Figura 24: Tiempo de residencia en función de la temperatura.	51
Figura 25: Influencia de la temperatura en el rendimiento.	54

Notación

HTL	Hydrothermal liquefaction (Licuefacción Hidrotermal)
CSTR	Continuous stirred tank reactor (Reactor continuo de tanque agitado)
FPR	Plug flow reactor (Reactor flujo pistón)
PC	Poder calorífico
PCS	Poder calorífico superior
PCL	Poder calorífico inferior
ρ	Densidad del fluido
$\rho_{\text{Alperujo húmedo}}$	Densidad del alperujo húmedo
ρ_{Agua}	Densidad del agua
ρ_{mezcla}	Densidad de la mezcla Alperujo húmedo y agua
$C_{p_{\text{agua}}}$	Capacidad calorífica o calor específico del agua
$C_{p_{\text{Alperujo seco}}}$	Capacidad calorífica del alperujo seco
$C_{p_{\text{Alperujo húmedo}}}$	Capacidad calorífica de alperujo húmedo
$C_{p_{\text{mezcla}}}$	Capacidad calorífica del alperujo húmedo y agua añadida

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación de la producción de bio-oil a partir de alperujo.

Estamos ante un escenario inviable para seguir alimentando un modelo económico y productivo basado en energías fósiles, finitas, con una fecha de agotamiento próxima. El impacto que va a generar tanto referido a la futura escasez previsible como al cambio climático debe ser considerados de manera integrada (García Bilbao, 2013). Además, los países desarrollados han registrado un aumento exponencial del uso de las energías fósiles y varios autores coinciden en que el precio del petróleo será insostenible debido a su agotamiento (Choo y Ma, 2000). Anteponiendo una futura crisis energética, climática, social y económica, todas interconectadas, la UE toma medidas al respecto fijando como objetivo obligatorio alcanzar un mínimo del 32% de energías renovables para 2030 y siendo más estrictos para el año 2050, el Pacto Verde Europeo plantea para el 2050 una UE climáticamente neutra. Clave para conseguir los objetivos marcados por la UE, la transición energética, pasando de energías de origen fósil hacia energías renovables y, por otro lado, elevar la eficiencia energética (Cerd, 2018)

Es necesario buscar alternativas en la energía renovable, en particular la procedente de la biomasa, en los últimos años en todo el mundo está ganando especial atención (Singh et al., 2016). Frente a la problemática de disponer de recursos fósiles limitados y el cambio climático, se ofrece una oportunidad en los residuos de biomasa, considerados un recurso de elevado valor para la obtención de biocombustible (Venkata S. et al., 2018)

El uso de biocombustibles frente a los combustibles fósiles contribuiría a la disminución de las emisiones de los gases de efecto invernadero debido al bajo contenido de nitrógeno y azufre, emitiendo menos CO₂ a la atmósfera (Arun et al., 2018).

Aunque España es un país abundante en recursos biomásicos, éstos representan un porcentaje muy bajo en la energía utilizada para la producción de energía eléctrica. En 2017, la producción de energía eléctrica era de alrededor el 2% del total, sin embargo, los combustibles fósiles representan el 35% de la energía consumida. Según el informe EurObserv'ER de 2017, España ocupa la posición 22 de la UE-28 en consumo de energía procedente de biomasa sólida per cápita (AFI, 2018).

Unos de los recursos biomásicos más abundantes en la cuenca mediterránea son los relacionados con la industria del olivar, debido a que España es el principal productor mundial de aceite de oliva, produciendo 1.109.347 t en la campaña 2020-2021 (base de datos de la Agencia Española del Aceite de Oliva, 2021) y su producción va en aumento con los años. El sistema de producción actual en España es de dos fases, presentando numerosas ventajas con respecto al de tres fases sobre todo para el aprovechamiento de energía y el agua. En el sistema de dos fases se obtiene, por un lado, el aceite y por otro, el alperujo (residuo biomásico), siendo este cuatro veces la masa del producto.

La valorización energética del alperujo es una alternativa eficiente y sostenible a la urgente necesidad del tratamiento de éste, reorienta el modelo productivo hacia un modelo circular de la industria del olivar, basándose en la bioeconomía.

Para pasar de compuestos de alto peso molecular, como el alperujo, a compuestos de bajo peso molecular y a su vez en biocombustible es posible la transformación mediante diversas tecnologías, sin embargo, la obtención de bio-oil a partir de biomasa se ha demostrado que es más eficiente utilizando la licuefacción hidrotermal (HTL) (He et al. 2020).

1.2 Marco político y legislación

Los dirigentes mundiales en 2015 aprobaron La Agenda 2030 de las Naciones Unidas, constituyendo el nuevo marco para el desarrollo sostenible a nivel mundial, integrando lo económico, lo social y lo ambiental, en la que se encuentran establecidos 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) y 169 metas.

El 15 de febrero de 2019 España ha adquirido un compromiso político para el cumplimiento de La Agenda 2030 que requiere de trabajar de manera coordinada entre las diferentes administraciones, actores sociales, económicos y medio ambientales creándose el Consejo de Desarrollo Sostenible para mayor coordinación y transparencia.

Entre los 17 Objetivos del Desarrollo Sostenible de La Agenda 2030 destacan por relación directa con el presente proyecto, los objetivos que se ilustran en la Figura 1 que son:

- Energía asequible y no contaminante (ODS 7), el uso de materia prima derivada de origen vegetal siendo ésta renovable hace que sea menos contaminante que los recursos fósiles.
- Trabajo decente y crecimiento económico (ODS 8), desarrollando nuevos puestos de trabajo.
- Industria, innovación e infraestructura (ODS 9), contribuyendo al desarrollo de biocombustibles de segunda generación mediante la investigación.
- Ciudades y comunidades sostenibles (ODS 11), siendo renovable la materia prima utilizada para la producción de biocombustible, la huella de carbono es menor y asimilable por las plantas en comparativa con la huella de carbono emitida por el uso de recursos fósiles.
- Acción por el clima (ODS 13), acercándose a la neutralidad en emisiones de gases de efecto invernadero contribuyendo en la lucha contra el cambio climático.
- Vida de ecosistemas terrestres (ODS 15), utilizar materia prima procedente de vegetación autóctona manteniendo la superficie forestal y la biodiversidad, evitando la agricultura intensiva para la producción de biocombustibles de primera generación.



Figura 1. Algunos Objetivos del Desarrollo Sostenible. Naciones Unidas. Elaboración propia.

La política europea del medio ambiente tiene como objetivo garantizar un desarrollo sostenible entre las

líneas claves de acción se encuentra la lucha contra el cambio climático, el desarrollo sostenible y la gestión de los residuos. La estrategia de crecimiento de la UE ha venido integrando entre sus principios fundamentales el uso eficiente de los recursos naturales, reconociendo que la política medioambiental puede contribuir a transformar Europa en una economía basada en el conocimiento y eficiencia a la hora del uso de los recursos.

Según el Pacto Verde Europeo (Green Deal Proposal), el cambio climático y la degradación del medio ambiente son una amenaza existencial a la que se enfrentan Europa y resto del mundo. Para superar estos retos se necesita una nueva estrategia de crecimiento, una transformación de una economía lineal a una economía circular, una economía eficiente en el uso de los recursos y competitiva, donde las emisiones de gases de efecto invernadero para el 2050 sean neutras. También el crecimiento económico se realice de manera conjunta, alcanzando una transición justa y equitativa para todos, desarrollando una independencia de los recursos fósiles (Fernandez de Gatta Sánchez, 2020).

Se han establecido acciones para reducir la contaminación e impulsar un uso eficiente de los recursos mediante el paso a la economía circular y libre de emisiones de gases de efecto invernadero. Para alcanzar los objetivos descritos, la Comisión Europea propone una Ley del Clima con la finalidad de convertir este compromiso político en una obligación jurídica y así como incentivar a la innovación.

Según esta iniciativa es necesario incentivar los siguientes aspectos, entre otros:

- Invertir en tecnologías respetuosas con el medio ambiente.
- Apoyar la innovación en el sector industrial.
- Sostener sistemas de transporte más limpios.
- Descarbonizar el sector de la energía.

Todos los aspectos descritos se encuentran alineados con el proyecto a desarrollar dado que nos encontramos ante una tecnología emergente y respetuosa con el medio ambiente generando menos contaminación que las tecnologías habituales de obtención de combustible, contribuyendo a la descarbonización. El bio-oil generado mediante la tecnología HTL fomenta la presencia de biocombustibles más sostenibles por su procedencia de un residuo renovable y no competitivo con la agricultura alimenticia.

La figura 2 explica los distintos elementos del Pacto Verde:



Figura 2. Elementos del Pacto Verde Europeo. Comisión Europea. (Fernández de Gatta Sánchez, 2020).

En el Libro Verde se describe la necesidad de una adecuada gestión de los biorresiduos, por lo que queda abierto a las diferentes tecnologías de gestión de los biorresiduos con la intención de fomentar la innovación, investigación científica y competitividad. También, hace hincapié en la sinergia entre la transición hacia una sociedad de reciclado, el desarrollo de una economía de bajas emisiones de gases de efecto invernadero y apoyar la creación de empleo verde, y la especial necesidad de destinar fondos a la investigación. Destacando el mérito ecológico de producir carburantes para el transporte a partir de biorresiduos y pide a los Estados miembros que, a la luz de la «jerarquía de residuos», tengan en cuenta este aspecto a la hora de aplicar la Directiva Marco de Residuos. Con el uso del alperujo como materia prima del proceso de producción del bio-oil se logra la gestión de un biorresiduo pasando a ser un subproducto, valorizado mediante el uso de tecnologías innovadoras y competitivas.

Las políticas públicas de la Comunidad Autónoma de Andalucía establecen 25 principios, en el artículo once se expresa “el impulso y desarrollo de las energías renovables basado en la innovación, el ahorro y eficiencia energética” (Romero, 2020). Dicho artículo beneficia al desarrollo del proyecto de conversión del alperujo dado que se va a obtener un biocombustible renovable utilizando una tecnología emergente y con una optimización del proceso de manera que la energía requerida y las emisiones indirectas generadas serán mínima.

En materia de residuos en la regulación europea destaca la Directiva Marco de Residuos. Entre los puntos clave de la Directiva 2008/98/CE:

- Introduce el concepto de la “responsabilidad ampliada del productor”
- Distinción entre residuos y subproductos
- Los productores o poseedores de residuos deben tratarlos ellos mismos o hacer que sean tratados por un operador oficialmente reconocido. Ambos deben contar con una autorización y son inspeccionados periódicamente.

- Se aplican condiciones especiales a los residuos peligrosos, los aceites usados y los biorresiduos.

La Directiva 2008/98/CE fue modificada pasando a Directiva 2018/851 como parte de medidas sobre la economía circular. Ésta establece unos requisitos mínimos de funcionamiento de los regímenes de responsabilidad ampliada del productor.

Tal como indica la Directiva 2018/851 es necesaria la diferenciación entre residuo y subproducto, un subproducto como una sustancia u objeto resultante de un proceso de producción cuyo fin último no sea la producción de dicho sustancia o producto, debe de cumplir los siguientes puntos:

- Seguridad de utilización.
- Utilización sin necesidad de una transformación distinta de la práctica industrial habitual.
- La sustancia u objeto se produzca como parte integrante de un proceso de producción.
- El uso de la sustancia u producto cumpla todos los requisitos relativos a los productos, así como a la protección de la salud humana y del medio ambiente, sin que produzca impactos para la salud humana o el medio ambiente.

En caso de no cumplir los puntos anteriores descritos pasa a ser catalogado como un residuo. Un residuo puede terminar su condición de residuo cuando la sustancia u objeto se utilice para una finalidad específica y que exista un mercado para dicha sustancia u producto. Con la conversión del alperujo a Bio-oil, el alperujo pasaría de ser un residuo contaminante a un subproducto.

1.3 Biomasa

El nombre de biomasa se designa a un conjunto heterogéneo de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza y composición, que puede emplearse para obtener energía. La materia orgánica o los productos que derivan de ésta tienen un origen biológico que requieren de un periodo corto para su producción transformándose finalmente en fuentes de energía. El alperujo debido a las características que presenta y los tratamientos que es sometido es considerado como biomasa.

El alperujo tiene carácter de energía renovable porque su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético. Al romper los enlaces de los compuestos orgánicos, por combustión directa o transformaciones físicas o químicas, para dar dióxido de carbono y agua, se libera energía. La biomasa proporciona energía mediante su transformación en materiales sólidos, líquidos y gaseosos. Los productos procedentes de este tipo de biomasa que se utilizan para fines energéticos son denominados biocombustibles, generalmente sólidos y gases, se aplican con fines térmicos y eléctricos.

Los biocarburantes en estado líquido se destinan a la automoción y tienen una alta relevancia debido al gran consumo de carburantes derivados del petróleo para el transporte. Los actuales motores, Diesel y Otto, requieren combustibles líquidos cuyo comportamiento sea similar al del gasóleo y al de la gasolina (Romero Salvador, 2010).

1.3.1 Componentes de la biomasa

La biomasa está compuesta por moléculas complejas, está formada fundamentalmente por los siguientes cinco componentes: celulosa, hemicelulosa, lignina, proteínas y aminoácidos y lípidos, tal como se aprecia la agrupación en la Figura 3.

Se puede agrupar la celulosa, la hemicelulosa y la lignina como componentes lignocelulósicos y entre los

componentes de origen animal o alimenticio están los ácidos en los que se encuentran las proteínas, aminoácidos y lípidos, también contiene moléculas lignocelulósicas, pero en menos proporción.

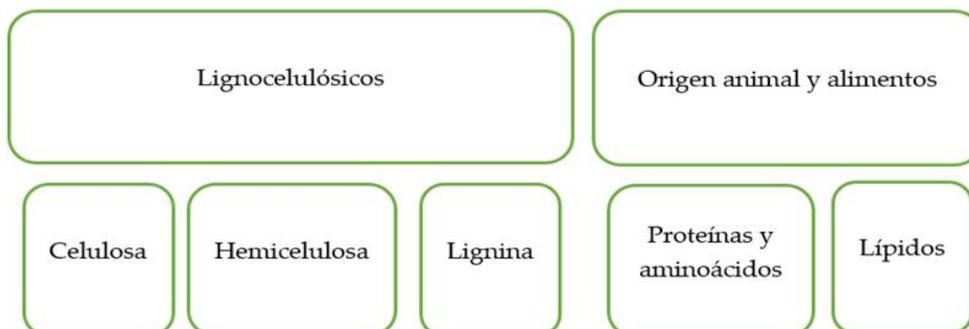


Figura 3: Componentes de la biomasa (Herrera, 2020).

1.3.1.1 Materiales lignocelulósicos

La lignocelulosa es producida por la fotosíntesis, constituye el principal componente de la pared celular de las plantas siendo una fuente de carbono renovable potencial para solucionar problemas de energía. La pared celular de los materiales lignocelulósicos está compuesta por los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa confiere la estructura de la planta) y la lignina (encargada de la unión de las fibras). El contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina será variable según el tipo de biomasa.

En la Figura 4 se puede apreciar una representación de los tres componentes de las células vegetales anteriormente descritas: la celulosa, hemicelulosa y lignina.

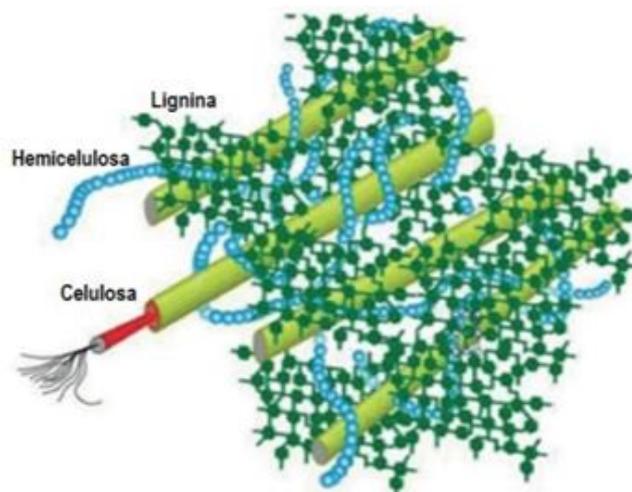


Figura 4: Representación de la celulosa, hemicelulosa y lignina en las células vegetales (Afanasjeva et al., 2017).

La biomasa lignocelulósica es una fuente de energía renovable de la cual se puede obtener y regenerar compuestos químicos necesarios para el mundo actual y futuro. También el hecho de que sea renovable y prácticamente casi neutra en las emisiones de gases de efecto invernadero ayuda a alcanzar los objetivos de descarbonización (Kumar et al., 2018).

Uno de los principales componentes de los materiales lignocelulósicos es la celulosa siendo uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza, después de la celulosa está la lignina que es la segunda fuente renovable más abundante en la naturaleza.

La hemicelulosa se encuentra unida a la celulosa mediante puentes de hidrógeno y a la lignina mediante

enlaces covalentes. A diferencia de la celulosa dispone de menos grado de polimerización y los enlaces y grupos funcionales son más accesibles a ataques químicos. El poder calorífico superior de la lignina es mayor que de la hemicelulosa y celulosa, eso es debido al menor número de oxígenos que dispone la molécula por lo que se espera que el biocombustible disponga también de un elevado poder calorífico (López F. et al., 2011).

En la Tabla 1 se representan la composición de algunos materiales lignocelulósicos que ayuda a conocer aproximadamente el contenido del alperujo en relación al contenido porcentual de la celulosa, hemicelulosa y lignina, también recoge el porcentaje de extraíbles y holocelulosa, necesaria su obtención para determinar el resto de los componentes. Algunos compuestos químicos presentes en la biomasa pueden interferir en el proceso analítico de extracción por ello, los extraíbles son eliminados antes de realizar cualquier ensayo.

Los ensayos realizados por autores de la literatura (Álvarez Rodríguez et al., 2012) encontraron una ecuación que depende de la cantidad de holocelulosa. Se han ensayado otro tipo de ecuaciones, todas ellas lineales, basadas en el contenido de los componentes estructurales expresado en % en peso, base seca y libre de extraíbles. Estas ecuaciones dependen de: un solo componente (lignina, holocelulosa o celulosa), dos componentes (lignina y holocelulosa, lignina y celulosa) o tres componentes (lignina, holocelulosa y celulosa).

Tabla 1: Composición de varias biomásas (Álvarez Rodríguez et al., 2012).

Muestra	% Extraíbles	% Holocelulosa	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina
Hueso de almazara seco y sin pulpa	2,30	88 ± 1	61 ± 2	27 ± 2	33,2 ± 0,3
Hueso de extractora	36,8	73,4 ± 0,4	41 ± 5	32 ± 5	34 ± 3
Hueso de almazara	7,9	89 ± 1	55 ± 10	34 ± 10	34,7 ± 0,5
Orujillo extractado	67,8	53 ± 10	26 ± 5	33,2 ± 0,8	40 ± 1
Pellets de poda de olivo	13,5	81,5 ± 0,6	67,4 ± 0,4	14,2 ± 0,7	32 ± 2
Pellets de orujillo extractado	55,9	64 ± 4	32 ± 4	32 ± 3	38,1 ± 0,5

Se muestran las cantidades de los diferentes componentes de varias biomásas, por similitud a este trabajo destaca el orujillo extractado que contiene aproximadamente 26 % de celulosa, 33% de hemicelulosa y un 40% de lignina.

1.4 Alperujo como materia prima

La aceituna consta de pulpa (70-90%), hueso (9-27%) y semilla (2-3%) sobre una base de peso total (Albuquerque et al., 2004), y los dos componentes principales (agua y aceite) se concentran principalmente en la pulpa y la semilla.

A finales de los 90 el sistema de producción de aceite de oliva en España pasó a ser de dos fases generando 4 millones de toneladas de alperujo cada año. La tecnología de extracción de aceite de oliva ha avanzado hacia el sistema de dos fases dejando atrás el sistema de tres fases, el principal inconveniente de ésta última es la generación de elevadas cantidades de aguas residuales de almazara. El sistema de dos fases, reduce considerablemente la generación de aguas residuales y su carga contaminante, sin embargo, produce un subproducto denominado alperujo, tal como se puede apreciar en la Figura 5. Por cada kilogramo de aceite

producido se genera cuatro kilogramos de alperujo, por lo que anualmente, esta producción se traduce en 4 millones de toneladas de alperujo.

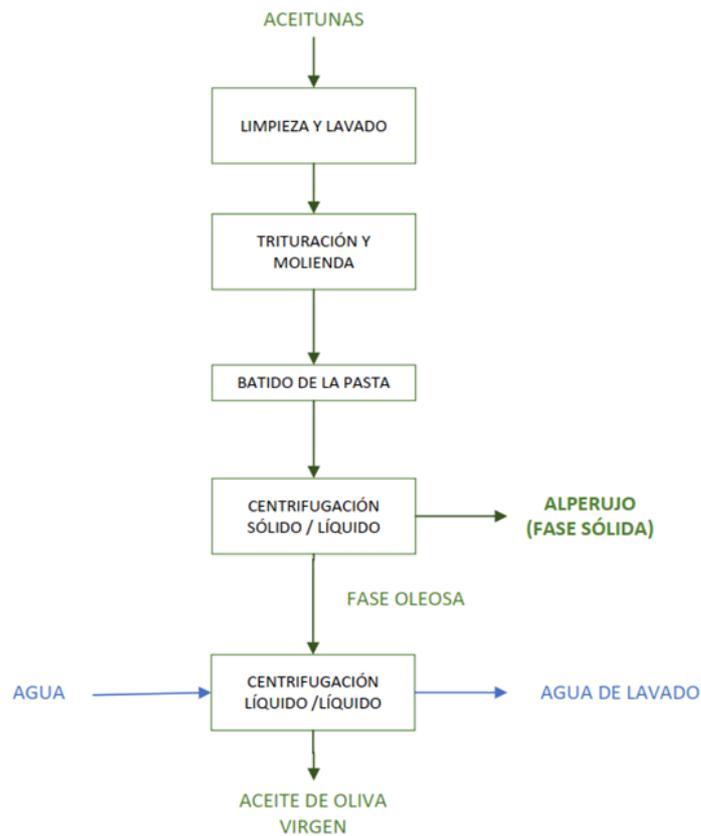


Figura 5: Adaptación del esquema del proceso de extracción del aceite de oliva de dos fases (Lozano, 2010).

Este subproducto dispone de un alto contenido en humedad (60%), ligeramente ácido, un contenido elevado de materia orgánica y en potasio.

El alperujo debe ser tratado mediante una segunda centrifugación para la extracción del aceite residual, el subproducto es secado y sometido a extracción química con hexano para producir un rendimiento extra de aceite, detectando HAP en el aceite por lo que hay que someterlo a nuevos procesos de purificación que aumentaría notablemente el precio, resultando el orujillo que sería utilizado para la cogeneración de energía eléctrica, sujeto a subvenciones públicas y además emitiendo bastantes partículas para este uso (Albuquerque et al. 2004).

Por tanto, la eliminación del alperujo no se ha solucionado por completo, por ello, es necesario investigar nuevas tecnologías eficientes y rentables. La tecnología HTL es una tecnología emergente y en vías de ser comercializada, ha demostrado tener una calidad y rendimientos favorables para la obtención de bio-oil a partir de diversas biomasa. Además, esta tecnología al utilizar agua como disolvente para la reacción de conversión y el alperujo disponer de una elevada humedad, hace que el proceso sea bastante favorable el uso de esta biomasa, haciendo que el aporte de agua sea bastante menor que utilizando otro tipo de biomasa lignocelulósica.

1.4.1 El aceite de oliva y el alperujo

En el campo se realiza la recolecta de las aceitunas pasando a las almazaras donde es producido el aceite de oliva y la materia restante constituye el alperujo, éste último es transportado hacia las extractoras donde es depositado en extensas balsas y posteriormente tratado.

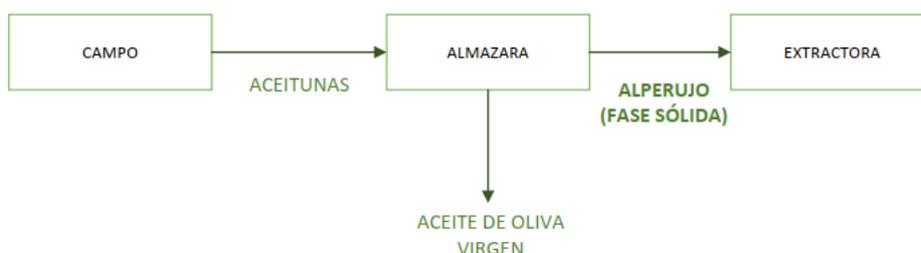


Figura 6: Diagrama de flujo desde la obtención de la aceituna hasta la producción de aceite. Elaboración propia.

El procesamiento del alperujo supone un eslabón importante de la cadena de valor del sector del aceite de oliva, la valorización de los subproductos implica un ahorro de costes obteniendo productos con valores añadidos y a su vez, el cuidado del medio ambiente. Además, el procesamiento del alperujo es el último eslabón de la cadena, cerrando con cero residuos, atribuyendo a la cadena de valor la etiqueta de bioeconomía.

En la Figura 7 se aprecia como el consumo de aceite de oliva va en aumento y disminuye cuando aumenta el precio. Un aumento de la producción supone un aumento del alperujo. Desde 1982 se ha producido un aumento de superficie de olivar del 64%, traducida a incremento de fruta del 75%, junto a la reducción de campaña por un aumento de capacidad del sector almazarero, el procesado de alperujo se encuentra en un punto de inflexión por la falta de recursos y capacidades (Juan Vilar, 2020). Por ello, toda la situación descrita da a entender una ruptura segura del flujo en el sector oleícola.

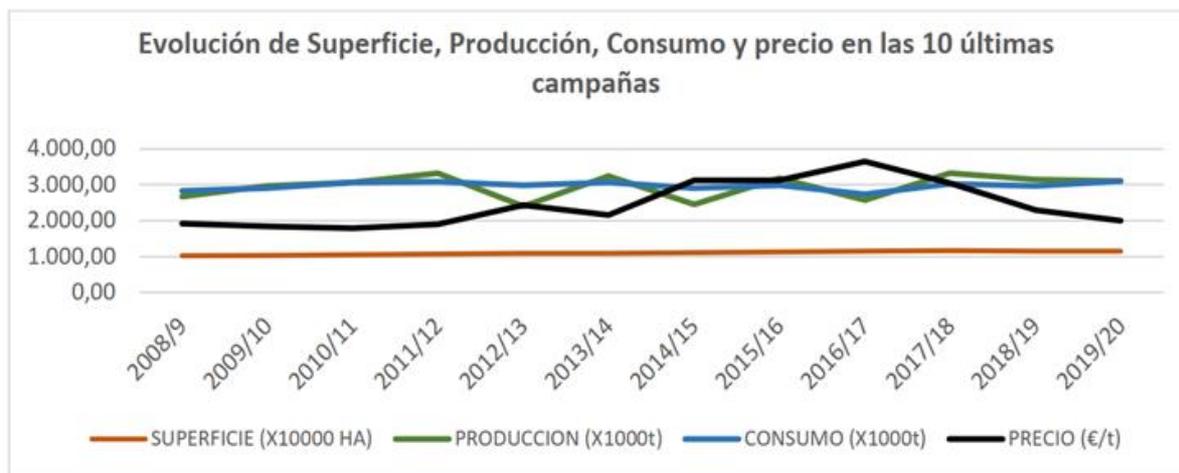


Figura 7: Evolución de precios en relación con la producción, demanda y superficie de las 10 últimas campañas (Juan Vilar, 2020).

La producción mundial del aceite de oliva es en torno a 3 millones de toneladas y la del fruto es de entre 17 y 22 millones de toneladas. A nivel mundial se produce una cantidad de ente 13 y 18 millones de toneladas (Juan Vilar,2020), y por tanto, la producción de alperujo es de aproximadamente de 12 millones de toneladas.

Tabla 2: Producción mundial de aceite de oliva y alperujo (Juan Vilar,2020).

País Productor	Producción Aceite de Oliva		Producción Alperujo	
	Miles de toneladas	(%)	Miles de toneladas	(%)
España	1.318	43,51	7.590,87	43,52
Italia	361,93	11,95	2.083,41	11,95
Grecia	287	9,47	1.652,07	9,47
Túnez	172,33	5,72	997,76	5,72
Turquía	197	6,50	1.134,00	6,50
Marruecos	126,67	4,18	729,13	4,18
Siria	106,67	3,52	614,01	3,52
Portugal	114,43	3,78	658,72	3,78
Argelia	75,83	2,50	436,52	2,50
EE UU	15	0,50	86,34	0,50
Total	2.775,87	91,64	15.982,83	91,64
Resto	253,21	8,36	1.458,16	8,36
Mundo	3.029,08	100	17.440,99	100,00

Se puede apreciar como cada campaña requiere una mayor capacidad de procesado del alperujo. En la campaña 2018/19 España tuvo una producción de 1,8 millones de toneladas de aceite de oliva alcanzando la mayor producción de su historia. Esta producción supuso un colapso en las almazaras y bodegas, parón en el sector orujero siendo sobrepasada su capacidad de almacenamiento y procesado, produciéndose la ruptura de flujo.

Dado que la producción aumenta exponencialmente, la generación de alperujo también lo hará, por lo que se estima una futura ruptura de flujo como la ocurrida en la campaña 2018/2019. Se puede apreciar en la Figura 8 la evolución de la producción mundial del aceite de oliva como con el paso de los años va en aumento la producción de aceite de oliva y por consecuencia del alperujo.

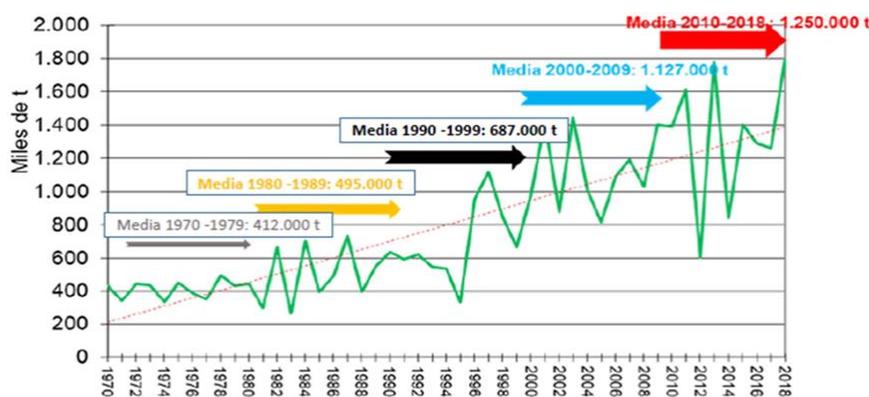


Figura 8: Evolución de la producción mundial del aceite de oliva. (Juan Vilar, 2020).

1.4.2 Procesado del alperujo en España

España dispone de un total de 54 plantas de procesado de alperujo, recibido de 1.827 almazaras. El procesado de alperujo no es suficiente debido a que las almazaras van depositando el alperujo en balsas durante la campaña de producción de aceite de oliva que tiene una duración de 4 meses mientras que el procesado del alperujo es realizado durante 10 meses, por lo que ya se puede apreciar una brecha entre producción y tratamiento (Juan Vilar, 2020).

Se puede apreciar en la Figura 9 como la generación de alperujo es bastante elevada sobre todo el año 2018/2019 alcanzando una cantidad por lo que podría originar una falta de capacidad en las balsas de almacenamiento del alperujo originada por la falta de precipitación, elevada productividad de los olivares y elevada recolección.



Figura 9: Evolución de las entradas de alperujo por campaña. (AICA,2020)

Las consecuencias de la ruptura del flujo por la sobreacumulación del alperujo en las balsas son muy importantes ya que supondría un parón en la recolección de las olivas y en la producción en las almazaras. Las almazaras generan un alperujo con menor contenido graso, menos cantidad de hueso y un mayor grado de humedad. Debido a la adaptación al aumento de producción y tecnologías más eficientes (Juan Vilar, 2020).

Otro dato a tener en cuenta es la disminución del uso del aceite de orujo, esto traerá como consecuencia la sobreacumulación en las balsas por falta de procesamiento para la obtención de aceite de orujo.

En la tabla 3 se puede apreciar las entradas y procesamiento del alperujo generado por las almazaras y la capacidad de procesamiento en las extractoras (Datos AICA, MAPA y ANEO, 2020). Se han representado

las tres últimas semanas del año y las 12 semanas del siguiente año para mostrar el aumento de la generación de alperujo siendo la capacidad de procesamiento de éste constante, la capacidad de las balsas se encuentran muy por encima de su capacidad llegando a necesitar 4.404 m³ en la semana 11.

Tabla 3: Balance de entrada en sector almazadero y sector del procesamiento del alperujo (Juan Vilar,2020).

Semana	50	51	52	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12
Fruto (miles t)	735	735	735	735	735	735	735	735	600	500	450	350	300	160
Alperujo (miles t)	696	696	696	696	696	696	696	696	568	474	426	332	284	152
Volumen a procesar (m ³)	2.194	3.589	4.283	4.979	5.676	6.372	7.068	7.764	8.333	8.807	9.233	9.564	9.849	10.000
Capacidad de procesado (miles t)	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
Saldo de inputs outputs	2.720	3.416	4.113	4.809	5.505	6.202	6.898	7.594	8.163	8.637	9.063	9.394	9.679	9.830
Capacidad libre en balsas (m ³)	3.555	2.859	2.162	1.466	770	73	-623	-1.319	-1.888	-2.362	-2.788	-3.119	-4.404	-3.555
Relación entradas alperujo / capacidad de procesado										4,10				

Por lo expuesto anteriormente, se procede en este trabajo a emplear el alperujo como materia prima a utilizar en el proceso HTL, utilizando el alperujo se obtienen numerosos beneficios tanto para la gestión del alperujo, evitando la ruptura del flujo en el sector oleícola como para la producción de un biocombustible apto para el uso en el sector del transport, utilizando una biomasa rica en agua lo que confiere grandes ahorros energéticos al proceso.

1.4.3 Composición del Alperujo

La caracterización agroquímica realizada del alperujo por el autor demostró que además de disponer el alperujo de un alto contenido de humedad, el pH es ligeramente ácido y presenta un contenido muy alto en materia orgánica, compuesta principalmente por lignina, hemicelulosa y celulosa. También tiene una proporción considerable de grasas, proteínas, hidratos de carbono hidrosolubles y una pequeña parte, pero activa, fracción de sustancias fenólicas hidrosolubles. Es rico en potasio, menos en nitrógeno (orgánico) y pobre en fósforo y micronutrientes.

El alperujo presenta elevadas demandas de oxígeno (DQO) y elevada demanda biológica de oxígeno (DBO₅). Los valores de DQO y DBO₅ pueden oscilar entre 100 g/L y 50 g/L respectivamente. Para verterlo sería necesario un tratamiento previo ya que es muy contaminante por lo que habría que diluirlo 1.500.000 veces. El contenido de humedad del alperujo es de 71,59%, es un material poco poroso, plástico y susceptible para la compresión, esto le confiere dificultad para su manejo y transporte. Se estudian numerosas alternativas para la eliminación de este residuo como por ejemplo el secado, tratamientos térmicos, fisicoquímicos, biológicos aerobios y/o anaerobios. Posteriormente usado como relleno de tierra, producción de fertilizantes, generación de energía eléctrica, como combustible, como alimento para ganado y para obtención de biopolímeros y antioxidantes(Navas et al., 2013). Concretamente en España el alperujo

es utilizado para la generación de aceite de orujo destinado a la alimentación y para la generación de electricidad.

En el tratamiento del alperujo su contenido de humedad es un factor de gran importancia a nivel de coste económico. La mayoría de las tecnologías de tratamiento es necesario un secado previo, sin embargo, la tecnología utilizada en este trabajo, HTL, no es necesario realizar un secado del alperujo siendo el contenido de humedad una característica favorable debido a que se utiliza agua como disolvente en el proceso de transformación.

1.4.4 Caracterización del alperujo

El artículo titulado “Caracterización agroquímica del alperujo, subproducto sólido del método de centrifugación en dos fases para la extracción de aceite de oliva” realizado por diversos autores entre ellos Alburquerque, tomaron veinte muestras de once almazaras (Albacete, Córdoba, Cuenca, Granada, Jaén, Málaga, Murcia y Tarragona). Entre los parámetros que se determinó se encuentran: la conductividad eléctrica, el pH, los sólidos volátiles, contenido de materia orgánica, nitrógeno total y el carbono orgánico total entre otros. En las tablas siguientes se muestran los valores obtenidos en peso seco del alperujo.

Tabla 4. Parámetros de caracterización del alperujo (Alburquerque et al. 2004).

Parámetros	Unidades	Media	Rango	Coefficiente de variación (%)
Humedad	% peso fresco	64,0	55,6 - 74,5	7,6
pH	unid pH	5,32	4,86 - 6,45	6,6
CE	dS m ⁻¹	3,42	0,88 - 4,76	33,9
Ash	g kg ⁻¹	67,4	24,0 - 151,1	42,5
COT	g kg ⁻¹	519,8	495,0 - 539,2	2,8
Ratio C/N	g kg ⁻¹ /g kg ⁻¹	47,8	28,2 - 72,9	22,1
Nt	g kg ⁻¹	11,4	7,0 - 18,4	24,5
P	g kg ⁻¹	1,2	0,7 - 2,2	29,7
K	g kg ⁻¹	19,8	7,7 - 29,7	34,2
Ca	g kg ⁻¹	4,5	1,7 - 9,2	57,3
Mg	g kg ⁻¹	1,7	0,7 - 3,8	58,7
Na	g kg ⁻¹	0,8	0,5 - 1,6	36,6
Fe	mg kg ⁻¹	614	78 - 1462	74,9
Cu	mg kg ⁻¹	17	12 - 29	28,8
Mn	mg kg ⁻¹	16	5 - 39	70,2
Zn	mg kg ⁻¹	21	10 - 37	36,3

Tabla 5. Parámetros de caracterización del alperujo (Alburquerque et al. 2004).

Parámetros	Unidades	Media	Rango	Coefficiente de variación (%)
Materia orgánica Total	g kg ⁻¹	932,6	848,9 - 976,0	3,1
Lignina	g kg ⁻¹	426,3 (45,8)	323,0 - 556,5	16,0
Hemicelulosa	g kg ⁻¹	350,8 (37,7)	273,0 - 415,8	12,7
Celulosa	g kg ⁻¹	193,6 (20,8)	140,2 - 249,0	14,8
Grasas	g kg ⁻¹	121,0 (13,0)	77,5 - 194,6	28,9
Proteínas	g kg ⁻¹	71,5 (7,7)	43,8 - 115,0	24,5
Carbohidratos solubles en agua	g kg ⁻¹	95,8 (10,1)	12,9 - 164,0	50,0
Fenoles solubles en agua	g kg ⁻¹	14,2 (1,5)	6,2 - 23,9	41,0

Las cifras entre paréntesis presentes en la Tabla 5 representan porcentajes con respecto al contenido total de materia orgánica.

En el estudio realizado por el autor, el alperujo resultó ser ácido y muy húmedo, rico en K, pobre en P, Ca y Mg, y con nivel intermedio de nitrógeno, en su mayor parte orgánico. El principal micronutriente es el Fe, mientras que los niveles de Cu, Mn y Zn eran similares pero inferiores a los del Fe. El contenido de K tanto macro como micronutrientes era menor en el alperujo en comparación con otras enmiendas orgánicas del suelo.

Presenta mayor contenido en materia orgánica siendo sus principales componentes la lignina, la hemicelulosa y la celulosa. Las grasas, los hidratos de carbono hidrosolubles y proteínas son otros componentes importantes presentes.

También se ha encontrado presente una pequeña fracción de sustancias fenólicas hidrosolubles junto con la fracción lipídica, relacionándose con los efectos fototóxicos y antimicrobianos que se atribuyen a los residuos de almazaras (Alburquerque et al., 2004).

1.5 Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos utilizan el calor para la transformación de la biomasa en productos químicos. Existen diferentes tipos de procesos según las condiciones en el que se lleve a cabo: en seco o en húmedo.

Los métodos secos no permiten el uso de gran cantidad de agua e incluso es necesario un proceso de tratamiento de la biomasa para su secado que suponen grandes costes energéticos, mientras que los procesos húmedos permiten el uso de biomasa húmedas, incluso con un alto contenido de agua. Dependiendo del producto que se desea obtener, biogás o gas de síntesis, bio-oil o biochar, se utilizará en concreto uno de los siguientes procesos: Combustión, gasificación, pirólisis o procesos hidrotérmicos.

1.5.1 Procesos hidrotérmicos

El proceso hidrotérmico consiste en someter la biomasa a ciertas condiciones de presión y temperatura, utilizando agua como disolvente, el producto de esa reacción química es una mezcla de hidrocarburos que al enfriarse se condensan en una fracción líquida. No es necesario el secado de la biomasa previamente ya que se adiciona agua en el proceso, por ello se procede a utilizar un residuo con elevado contenido de agua como el alperujo, cubriendo parte de la adición de este disolvente para el proceso de transformación. El resultado es que se obtienen combustibles líquidos con mejores propiedades caloríficas en comparación con otros procesos.

Existen diversos procesos térmicos para convertir biomasa en biocombustible líquido como se ha descrito anteriormente pero los procesos claves son: la licuefacción hidrotermal y la pirólisis, este último cuenta con la desventaja de que es necesario utilizar materia prima seca, por lo que se recurre a un elevado gasto de energía empleada para el secado de la biomasa, mientras que la licuefacción hidrotermal cuenta con la ventaja de utilizar biomasa húmeda, además la pirólisis tiene otra desventaja importante, es que el biocombustible obtenido contiene mayor cantidad de oxígeno que en el proceso de licuefacción hidrotermal (SundarRajan et al., 2021).

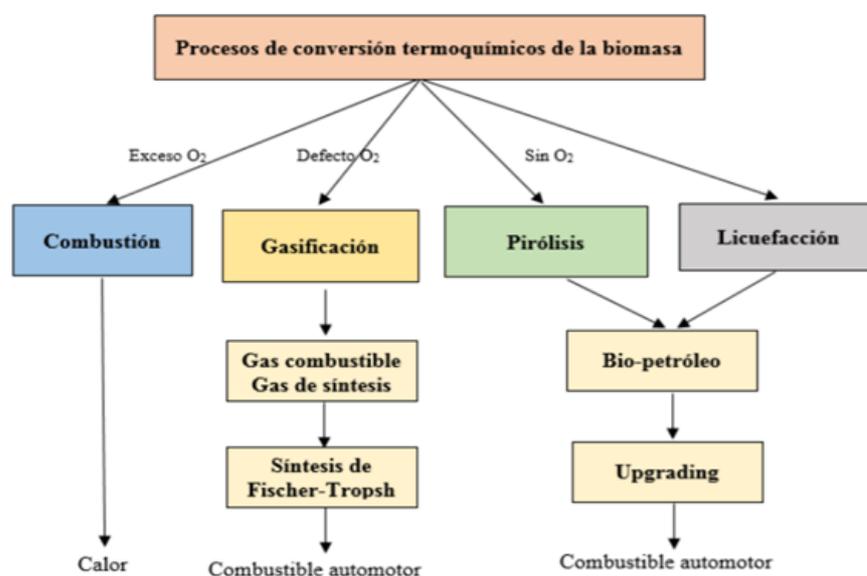


Figura 10: Procesos de conversión térmicos de biomasa (Afanasjeva et al., 2017)

1.5.2 Tecnología de licuefacción hidrotermal (HTL)

Mediante diversas tecnologías de transformación es posible obtener biocombustibles en forma sólida, líquida y gaseosa, a partir de diferentes tipos de biomasa. Entre los procesos de transformación termoquímicos se encuentran: el pirólisis, la gasificación, la combustión y la licuefacción.

El sólido, líquido y gas obtenido mediante las diferentes transformaciones termoquímicas y además utilizando procesos secundarios es posible conseguir nuevos productos. Tal como se muestra en la Figura 14 se puede obtener carbón activado, briquetas combustibles, gas de síntesis, combustibles y energía eléctrica (Alexander Gómez et al., 2004).

En el plano de la obtención de combustibles concretamente bio-oil, destaca la licuefacción hidrotermal (HTL), es un proceso que utilizando biomasa tanto húmeda como seca, se puede obtener biocrudo que se puede convertir en combustible renovable para el transporte. Esta tecnología como su nombre indica emplea agua en condiciones de temperatura entre 250 y 450 °C, presiones entre 70 y 350 bar y tiempos de residencia de 5 y 60 min (Akhtar et al. 2012). El proceso de licuefacción hidrotermal permite transformar la biomasa en tres fracciones principales: gas, líquido (bio-oil) y sólido (bio-char) (Kumar

et al., 2018). Estas fracciones pueden utilizarse para ser precursores para la obtención de otros combustibles y compuestos de valor añadido. Se obtiene un gas de síntesis (H_2 , CO, CO_2 y CH_4), cuya composición depende de las condiciones de operación utilizada y la biomasa de partida, y puede utilizarse como un biocombustible gaseoso (hidrógeno o bio-gas) o como precursor de biocombustibles líquidos (Remón et al., 2019). El bio-oil posee excelentes propiedades físico-químicas para utilizarse como precursor de biocombustibles líquidos y gaseosos, así como para la síntesis de productos químicos y moléculas de origen renovable (Rout et al., 2009). El bio-char, el producto sólido, es un excelente precursor de biocombustibles sólidos y/o adsorbentes renovables (Kumar et al., 2018).

La licuefacción hidrotermal tiene la ventaja de ser una tecnología simple, con una alta eficiencia de carbono y que puede utilizar diversas materias primas utilizando condiciones de proceso similares. El biocrudo obtenido contiene entre el 10 y el 20% en peso de oxígeno y un poder calorífico de entre 30 y 35 MJ/kg (Perkins et al., 2019). También posee un bajo contenido de azufre y por tanto una menor emisión de contaminantes SO_2 que los combustibles convencionales (He et al., 2020). Entre las ventajas que tiene la tecnología HTL frente a otras tecnologías, dado que el proceso es húmedo, no es necesario el secado de la biomasa como en la pirólisis, por ejemplo. Se pueden utilizar diferentes catalizadores para mejorar el proceso.

Las variables del proceso que afectan al rendimiento son: tipo de biomasa, tamaño de las partículas alimentadas al reactor, relación agua/alimentación, temperatura, presión, el tiempo de residencia, la presencia de catalizadores (Akhtar & Saidina Amin, 2012), velocidad de calentamiento, presencia de gas reductor, el reciclaje de la fase acuosa y presencia de disolventes añadidos (Perkins et al., 2019).



Figura 11. Esquema proceso producción de bio-oil a partir de alperujo. Elaboración propia.

1.5.2.1 Reacciones que tienen lugar en HTL

Algunas reacciones que tienen lugar durante el proceso de licuefacción hidrotermal se muestran en la Figura 17. Debido a las diferentes reacciones como hidrólisis, polimerización, desaminación, reacción de Maillard, descarboxilación y deshidratación se generan varios compuestos orgánicos. Se puede apreciar como inicialmente los componentes de la biomasa se convierten principalmente en la fase acuosa, luego algunos de los compuestos de la fase acuosa que se transforman en bio-oil, la transformación de lípidos o proteínas en bio-oil es dominante en comparación con los carbohidratos y la lignina. Las cenizas y los compuestos

cíclicos derivados de la biomasa tienden a formar un residuo sólido (bio-char) (SundarRajan et al. 2021).

No obstante, son de carácter informativo las reacciones mencionadas ya que en la descomposición de la biomasa tienen lugar infinitas y complejas reacciones, no podrán ser utilizadas para la realización de balances en este proyecto.

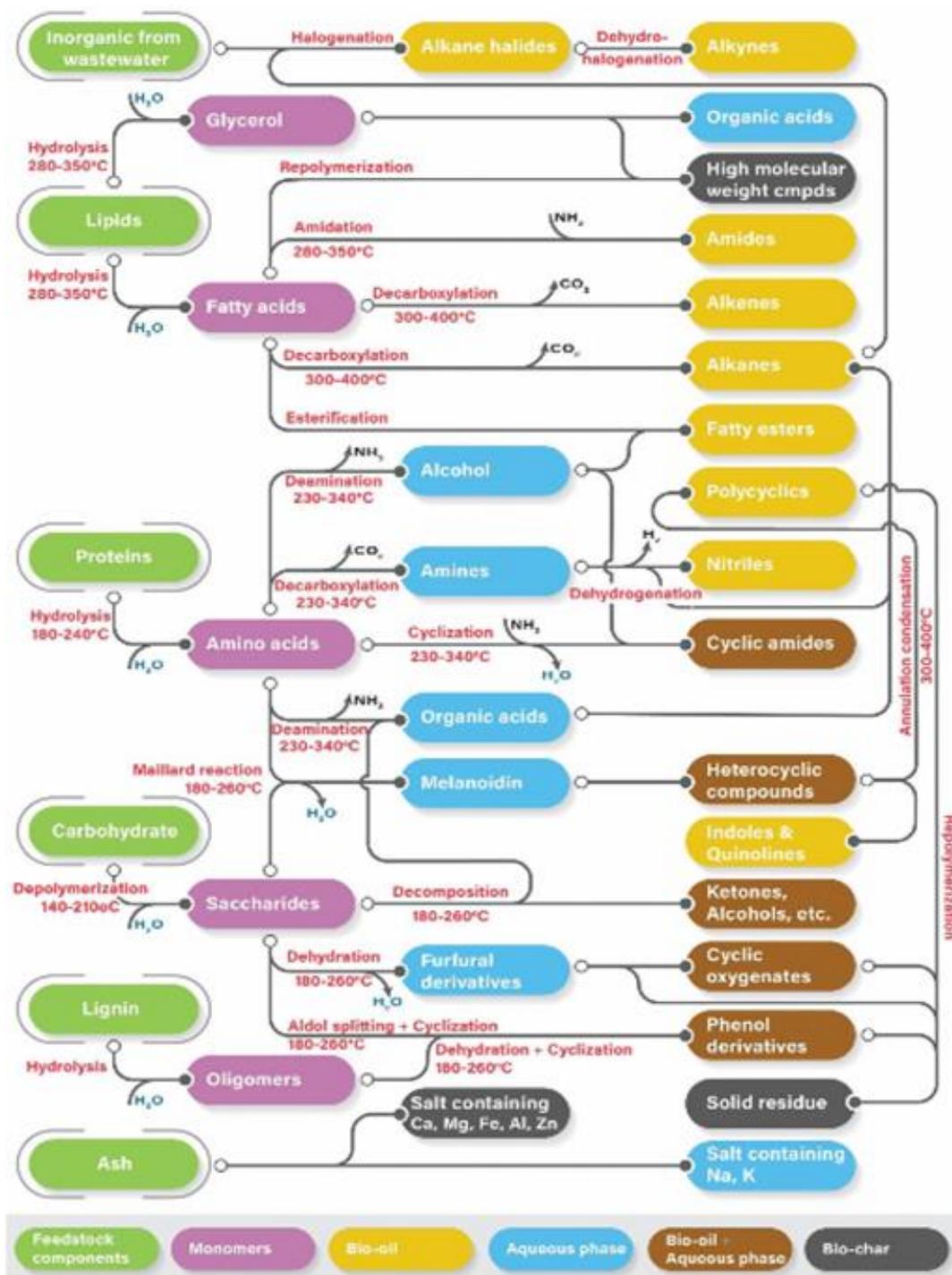


Figura 12: Reacciones para la licuefacción hidrotermal de biomasa húmeda (SundarRajan et al., 2021)

1.5.2.2 Propiedades del agua como disolvente

Parámetro importante para la HTL de la biomasa es el tipo de disolvente, por ello es importante elegir un disolvente adecuado. El disolvente por utilizar no solo es necesario que proporcione una alta conversión sino también ser económico, fácilmente recuperable y tener un bajo impacto en el reactor. Entre los disolventes utilizados, el agua es el disolvente idóneo para esta tecnología.

Las propiedades fisicoquímicas del agua cambian drásticamente cerca o por encima de sus puntos críticos (TC= 374.15 °C, PC = 22.12 MPa), quedando un agua de especial interés como medio de reacción. El agua es una molécula polar sin embargo al aumentar la temperatura, la constante dieléctrica del agua disminuye de manera significativa alrededor de los 400 °C tal como se puede ver en la Figura 17, reduciendo el momento dipolar, la molécula tiende de esta manera a pasar a ser una molécula no polar. Por lo que, cerca del punto crítico, a medida que las fases de vapor y líquida se vuelven indistinguibles, los compuestos orgánicos se vuelven más solubles en el agua.

La disociación iónica aumenta a medida que aumenta la temperatura como se puede apreciar en la Figura 18. Dado que la constante dieléctrica disminuye a medida que la temperatura se acerca al punto crítico (TC= 374.15 °C, PC = 22.12 MPa), el producto iónico del agua alcanza un máximo de $pK_w = 11,2$ aproximadamente a 200 °C bajo su presión de saturación facilitando así diversas reacciones orgánicas catalizadas por ácidos o bases (Iwamura et al. 2014).

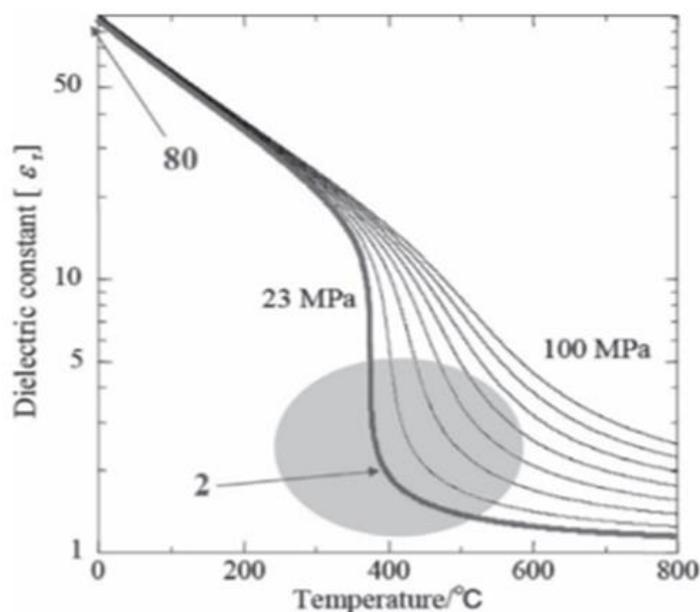


Figura 13: Dependencia de la constante dieléctrica del agua sobre la temperatura y la presión (Iwamura et al., 2014).

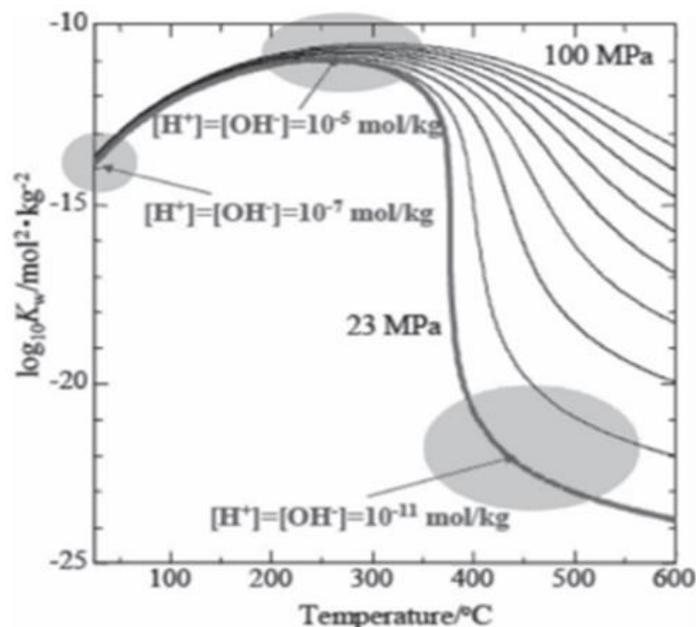


Figura 14: Dependencia del producto iónico K_w del agua sobre temperatura y presión (Iwamura et al., 2014).

La tecnología HTL al utilizar agua a altas temperaturas consigue convertir la biomasa en un bio-oil de buena calidad. La biomasa está compuesta por moléculas en su mayoría no polares, mientras que el agua es una molécula polar pero al estar en condiciones de alta temperatura y presión, por sus propiedades fisicoquímicas ésta se convierte en no polar facilitando la disolución y la reacción con la biomasa, por otro lado al aumentar la constante de disociación, la reacción se encontraría desplazada hacia la izquierda eso quiere decir que se dispone de más iones hidrógeno en el medio, suceso que favorece la acidez y por tanto la hidrólisis.

Las propiedades anteriormente descritas, constante dieléctrica y producto iónico, dependen de la temperatura por lo que puede ajustarse para la optimización de la reacción, variando la temperatura.

1.5.2.3 Procesos Comerciales

La tecnología HTL aunque se encuentre en un estado emergente ya existen empresas que están desarrollando su comercialización. Debido a razones de confidencialidad existen pocos datos a la luz o incluso apenas la existencia pública de éstos. En la Tabla 6 se recogen los diferentes procesos cercanos a ser comercializados con las respectivas empresas que los desarrollan.

Tabla 6. Procesos comerciales o cercanos a ser comercializados. Elaboración propia.

Procesos comerciales (ceranos)		
Empresa	Proceso	Materia prima
Licella Pty Ltd	Cat-HTR™	Pulpa /papel, plásticos
Steeper Energy	Hydrofaction™	Desechos agrícolas, municipales, animales.
Muradel Pty Ltd	Green2Black™	Lodos de depuradora

ENI SpA	“Wast-to-fuel” (W2F)	Desechos alimentarios
Shell-Biofuel BV-NextFuels LLC	HTU	Pulpa de remolacha
Empresa SCF Technologies-Altaca Energji	CatLiq®	Subproducto de la industria del bioetanol
Changing World Technologies (CWT)-Ridgeline Energy Services	TDP	Residuos procesamiento de pavo
SouthernOil Refining-Southern Oil	Planta HTL	Biosólidos

- **Licella Pty Ltd**, la empresa australiana ha desarrollado el llamado **Cat-HTR™** (Reactor Hidrotermal Catalítico) que se dirige principalmente a biomasa no comestible, residuos y desechos como pulpa, papel y plásticos. La empresa ha pasado de realizar desarrollos de procesos a escala piloto de una capacidad 100 t/año a escala industrial de 125000 t/año. Los productos se utilizarán por un lado para generar biocombustible y por otro, productos de la industria química, como resinas, adhesivos y aromáticos
- **Steeper Energy**, la empresa danesa-canadiense desarrolló el proceso **Hydrofaction™** en colaboración con la Universidad de Aalborg, destaca por operar por encima del punto supercrítico del agua y la recirculación de fase acuosa y aceitosa. Las ventajas de este proceso son:
 - La cinética rápida debido a las altas temperaturas de funcionamiento.
 - La densidad mayor del producto.
 - El producto iónico alto reduce las reacciones radicales no deseadas que provocan la polimerización y la coquización debido a la alta presión.
 - El bajo aporte de energía para alcanzar la energía más alta debido a la baja entalpía específica del agua.
 - La recirculación de la fase acuosa para un acondicionamiento de la biomasa favorece su bombeabilidad mejorando los rendimientos del proceso.
 - La recirculación de la fase aceitosa mejora las características reológicas de la biomasa produciéndose un aumento en el rendimiento

Se registró un rendimiento del proceso del 45%, una cantidad media de oxígeno de 10,5% y una capacidad de producción de 4000 L/día.

- **Muradel Pty Ltd**, la empresa australiana desarrolló una plataforma tecnológica denominada **Green2Black™** ha estado gestionando “Planta de demostración de Muradel” (MDP) que registró rendimiento del 60%, el reactor operando en condiciones de agua subcrítica, un tiempo de residencia de 45 minutos.
- **ENI SpA**, empresa italiana de petróleo y gas patentó el proceso “Wast-to-fuel” (W2F) se lograron rendimiento de una planta piloto del 1 a 5 kg/h, el proceso se lleva a cabo alrededor de 250–310 °C durante 1 a 2 horas. Se ha anunciado una ampliación comercial de esta tecnología.
- **Shell** desarrolló el proceso **HTU** posteriormente **Biofuel BV** mejoró el proceso construyeron una planta piloto de capacidad de 100kg para procesar pellet de azúcar y pulpa de remolacha finalmente la empresa **NextFuel LLC** tomó las actividades realizadas construyendo una planta de demostración con una capacidad de producción de 1000 barriles de aceite equivalente por día utilizando residuos agrícolas de la producción de aceite de palma.
- **SCF Technologies**, la empresa danesa desarrolló el proceso **CatLiq®**, este se caracterizaba por dos tipos de catálisis una homogénea, mezclando K_2CO_3 en la alimentación y otra catálisis heterogénea con ZnO_2 en el interior del reactor, se utiliza un reactor empacado en condiciones subcríticas con una recirculación continua de esta manera el aporte de calor en la alimentación es menor. originándose una rápida velocidad de calentamiento. El proceso se aplicó al tratamiento de granos secos de destilería con solubles (DDGS), un subproducto de la industria del bioetanol siendo el rendimiento del 34%. Posteriormente SCF Technologies fue adquirida por la empresa turca **Altaca Energji**, construyó una planta piloto que obtuvo un rendimiento de 60 kilogramos por hora sirviendo de insumo para la planta de demostración que tendrá un rendimiento de 15 toneladas por hora.

- **Changing World Technologies (CWT)**, desarrolló el Proceso Despolimerización Térmica (TDP) basado en una patente de P.Baskis que utiliza residuos sólidos para la alimentación. Después de la quiebra de CWT pasó a ser propiedad de **Ridgeline Energy Services**.
- **Southern Oil Refining**, la empresa australiana construyó a escala de demostración para la HTL de biosólidos, con una capacidad de hasta 1 millón de toneladas por año. El biocrudo se actualizará a combustible directo mediante las instalaciones de refinación de **Southern Oil**.

1.5.3 Parámetros de control de HTL

1.5.3.1 Temperatura

Parámetro importante para una reacción es la temperatura, permite llegar a la energía de activación aportando la suficiente energía para que se dé la reacción química.

Utilizando como biomasa algas que tienen un contenido de humedad considerable, se ha conseguido que la temperatura óptima es aproximadamente 280 ± 40 °C siendo el rango más adecuado para lograr el máximo bio-oil. En estas condiciones el agua tiene propiedades especiales aumentando el producto iónico actuando como medio activo de la reacción. También al reducir la viscosidad mejora la difusividad mejorando la velocidad de reacción (Sharma et al., 2021).

Es necesario tener elevadas temperaturas para romper los enlaces que tienen las moléculas de la biomasa, con ello se ve favorecido también el rendimiento del gas alcanzando un máximo, sin embargo, si sigue aumentando esto puede provocar una disminución del rendimiento del bio-oil debido a las reacciones secundarias que se puedan originar. El gas producido está formado principalmente por CO₂, aunque se ve afectada su composición debido a la variación de la temperatura (Chan et al., 2015).

El CO a bajas temperaturas se ve disminuida su producción debido a las reacciones endotérmicas que tienen lugar como la de Boudouard y del reformado húmedo (Steam reforming) mientras que el CH₄ viéndose favorecida su producción a altas temperaturas.

El exceso del agua favorece la reacción Water Gas Shift (WGS) que tiene lugar aumentando de esta manera la concentración de H₂.

Diversos autores (Yilgin and Pehlivan, 2004, Qian et al., 2007, Xu and Lad, 2008...) coinciden en que existe una temperatura máxima donde el rendimiento es óptimo, por encima de esta temperatura el rendimiento disminuye ya que se produce la repolimerización de los compuestos insaturados del biocrudo.

El contenido de la lignina en la biomasa tiene relación con la temperatura óptima donde se alcanzará un mejor rendimiento. Tanto el rendimiento como el poder calorífico es función de la temperatura por lo que a mayor temperatura mayor es el poder calorífico y, por tanto, mayor contenido de carbono y menor de oxígeno.

Las altas temperaturas tienen lugar las reacciones de deshidratación favoreciendo la formación del hydrochar.

1.5.3.2 Presión

El aumento de la temperatura conlleva un aumento de la presión, por tanto, así como un aumento de la densidad del agua aumentando la tasa de descomposición de la lignina.

El aumento de la presión favorece la eficiencia de la gasificación y del carbono, afectando a la cinética de la reacción dando lugar a un alto porcentaje de hidrógeno y metano, pero menor cantidad de dióxido de carbono en los productos gaseosos (Kang et al., 2013).

1.5.3.3 Tiempo de residencia

Las condiciones de presión y temperatura de la tecnología HTL permiten una conversión rápida de la biomasa por lo que la velocidad de reacción es bastante rápida, eso se debe a que para la formación de biocombustible líquido se genera mediante las reacciones secundarias entre los productos de la hidrólisis. Aumentando el tiempo se favorecería la formación del gas o biochar debido a que se pueden dar lugar reacciones de cracking, polimerización o condensación, por tanto, elevando el tiempo de reacción a bajas temperaturas se vería favorecida la formación de la fracción gaseosa, mientras que a elevadas temperaturas se favorecería la formación del biochar o la fracción sólida (Kang et al., 2013). Los productos intermedios que se generan de la descomposición de la lignina son compuestos claves para la velocidad de reacción (Deng, Lin, y Liu 2010).

1.5.3.4 Relación biomasa: agua

La relación de biomasa y agua es muy importante en la tecnología HTL ya que favorece las reacciones como la de hidrólisis, Water Gas Shift además de degradar la biomasa. La biomasa puede contener ya agua en mayor o menor cantidad, en caso de que la biomasa contenga suficiente cantidad de agua se tiene la ventaja de que se den fácilmente las reacciones de hidrólisis, así como la transferencia de calor. Un aumento en la proporción de agua respecto a la biomasa favorece el rendimiento del biooil. En estudios donde se han utilizado biomásas húmedas, como algas o microalgas, se ha utilizado una proporción en un rango de 1:5 – 1:10 (K. Sharma et al., 2021)

1.5.3.5 Catalizadores

Los catalizadores en HTL son utilizados para eliminar oxígeno, nitrógeno y azufre, aumentar el rendimiento y tener controlada la composición del bio-oil. Los catalizadores homogéneos alcalinos utilizados son: K_2C_3 , $NaCO_3$, KOH , éstos, reaccionan con lignina recalcitrante, eliminan la formación de coque y favorecen reacciones de eliminación de aldol y reacciones de beta-eliminación (Perkins et al., 2018), mientras que los catalizadores ácidos promueven las reacciones de deshidrogenación, aunque no se dispone de datos en la literatura utilizados para la HTL, pueden ser el HCl y el ácido fórmico (Perkins et al., 2019). La presencia del catalizador desempeñará un papel fundamental en las reacciones de condensación, isomerización, ciclación, deshidratación, cetonización y acilación del aldol (Zhu et al. 2015).

Los catalizadores heterogéneos utilizados son Pt / C , Ru / C , Pd / C , $Ni / SiO_2 - Al_2O_3$, $CoMo / \gamma-Al_2O_3$ y zeolita (Gollakota et al., 2016) la mayoría incluyen desulfuración y desnitrógenación del crudo. Los catalizadores heterogéneos tienen numerosas ventajas: como ser no corrosivos, se pueden separar fácilmente con los productos HTL y fácilmente recuperables.

Mientras que los catalizadores homogéneos al ser corrosivos dañan al reactor y además presentan dificultades a la hora de la separación y recuperación (Perkins et al, 2018).

En la Tabla 7 se describen los catalizadores utilizados con la correspondiente temperatura y presión para las diferentes biomásas (mezcla de pino y abeto; madera con residuos plásticos; desechos de plantaciones

de aceite de palma; cepa de levadura oleaginosa; racimos de fruta de aceite de palma; lignina Kraft; residuos de alimentos)

Tabla 7: Diferentes catalizadores utilizados con su correspondiente presión y temperatura.

Autor	Catalizador	Temperatura	Presión
[Javier Remón et al.]	Ni-Co/Al-Mg	150-250 °C	50-120 bar
[Arun et al.]	Arcilla de bentonita	340-440 °C	50 bar
[Lee y col.]	MeCl ₂ Me-Cu,Zn,Ni	300 °C	220 bar
[Zheting Bi y col.]	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni ₂ P y zeolita KOH, K ₂ CO ₃ , ácido fórmico	300-350 °C	No disponible
[Miyata et al]	Hierro metálico	No disponible	No disponible
[Rana y col.]	MoO/SBA-15	No disponible	No disponible
[Maag y col]	Na ₂ CO ₂ , CeZROx	350 °C	206 bar

1.6 Justificación y objetivo del proyecto

Tradicionalmente, previo a la década de los años 50 el sector almazarero estuvo integrado por numerosas pequeñas almazaras que vertían sus aguas a los cauces, la producción era menor y la contaminación era asimilable por los ríos, con el tiempo fue en incremento la industria del olivar y con ello un aumento de la producción, el agua vertida se encontraba con una alta contaminación que era imposible la autodepuración del medio. Con el Real Decreto 4.499/81 se tomaron medidas en relación con los contaminantes generados por las almazaras.

Se corrigió este problema utilizando balsas de evaporación, sin embargo, esto ocasiona problemas de filtración de los lixiviados debido a la permeabilidad de estas balsas. Para solucionar los problemas descritos se pasó al sistema de centrifugación de dos fases, generándose el conocido alperujo.

El alperujo no puede ser vertido directamente debido a que presenta una alta carga contaminante por lo que es de vital importancia su gestión adecuada. Actualmente, el alperujo es utilizado para la obtención de subproductos como el aceite de orujo o la obtención de energía eléctrica, sin embargo, estos dos sectores no tienen una rentabilidad en el uso del alperujo, el aceite de orujo experimentó una drástica bajada de la demanda. Además, a las centrales eléctricas, no les beneficia el uso del alperujo para la generación de energía ya que al usar esta materia prima generan una gran cantidad de sólidos que son emitidos al aire.

Como una solución a la problemática de la limitada capacidad de tratamiento del alperujo se lleva a cabo este estudio de la producción de bio-oil, teniendo claro los siguientes objetivos:

- Gestión de residuo, como ya se ha mencionado anteriormente.
- Obtención de un producto de valor añadido a partir de un residuo.
- Circularidad de la industria del olivar.
- Neutralidad en emisiones de carbono.

La Unión Europea ha impuesto obligaciones de consumo de biocarburantes en el sector automovilístico, fijando el uso de 10% de biocarburantes en 2022, aumentando este porcentaje para el 2030 a un 14%, para lograr la descarbonización. Además de apoyar la incorporación de combustibles de segunda generación, producidos a partir de biomasa no originaria de alimentos. La obtención de biocombustibles procedentes de residuos y no de cultivos alimenticios hace que computen doble a la hora de la compra del bio-oil por parte de las refinerías cumpliendo los objetivos de la UE. Los motivos descritos son los que promueven y motivan la realización de este trabajo fin de máster.

El objetivo del trabajo es realizar el estudio de la viabilidad de la producción del bio-oil a partir del alperujo fijando unos parámetros de control y desarrollando la simulación de una planta de gestión del alperujo utilizando la tecnología HTL ubicándose cerca de las zonas de suministro de la materia prima.

2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La disponibilidad de la biomasa es un parámetro importante a la hora de formación de biocombustible por lo que ésta debe estar en un lugar cercano al de procesamiento, para evitar elevados costes por el transporte. Por ello, la biomasa a estudiar es el alperujo, un residuo abundante y en creciente disposición debido a la producción exponencial del aceite de oliva como ya se expuso anteriormente.

En el presente trabajo se ha utilizado la tecnología HTL para la obtención de biocombustible a partir de este residuo ya que presenta una gran cantidad de humedad y utilizando esta tecnología se realiza un ahorro energético considerable debido a que no se somete la biomasa a procesos de secado, además, la adición del agua es mucho menor usando el alperujo en comparación con otro tipo de biomasa, consiguiendo ahorros importantes en el uso del agua. Además, la tecnología HTL al utilizar agua como disolvente y el alperujo dispone de una elevada cantidad de agua, eso favorecería a que se den las reacciones necesarias para la descomposición de la lignina

El agua es un bien que cada vez escasea y tanto las necesidades de utilización como de su gestión va en aumento, ventaja de utilizar el alperujo es que ya dispone de un elevado porcentaje de agua por lo que el agua a añadir para la reacción será menor que utilizando una biomasa seca o de un bajo porcentaje de humedad, como por ejemplo la madera, aunque se encuentra la desventaja de que el agua producida por HTL contine una elevada carga de contaminante y es de obligado su tratamiento. Entre las ventajas de utilizar el alperujo como materia prima en el proceso HTL, es el contenido de humedad, como ya se ha mencionado, así como los componentes que lo forman, favorecen la obtención de un biocombustible con elevado poder calorífico.

Por otro lado, las excelentes características fisicoquímicas que dispone el bio-oil obtenido mediante esta tecnología como por ejemplo el bajo contenido de oxígeno responsable de disponer de un elevado poder calorífico.

Aunque el proceso disponga de numerosas ventajas no es un proceso sencillo, ya que tienen lugar un gran número de reacciones. Por tanto, el rendimiento del bio-oil va a depender de las condiciones en la que se da el proceso y la composición de la biomasa de entrada. Entre los parámetros que afecta el rendimiento de bio-oil se encuentra: la temperatura, tiempo de residencia, la relación biomasa:agua y los catalizadores utilizados.

En este trabajo se definirán los equipos a utilizar en la planta para la obtención de biocombustible mediante la tecnología HTL, se realizará el balance de materia y energía del proceso de obtención de bio-oil. Se va a evaluar los factores importantes para el diseño de los equipos y por último se va a tratar agua el agua generada en los productos HTL, ésta será separada y posteriormente tratada. Del agua producto HTL se obtendrán productos de interés como los catalizadores y el amonio.

2.1 Propuesta del proceso. Diagrama de bloques

En este apartado se va a especificar el proceso elegido para la producción de bio-oil y los parámetros principales, en la Figura 19 se describe el diagrama de bloques del proceso:

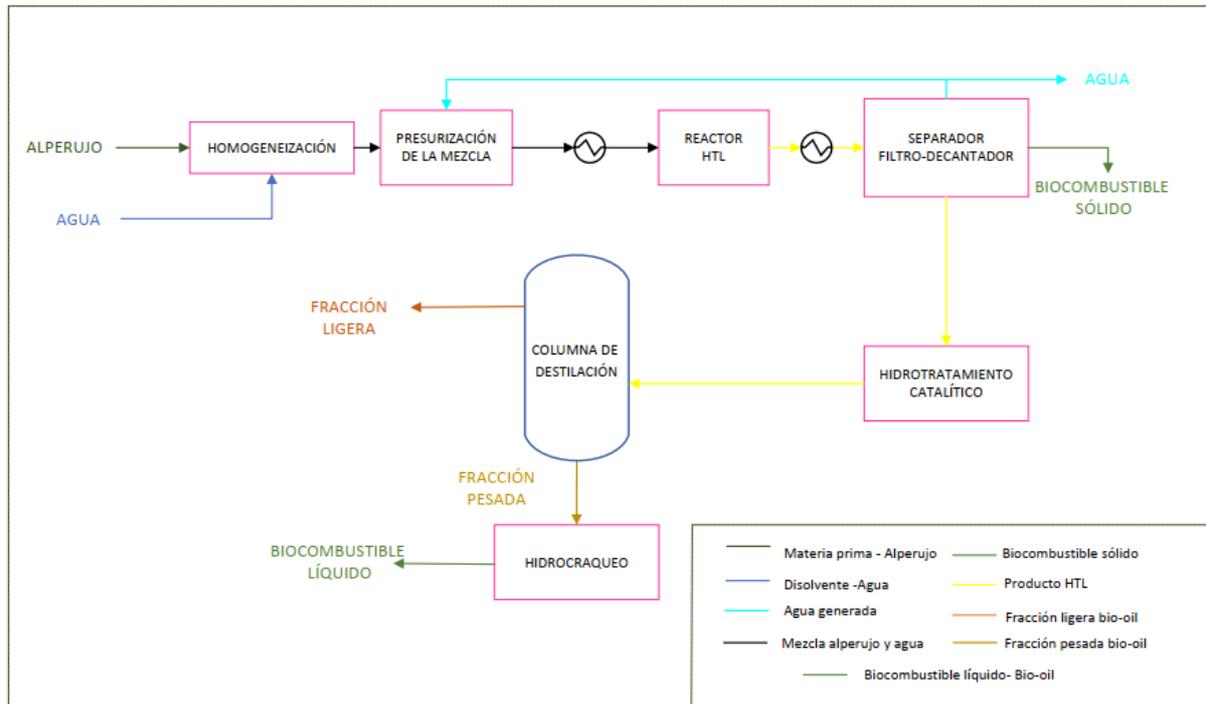


Figura 15: Diagrama de bloques del proceso HTL.

- **Homogenización**

El alperujo y el agua entran a un tanque agitado, para la obtención de una adecuada mezcla es utilizado un agitador relativamente lento y mecánico de turbina de flujo axial sumergible de acero inoxidable.

- **Sistema de bombeo**

La mezcla debe presurizarse a presiones de 20 MPa por lo que se utilizarán bombas de alta presión, las bombas más adecuadas para acondicionar mezclas de las características descritas son las bombas de desplazamiento positivo de diafragma tipo pistón de alta presión de acero inoxidable AISI 316, este tipo de bombas son idóneas para el bombeo de fluidos viscosos y a altas presiones (Elliott et al., 2013). Este tipo de bomba han sido utilizadas con éxito para el bombeo de una mezcla de algas. La mezcla pasaría de presiones atmosféricas y temperatura ambiente a una presión de 20 MPa manteniéndose prácticamente la temperatura.

- **Intercambiadores de calor**

Previo entrada de la mezcla al reactor HTL, se aumentará la temperatura utilizando un intercambiador de calor, en este caso se va a llevar a cabo utilizando un intercambiador de placas. Este tipo de intercambiadores son más eficientes por disponer de una mayor superficie de transferencia de calor, además son fáciles de limpiar pudiendo

reemplazar las placas gastadas o obstruidas por otras placas nuevas. Este tipo de intercambiadores tienen un tamaño compacto en comparación con otro tipo y su funcionamiento es similar a los intercambiadores de tubo. La temperatura de la mezcla puede llegar a alcanzar valores de 250°C.

La corriente de salida del reactor HTL, dispone una elevada temperatura, se instalará un segundo intercambiador para aprovechar el calor residual de los productos de reacción el cual puede ser utilizado en el proceso

- **Reactor HTL**

En diversas investigaciones se han utilizado reactores continuos de mezcla perfecta (CSTR), éstos tienen la ventaja de tener una agitación eficiente, un calentamiento rápido y un buen control de la temperatura en todos los puntos del reactor, sin embargo, es necesario un elevado tiempo de reacción, como consecuencia hace que el volumen del reactor aumente considerablemente, teóricamente se sabe que la conversión del reactor CSTR es más baja que un reactor flujo pistón y además siendo el escalado mucho más difícil. Aún conociendo las desventajas del reactor CSTR los estudios fueron realizados con el objetivo de solucionar el problema de obstrucción que pueden presentar los reactores de flujo pistón (Castello et al., 2018).

Los reactores de flujo pistón (PFR) a pesar de presentar problemas de taponamiento por el uso de una mezcla de elevada viscosidad y a alta presión, este tipo de reactores tienen numerosas ventajas han sido utilizados en numerosos estudios y resultaron tener muchas más ventajas en comparación con el reactor CSTR, entre las ventajas se encuentra la alta velocidad de reacción por lo que el tiempo de residencia es menor haciendo de esta manera el dimensionamiento real ser más fácil. Numerosos experimentos obtuvieron rendimientos favorables

Se ha observado en la literatura que los reactores PFR son los popularmente utilizados para la producción en continuo de biocrudo, es por ello que se escoge el reactor PFR como reactor HTL para este trabajo, la mezcla a alta presión y temperatura seleccionadas será incorporada al reactor, gracias a la camisa de aceite que envuelve los tubos se mantiene y aumenta a la temperatura definida para el proceso, utilizando termopares se podrá tener un control exhaustivo de la temperatura. Los reactores que operan en continuo permiten la recuperación de energía, lo que aumenta la eficacia general del proceso, haciendo que el proceso sea factible.

Los problemas de taponamiento que pueden surgir en el reactor serán tenidos en cuenta a la hora del dimensionamiento del diámetro del reactor.

- **Separación**

La separación se podría realizar mediante filtros, decantadores por gravedad o decantadores centrífugos. Los filtros utilizan membranas para la separación de las diferentes fases, pero el diámetro máximo del poro de las membranas es de bajas dimensiones, aproximadamente 1 micra, por lo que aparecerían problemas de colmatación de las membranas y rendimiento de separación estaría en rangos poco favorables.

Los decantadores por gravedad, tiene la fuerza de la gravedad el motor de separación, el componente de mayor densidad se sitúa en el fondo del decantador, quedando la parte fluida en la parte superior. Por otro lado, se encuentran los decantadores centrífugos, en los que la fuerza centrífuga realiza la separación, concentran las partículas de sólidos contenidas en un líquido haciendo que se muevan a través del fluido en dirección radial hacia el eje de rotación, la diferencia de densidades entre el líquido y las partículas. En este trabajo se optará por un decantador horizontal centrífugo, separará la mezcla en dos componentes una fase sólida y otra fluida, los decantadores centrífugos trabajan con fluidos viscosos. Tal como se observa en la Figura 20, los sólidos se desplazan a la zona opuesta de introducción del fluido a centrifugar, por los laterales es vertido el fluido centrifugado, libres de sólidos de un determinado tamaño.

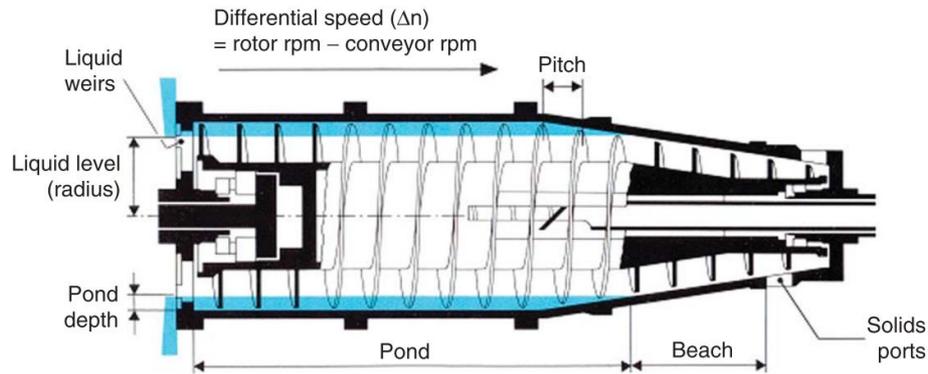


Figura 16: Decantador centrífugo (Letki, 2007).

- **Hidrotratamiento catalítico**

El producto de la reacción HTL, necesitará un procesamiento de hidrotratamiento para su mejora, dado que no es posible utilizar este producto en el transporte directamente, aunque la calidad sea más alta que el aceite de pirólisis. Se procederá mediante la eliminación del oxígeno y otros heteroátomos, saturando y realizando el craqueo de los hidrocarburos presentes en la fracción pesada. El producto es sometido a altas temperatura (350°C) y presión de hidrógeno (100 bar) en presencia de un catalizador (Elisa et al. 2017). El estudio desarrollado (Sherma et al., 2021) demuestra la viabilidad técnica y el potencial del bioaceite HTL para el coprocesamiento con alimentación renovable en las refinerías existentes para producir combustible de hidrocarburo. Además, la miscibilidad mejorada del biocrudo HTL podría brindar una oportunidad futura para integrarlo en las refinerías de petróleo y la infraestructura de distribución existentes

- **Columna de destilación**

La separación del biocrudo en diferentes fracciones se lleva a cabo gracias a las diferentes temperaturas de evaporación de los diferentes componentes del crudo, para realizar la separación es necesario el uso de una columna de destilación, los procesos de refino están preparados para separar crudo de petróleo sin embargo el biocrudo al contener hidrocarburos oxigenados éste puede ocasionar problemas de corrosión.

Para evitar problemas de craqueo la temperatura máxima será de 300 °C y se trabajará a vacío. Aunque en la literatura se encuentran investigaciones que llegan a temperaturas superiores a 500 °C, y realizando la destilación a presión atmosférica, los resultados obtenidos no fueron favorables (Hoffmann et al., 2016).

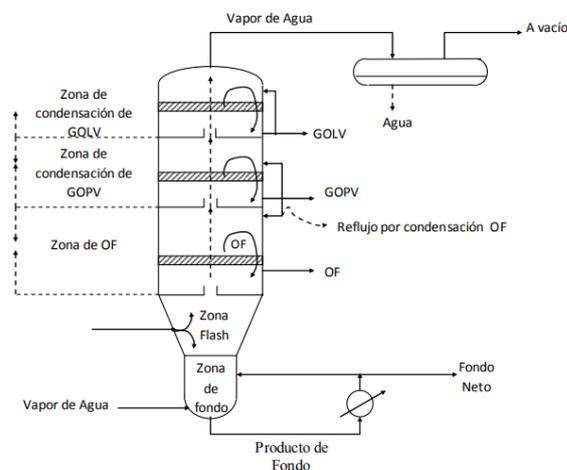


Figura 17: Columna de destilación.

Los parámetros del reactor serán los que se recogen en la Tabla 8:

Tabla 8: Parámetros del reactor RPF.

Biomasa	Tipo de reactor	P(bar)	T(°C)	Tiempo de residencia(h)	Catalizador
Alperujo	Tubular (FPR)	250	330-350	30 min a 1 hora	Ce(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O

Los catalizadores seleccionados son heterogéneos, presentando como ventajas: la fácil separación con los productos HTL, son recuperable para su posterior utilización, y además, no es un catalizador corrosivo, ventaja importante para el reactor HTL.

2.2 Balances de materia y energía

2.2.1 Rendimientos máxicos y energéticos.

Dada la infinidad y complejidad de reacciones que tienen lugar al descomponerse la biomasa y transformarse en bio-oil, es inviable realizar un balance estequiométrico, molecular o atómico, por lo que el balance de materia se va a realizar comparando los rendimientos y materias primas utilizadas y obtenidas en la literatura. Analizando los rendimientos producidos, se procede a estimar los rendimientos obtenidos en el proceso propuesto utilizando como materia prima, el alperujo.

Tabla 9: Rendimientos máxicos de distintos procesos y materia prima (Castello, et al. 2018).

Biomasa	Tipo de reactor	Catalizador	Tiempo de residencia (min)	Rendimiento (kg/h)
Madera	Tubular/agitado	Na ₂ CO ₃	19–100	230–270
Madera	Tubular/agitado	Na ₂ CO ₃	11,3–465	43–360
Madera	Tubular	-	6	10
Pulpa de remolacha azucarera, pulpa de cebolla	Tubular	-	15	100
Hongos	Tubular	-	11–31	3,0–7,5
Madera	Tubular	K ₂ CO ₃	15	20
Residuos de biomasa	Tubular, con recirculación	K ₂ CO ₃ , ZrO ₂	5–10	0,29–0,63
Levadura, orujo	Tubular, con gasificación de MeOH	K ₂ CO ₃ , ZrO ₂	1–30	0,06–0,61
Granos secos digeridos con solubles	Tubular (banco)	K ₂ CO ₃	~ 20	0,36–1,44
Madera, lodos de depuradora, Spirulina	Tubular	KOH, NO	10	60

Algas	Tubular, hexano como disolvente	-	0,5–4	0,03–0,24
Algas de aguas residuales	Tubular concéntrico	-	17,7–41,8	0,18–0,42

En la Tabla 9 se ha recogido el rendimiento obtenido de diferentes procesos donde el tipo de reactor utilizado es el FPR, se han procesado distintas materias primas con diversos parámetros de operación. Entre las materias primas utilizadas se encuentra la madera, la biomasa fúngica, las algas, entre otras, los rendimientos alcanzados fueron superiores al 70% utilizando algas de tipo *Chlorella* (Castello et al., 2018). Los rendimientos descritos se encuentran en kilogramos de biocrudo producido por hora de funcionamiento del reactor HTL, sin embargo es de utilidad disponer del porcentaje de producción para poder realizar una mejor comparativa, en la Tabla 10 recoge el rendimiento en porcentaje de diferentes experimentos encontrados en la literatura donde se utilizan reactores FPR, Wagner et al. Utilizó un reactor flujo pistón operando en continuo, éste utilizó microalgas y se obtuvo un rendimiento del 22%, este bajo rendimiento fue atribuido al alto contenido de cenizas presentes en la materia prima. Mientras que el estudio realizado por el Laboratorio Nacional del Norte del Pacífico consiguió un rendimiento mayor observado, del 62,6% utilizando como materia prima microalgas.

Tabla 10: Rendimientos máxicos del biocrudo encontrados en la literatura. (Castello, et al. 2018).

Autor/Grupo	Materia prima	Rendimiento (%)
[Wagner et al.]	Microalgas	22
[PNNL]	Microalgas	38 – 62,6
	Macroalgas	58,8
	Orujo de uva	50 – 56
[Feng et al.]	Algas cultivadas en aguas residuales urbanas	28,1
[Universidad de Sydney]	Macroalgas	25
[Universidad de Aalborg]	Madera de álamo	20 – 33
	Microalgas	25
	Lodos de depuradora	33

Característica importante para hacer una comparativa entre los procesos HTL es el rendimiento del biocrudo, sin embargo, no se puede tener en cuenta solo el rendimiento máxico. Por medio del rendimiento energético del biocrudo se puede conocer que tan bueno es el producto obtenido y la calidad de éste, el rendimiento energético del biocrudo tiene relación con el poder calorífico (PC) necesario para el cálculo del rendimiento energético conociendo el poder calorífico superior (PCS).

El rendimiento energético del proceso (η) viene definido, en la Ecuación X, en función del poder calorífico superior del biocrudo, poder calorífico de la biomasa utilizada y rendimiento máxico de biocrudo:

$$\eta = \frac{PCSbc}{PCSbm} \cdot Rbc = R \cdot Rbc$$

Donde:

η = Rendimiento energético.

R = Relación de energía.

$PCSbc$ = Poder calorífico superior del biocrudo.

$PCSbm$ = Poder calorífico superior de la biomasa.

Rbc = Rendimiento másico de biomasa.

El bio-oil producido mediante la tecnología HTL no puede ser utilizado directamente como combustible en el sector del transporte, exceptuando algunos casos específicos. La calidad del bio-oil producido dispone de una alta calidad, sin embargo, deben eliminarse algunos elementos como el oxígeno, esta mejora se lleva a cabo mediante el hidrotatamiento.

Tabla 11: Rendimientos energéticos de distintos procesos y materia prima (Castello, et al. 2018).

Biomasa	Catalizador	Rendimiento (% peso)
Lodos de depuradora (primario)	CoMo/ Al ₂ O ₃	28,6
Sólidos Digested	CoMo/ Al ₂ O ₃	32,0
Pino/Abeto	NiMo/ Al ₂ O ₃	38,1
Algas (Nannochloropsis)	Pt/Al ₂ O ₃	45,4
Algas (Cellana alta en lípidos)	CoMo/Al ₂ O ₃	45,7
Algas (Chlorella alta en líquido)	CoMo/Al ₂ O ₃	63,9

La Tabla 11 presenta los rendimientos obtenidos utilizando diferentes biomazas con los catalizadores utilizados en el proceso de conversión, se aprecia como se llega a rendimientos de hasta aproximadamente del 60 % utilizando como materia prima algas del tipo Chlorella con una elevada humedad donde se ha utilizado CoMo/Al₂O₃, como catalizador, utilizando una relación de catalizador/bio-oil del 20% y se trabajó a dos temperaturas diferentes: 350°C y 405°C. Los resultados demostraron un mayor grado de desoxigenación y desnitrogenación. Por otro lado, la calidad del producto se ha visto asociado a una disminución de los rendimientos del proceso. El rendimiento que se va a utilizar en el presente proceso será del 60%, rendimiento ligeramente inferior al obtenido utilizando algas como biomasa, tras realizar una comparativa de las difentes biomazas utilizadas teniendo en cuenta el grado de humedad y las características de las biomazas, se toma como referencia las algas en concreto la Chlorella alta en líquido.

El poder calorífico superior tiene relación con la concentración de oxígeno a medida que disminuye la concentración de oxígeno el PCS aumenta, mejorando el rendimiento energético, sin embargo, el rendimiento másico disminuye debido a que el oxígeno al verse disminuía su concentración, deriva a que se ha convertido

en otros productos gaseosos o disueltos en agua. Por otro lado, el procesamiento de altas concentraciones de biomasa puede aumentar los rendimientos del biocrudo y así como el balance energético.

2.2.2 Balance de materia y energía proceso HTL

La Figura 22 muestra el diagrama de proceso, donde quedan reflejadas cada corriente de un determinado color para su mejor localización y clasificación quedando de color amarillo el producto oleoso del proceso HTL.

El balance de materia recogido en la Tabla 12 en que se ha utilizado como base de cálculo 100 t/d de la mezcla de alperujo y agua, entrando 25 t/d (corriente 1) y tres veces la cantidad de agua reaccionante, 75 t/d (corriente 2), el bio-oil producido dispone de un 60 % de rendimiento, es decir, se produce 60 t/d (corriente 6), produciéndose 30 t/d de agua, la mitad de esta agua será recirculado al inicio del proceso. La fase sólida producida es del 8% mientras que la fase gaseosa se encuentra en menor proporción. También se encuentran recogidos los datos de la presión y temperatura de cada corriente.

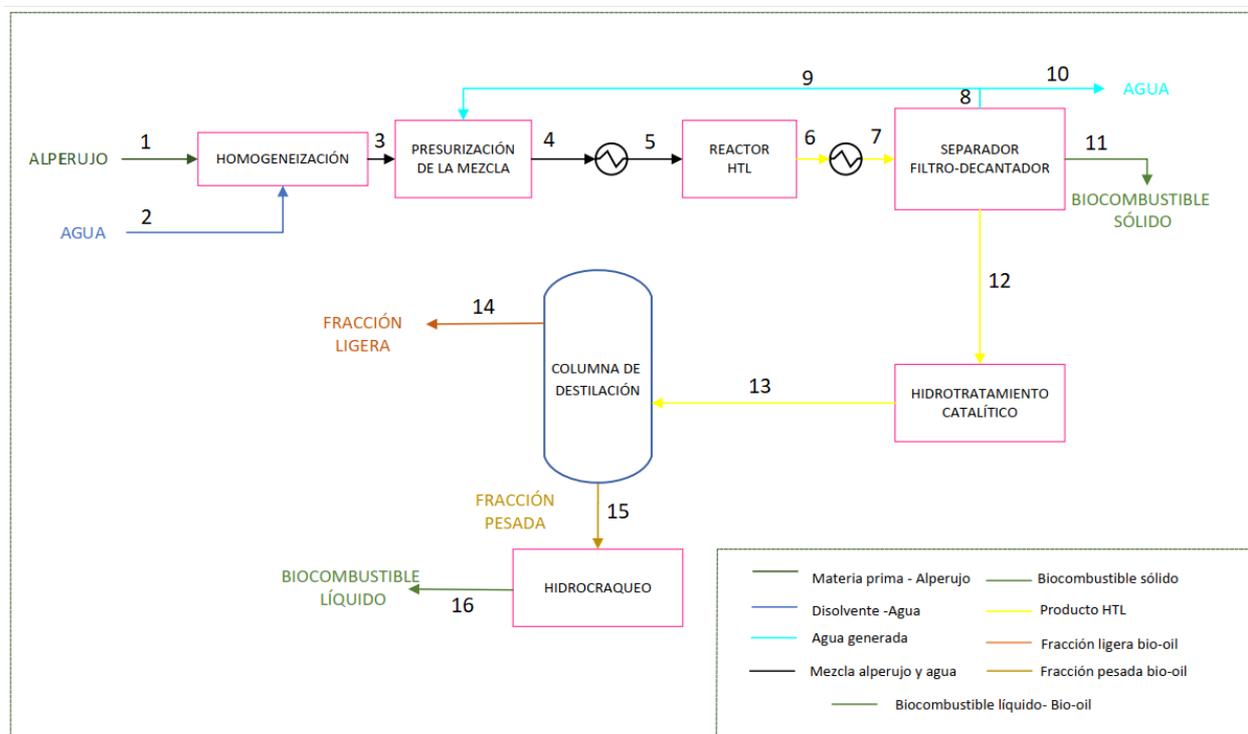


Figura 18: Diagrama de flujo del proceso de obtención de bio-oil. Elaboración propia.

A continuación, se va a representar en la Tabla 12 el balance de materia calculado para la producción establecida de 3000 toneladas al día de bio-oil con un rendimiento del 60 %, el rendimiento escogido alude a los datos de la Tabla 10, donde recoge diferentes rendimientos y se ha tomado como referencia el estudio realizado con microalgas donde el rendimiento alcanzado es 62,6% realizado por PNNL.

Tabla 12: Balance de materia, alperujo sin tener en cuenta el contenido de agua.

Corrientes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
P(Bar)	1	1	1	250	250	100	50	50	40	1	1	100	1	1	1	1
T(°C)	20	20	20	26	300	350	30	30	30	25	24	350	350	350	350	230
Alperujo (t/d)	1250	-	1250	1250	1250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua (t/d)	-	3750	3750	3750	3750	1500	1500	1500	1050	450	-	-	-	-	-	-
Biocombustible gaseoso (t/d)	-	-	-	-	-	25	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Biocombustible sólido (t/d)	-	-	-	-	-	475	475	-	-	-	475	-	-	-	-	-
Biocombustible líquido(t/d)	-	-	-	-	-	3000	3000	-	-	-	-	3000	3000	-	-	-
Fracción ligera (t/d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1500	-	-
Fracción pesada (t/d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1500	-
Biocombustible líquido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1200

El balance de materia realizado en la Tabla 13, se ha llevado a cabo considerando un alperujo seco para realizar una comparativa de los ahorros en agua que tienen lugar. La Tabla 14, presenta los balances teniendo en cuenta el contenido de agua que tiene el alperujo. El alperujo generado en las almazaras presenta una humedad de alrededor el 70%, se va a considerar para el balance de materia un alperujo con un contenido de agua del 65%.

Tabla 13: Balance de materia.

Corrientes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
P(Bar)	1	1	1	250	250	100	50	50	40	1	1	100	1	1	1	1
T(°C)	20	20	20	26	300	350	30	30	30	25	24	350	350	350	350	230
Alperujo (t/d)	1250	-	1250	1250	1250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua alperujo (t/d)	812,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua (t/d)	-	875	875	875	875	350	350	350	245	262,5	-	-	-	-	-	-
Biocombustible gaseoso (t/d)	-	-	-	-	-	25	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Biocombustible sólido (t/d)	-	-	-	-	-	475	475	-	-	-	475	-	-	-	-	-
Biocombustible líquido(t/d)	-	-	-	-	-	3000	3000	-	-	-	-	3000	3000	-	-	-

Fracción ligera (t/d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1500	-	-
Fracción pesada (t/d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1500	-
Biocombustible líquido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1200

Utilizando el alperujo como biomasa en este proceso tiene lugar un ahorro próximo a 812,5 toneladas de agua al día, es decir un ahorro en agua del 62%.

Los cálculos llevados a cabo se encuentran recogidos en el ANEXO I, en los cuales se calcula las toneladas que entran y sales del reactor HTL de los diferentes componentes que intervienen.

Al observar el balance de masa resultante, Tabla 13, queda claro que se producen grandes cantidades de fase acuosa además del biocrudo deseado. Esto subraya la gran relevancia de un tratamiento de la fase acuosa en una cadena de proceso HTL.

En el hidrotatamiento considerando la composición de biocrudo obtenida es la reflejada en la Tabla 14 y una vez sometido a un Hidrotatamiento se obtienen una eliminación de oxígeno de aproximadamente el 30%, sin embargo, el balance de materia total permanece constante produciéndose un aumento de la concentración del carbono e hidrógeno y una disminución de concentración de nitrógeno y oxígeno.

Tabla 14: Composición del biocrudo y biocrudo sometido a un hidrotatamiento (Hoffmann et al.2016).

Muestra	C (% p/p)	H (% p/p)	N (% p/p)	O (% p/p)
Biocrudo	80,00 ± 0,0	8,40 ± 0,2	0,85 ± 0,1	10,75 ± 0,5
Hidrotatamiento del biocrudo	85,52 ± 0,38	10,61 ± 0,02	0,67 ± 0,04	3,21 ± 0,40

En la destilación se va a considerar una recuperación de la destilación del 50%, en bibliografía han demostrado una recuperación de aproximadamente del 53% trabajando a vacío y una temperatura de 375°C (Hoffmann et al.2016). En el hidrocrqueo se utilizará nano-TiO₂ para la fracción pesada, según la literatura este catalizador, mostró excelentes ventajas técnicas a temperatura de 230 °C, la eficiencia total de eliminación de aceite alcanza el 82,69 %, del cual se puede extraer y utilizar el 77,68 %, en el presente trabajo se va a fijar una eficacia del 80 %.

Respecto al balance energético, conocido el poder calorífico superior del alperujo, PCS_{alperujo}=4616 Kcal/Kg (Díaz Pérez, 2017), se utilizará de referencia el poder calorífico superior de diferentes combustibles, así como el obtenido por la transformación de ciertas biomásas mediante HTL. La Tabla 14 recoge los poderes caloríficos superiores de los diferentes biocombustibles:

Tabla 15: Poder calorífico superior de diferentes combustibles. Elaboración propia.

Combustible	PCS (Kcal/Kg)
Gasolina	11.300
Diesel	10.700
Etanol	7.100
Biocombustible a partir de Algas (HTL)	10.270

Tal como se puede apreciar en la Tabla 15, el bio-oil producido mediante HTL tiene un elevado poder calorífico, similar a la de la gasolina y superior al diesel y etanol. Se va a suponer un valor del producto HTL utilizando el alperujo como biomasa de 9.000 Kcal/kg un valor inferior al originado utilizando algas como biomasa, 10.270 Kcal/kg, el cual se toma como referencia para la suposición descrita. Suponiendo un rendimiento másico del 60% se procede al cálculo del rendimiento energético utilizando la ecuación siguiente, ya definida anteriormente:

$$\eta = \frac{PCSbc}{PCSbm} \cdot Rbc = R \cdot Rbc$$

Sustituyendo los valores correspondientes, el rendimiento energético resultante es de 1,04 expresado en tanto por 1.

Rendimiento energético (η)
1,04

2.3 Diseño de equipos

2.3.1 Intercambiador de calor

El uso de intercambiadores convencionales no es de interés en este caso ya que presentaron muchas limitaciones, se quiere elevar considerablemente la temperatura de la mezcla, también la biomasa dispone de una naturaleza viscosa, por lo que presentaría sedimentación y carbonización de ésta. El impacto de la carbonización y ensuciamiento se puede paliar manteniendo una adecuada temperatura superficial del intercambiador de calor, así como, el uso de materiales resistentes a la corrosión. La viscosidad afecta a la caída de presión, así como a la transferencia de calor debido a la variación del número de Reynolds y Prandtl. En la Figura 23, se muestra la configuración del intercambiador de calor de placas que se usaría. Para no realizar paradas a la hora del mantenimiento o limpieza en caso de obstrucción, se instalará otro intercambiador de calor en paralelo para proseguir con el funcionamiento en continuo.

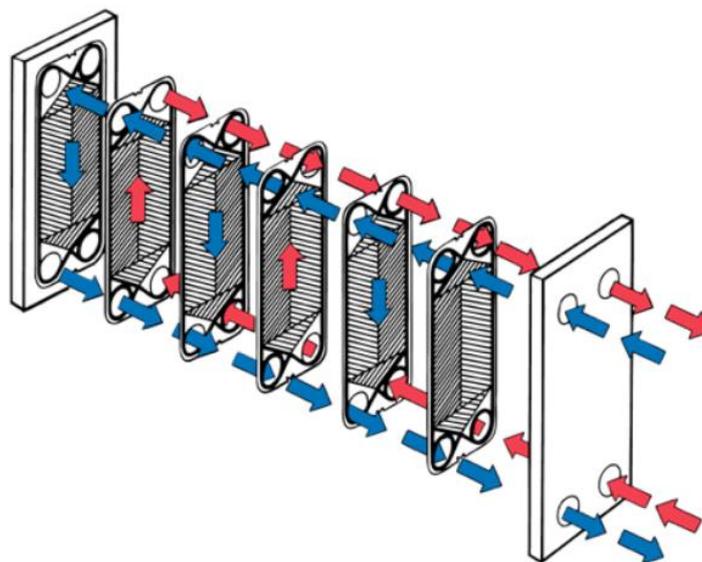


Figura 19: Intercambiador de calor de placas en contracorriente.

La transferencia de calor a través del intercambiador se define con la siguiente ecuación:

$$Q = U_{limpio} \cdot A \cdot \Delta T$$

$$Q = U_{sucio} \cdot A \cdot \Delta T$$

Donde:

Q : carga térmica (W)

U_{limpio} : coeficiente global de transferencia de calor en estado limpio ($w/m^2 \cdot K$)

U_{sucio} : coeficiente global de transferencia de calor en estado sucio ($w/m^2 \cdot K$)

A : área de transferencia de calor (m^2)

ΔT : gradiente de temperatura entre el fluido caliente (K)

La resistencia de ensuciamiento relaciona el coeficiente global en estado sucio y limpio ($m^2 K/W$):

$$R_f = \frac{1}{U_{sucio}} - \frac{1}{U_{limpio}}$$

Una elección del factor de ensuciamiento incorrecto puede tener consecuencias de un diseño excesivo con respecto al tamaño del intercambiador de calor y una insuficiente superficie de transferencia de calor.

El factor de ensuciamiento de las diferentes biomásas analizadas en bibliografía y velocidad de ensuciamiento de la tubería, comprenden, respectivamente: 0,002-0,005 $m^2 h C K/Cal$ y 10-20 cm/s, el factor de ensuciamiento ronda los 204-499 $W/m^2 \cdot k$ (Ghadge et al. 2022).

EL factor de fricción del flujo turbulento viene definido con la siguiente ecuación:

$$f(D) = \left(\frac{1}{-1,8 \log_{10} \left[\frac{\text{rugosidad relativa}}{3,7} \right]^{1,11} + \left(\frac{6,9}{N_{Re}} \right)} \right)^2$$

La viscosidad del fluido y la velocidad de sedimentación juegan un papel determinante en el tamaño del intercambiador de calor, como se ha comentado anteriormente, los intercambiadores convencionales debido a la dificultad de limpieza de éstos, los más idóneas para una mejor limpieza son los intercambiadores de carcasa, por ello se van a utilizar intercambiadores de carcasa en este proceso.

Supuesto un coeficiente de transferencia de 0,004 $m^2 h C K/Cal$ y conocidas las temperaturas de los dos fluidos, Tabla 16.

Tabla 16: Temperatura de entrada y salida de los fluidos del intercambiador de calor.

Temperaturas	Mezcla (Alperujo y agua)	Fluido
T_E (°C)	26	350
T_S (°C)	300	30

Se puede calcular el área del intercambiador mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{\Delta T_E - \Delta T_S}{\ln \frac{\Delta T_S}{\Delta T_E}}$$

Para el cálculo de la diferencia logarítmica de la temperatura se utilizan las temperaturas de entrada y salida de la mezcla y el fluido calopartador, en este caso el fluido es el producto de la reacción HTL.

$$\Delta T_1 = T_{E,mezcla} - T_{S,fluido}$$

$$\Delta T_2 = T_{S,mezcla} - T_{E,fluido}$$

$$\Delta T = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}}$$

$$\Delta T = 18,21^\circ C$$

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T} = \frac{m \cdot Cp (T_S - T_E)}{U \cdot \Delta T}$$

Donde:

Q : carga térmica (w)

U : coeficiente global de transferencia de calor ($w/m^2 \cdot ^\circ C$)

A : área de transferencia de calor (m^2)

m : caudal másico (Kg)

T_E : temperatura de entrada del fluido al intercambiador ($^\circ C$)

T_S : temperatura de salir del fluido del intercambiador ($^\circ C$)

ΔT : gradiente de temperatura entre el fluido caliente ($^\circ C$)

Cp : capacidad calorífica del fluido ($J/Kg \ ^\circ C$)

Para el cálculo de la capacidad calorífica o calor específico del alperujo con una concentración de humedad del 65% se utilizará la siguiente ecuación

$$Cp_{Alperujo\ húmedo} = Cp_{Alperujo\ seco} \cdot 0,45 + Cp_{agua} \cdot 0,65$$

$$Cp_{Alperujo\ húmedo} = 3.852 \frac{J}{kg \ ^\circ C}$$

Cálculo de la capacidad calorífica o calor específico de la mezcla (alperujo húmedo y agua), teniendo en cuenta que la cantidad de agua añadida es tres veces la del alperujo:

$$Cp_{mezcla} = Cp_{Alperujo\ húmedo} \cdot 0,25 + Cp_{agua} \cdot 0,75$$

$$Cp_{mezcla} = 4.098 \frac{J}{kg\ ^\circ C}$$

El coeficiente de transferencia de calor se define con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{U_{ensuciamiento}} = \frac{1}{h1} + \frac{1}{h2} + \frac{e}{\lambda} + R_{ensuciamiento}$$

Donde:

$h1$ y $h2$: coeficientes de intercambio correctivos.

e : espesor de la pared (m).

λ : conductividad térmica de la pared ($w/^\circ C/m$).

$R_{ensuciamiento}$: resistencia debida al ensuciamiento de la pared.

Los coeficientes $h1$ y $h2$ son calculados en base a correlaciones y números adimensionales como el Reynolds, el Prandtl y el Nusselt.

Una vez obtenido el coeficiente de transferencia de calor, en este caso se va a utilizar el valor encontrado en bibliografía de $400\ w/m^2\ k$, se procede al cálculo de la superficie y las dimensiones del intercambiador, utilizando la ecuación descrita anteriormente.

$$A = 7.470,26m^2$$

Debido a la importancia que tiene la caída de presión en estos equipos, es que se utiliza para su diseño el parámetro adimensional llamado número de unidades de transferencia (NTU), que se define mediante la siguiente ecuación:

$$\theta(NTU) = \frac{T_E - T_S}{\Delta T}$$

Al aumentar NTU aumenta el ángulo que se encuentra en la colocación de las placas, es decir, el ángulo de Chevron y por tanto aumentando la longitud del intercambiador favoreciendo al intercambio de calor. Para disponer de un régimen turbulento es necesaria la presencia de un canal estrecho reduciendo el área de paso y aumentando la velocidad del fluido de esta manera el área se hace menor del intercambiador. Se debe tener en cuenta que con un alto NTU , la operación se lleva a cabo con una mayor caída de presión, en consecuencia, esta última puede hacerse tan grande que no sea factible por el alto costo de bombeo. Lo contrario sucede el diseño realizado con un NTU muy bajo, el costo de bombeo se vería disminuído, elevando los costos de fabricación.

Cálculo de la transferencia de calor del intercambiador, sustituyendo los valores obtenidos se obtiene:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$$

$$Q = 54.413.407,92 J = 54.413,4 kJ$$

La presión que se pierde al impulsar el fluido por el intercambiador, es decir, la pérdida de carga se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\Delta P = \frac{G^2}{2 \cdot \rho} \cdot \left(\frac{4 \cdot f \cdot L}{D_h} + n \right)$$

Donde:

ΔP : caída de presión ($\text{kg/m} \cdot \text{s}^2$)

f : factor de fricción para flujo turbulento

ρ : densidad del fluido (kg/m^3)

G : Caudal o velocidad del másica del fluido ($\text{kg/m}^2\text{s}$)

D_h : diámetro hidráulico medio (m)

L : Longitud (m)

n : efectos finales

$$\Delta P = 5,5 Pa$$

Un aumento de la pérdida de carga supone un mayor compresor o motor y por tanto una mayor energía eléctrica suministrada, la pérdida de carga delimita el tamaño del reactor ya que a mayor caudal ésta se hace más elevada, mientras que a caudales menores se tiene más canales o placas y una menor pérdida de carga. La pérdida de carga resultante es de un valor bastante bajo, de $5,5 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2$.

2.3.2 Reactor HTL

El reactor de flujo pistón requiere de un flujo turbulento, por la creación de cambios de presión y velocidad que dan lugar a la presencia de vórtices dado que las bombas tienen una capacidad limitada, la variable a determinar a continuación es el diámetro de la tubería, para determinar el diámetro de la tubería se supone un régimen turbulento por lo que el número adimensional del Reynolds, estimando su valor de 4500 y una velocidad de

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot \frac{V_0}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} \cdot D}{\mu}$$

$$N_{Re} = \frac{4 \cdot \rho \cdot V_0}{D \cdot \pi \cdot \mu}$$

Donde:

N_{Re} : es el número adimensional de Reynolds.

ρ : densidad del fluido.

V_0 : velocidad promedio del fluido.

μ : viscosidad del fluido.

D : diámetro de la tubería por la que fluye el fluido.

El régimen turbulento tiene lugar a valores del número de Reynolds superiores a 4000.

El tiempo de residencia, τ , es el tiempo que transcurre para que los reactivos pasen a ser productos viene definido con la siguiente ecuación, suponiendo que la densidad es constante a lo largo del reactor:

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

Donde:

τ : tiempo de residencia en el reactor (min)

V : Volumen del reactor (m^3)

Q : caudal de entrada al reactor (m^3/s)

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L$$

Donde:

V : Volumen del reactor (m^3)

D : Diámetro del reactor (m)

L : Longitud del reactor (m)

$$Q_{Reactor} = Q_{CN} \cdot \frac{760 \text{ (mmHg)} \cdot T_{Reactor} \text{ (K)}}{273,15 \text{ (K)} \cdot P_{Reactor} \text{ (mmHg)}}$$

Donde:

Q : caudal de entrada al reactor (m^3/s)

Q_{CN} : caudal en condiciones normales (m^3/s)

$T_{Reactor}$: Temperatura del reactor (K)

$P_{Reactor}$: Presión del reactor (mmHg)

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores me queda que, para el tiempo de residencia de 60 min, temperatura de 350 °C y 250 bares, las dimensiones del reactor son:

Volumen (m^3)	0,028
Diámetro (m)	0,28
Longitud (m)	25

A medida que aumentamos el flujo volumétrico de entrada al reactor aumenta el volumen de dicho reactor. Debido a la longitud de la tubería está va a presentar de curvas en algunos tramos de la tubería por lo que es

necesario el aseguramiento de la presencia del régimen turbulento en dicho tramo, debido a las fuerzas centrífugas que se pueden generar y la pérdida de presión, se producirá una pérdida de carga.

2.3.3 Decantador centrífugo

Los decantadores de tres fases se utilizan para separar dos líquidos inmiscibles y un sólido con un peso específico mayor que ambos líquidos, en la Figura 20 se muestra la salida de los diferentes componentes a separar.

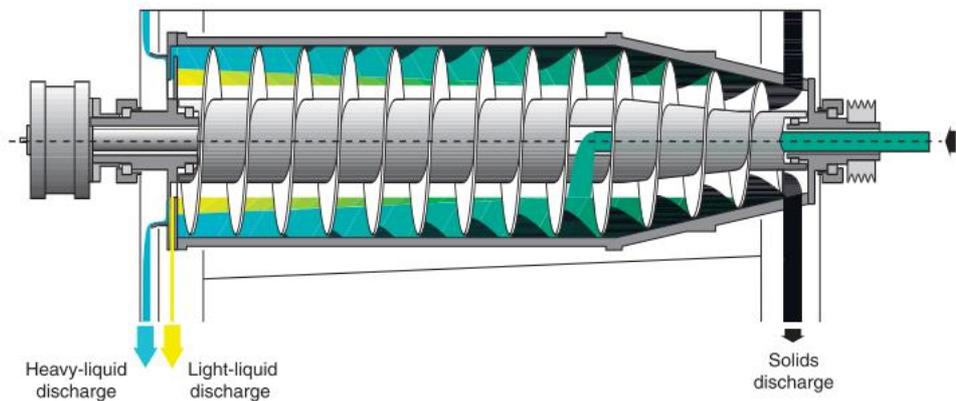


Figura 20: Decantador centrífugo horizontal.

La velocidad radial se puede calcular con la siguiente ecuación, mediante la ley de Stokes, despreciando los efectos de la aceleración lineal de la partícula y suponiendo la aceleración los sólidos a la entrada es suficientemente baja para que no haya interacción entre las partículas:

$$v_r = \frac{dr}{dt} = \frac{D_p \cdot d^2 \cdot r \cdot w^2}{18 \cdot \mu}$$

Donde:

r : es la posición radial de la partícula

d : el diámetro de la partícula.

D_p : diferencia entre la densidad del sólido y la del fluido.

μ : la viscosidad del fluido.

w : velocidad angular.

Integrando y reordenando, podemos hallar el tiempo de residencia, tiempo de sedimentación centrífuga, t_r :

$$t_r = \frac{V}{Q} = \frac{(r_3^2 - r_1^2) \cdot L}{Q}$$

Donde:

V : la capacidad volumétrica efectiva de la centrífuga.

Q : caudal volumétrico de alimentación.

r_3 : radio de la centrífuga.

r_1 : radio de la superficie del líquido.

L : la longitud de la centrífuga.

Siendo la capacidad volumétrica efectiva de la centrífuga a utilizar de 5 m^3 y el caudal volumétrico de alimentación por centrífuga es de aproximadamente $148,8 \text{ m}^3/\text{h}$ el caudal volumétrico total dividido entre tres centrífugas, quedando un tiempo de residencia en cada centrífuga de:

$$t_r = 0,034 \text{ h}$$

Haciendo coincidir el tiempo de sedimentación de una partícula con el tiempo de residencia, se obtiene la siguiente ecuación, la cual nos permite deducir el tamaño máximo que podría ser separada.

$$d_{max}^2 = \frac{18 \cdot \mu \cdot \ln(r_3/r_1)}{D_p \cdot w^2 \cdot t_r \cdot k_h \cdot k_s}$$

Donde:

μ : la viscosidad del fluido.

r_3 : radio de la centrífuga.

r_1 : radio de la superficie del líquido.

D_p : diferencia entre la densidad del sólido y la del fluido.

w : velocidad angular.

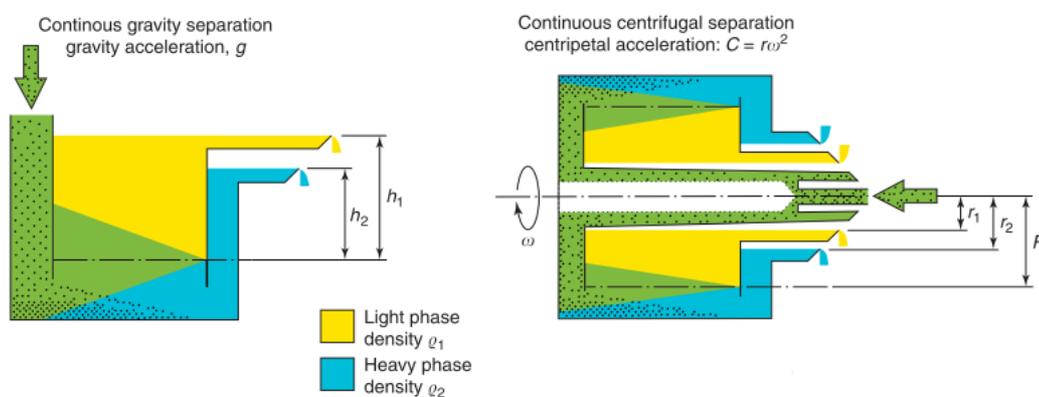
t_r : tiempo de residencia o tiempo de sedimentación centrífuga.

k_h : coeficiente de Hadamard.

k_s : coeficiente de Steinour.

Para medir el grado de eficacia de sedimentación centrífuga se define mediante la siguiente ecuación:

$$G_x = \frac{r_3^2 - r^2}{r_3^2 - r_1^2}$$



El balance hidrostático sería el siguiente:

$$w^2 \cdot Q_1(R^2 - r_1^2) = w^2 \cdot Q_2(R^2 - r_2^2)$$

Aunque se ha definido algunas ecuaciones que se pueden utilizar para el diseño de un decantador centrífugo, no se dispone de todos los datos necesarios. Resulta de interés conocer las densidades de las diferentes fases resultantes de la reacción HTL para facilitar al fabricante para el diseño de la máquina. Tras la separación de las tres fases, es necesario la obtención un porcentaje de separación del bio-char, agua y bio-oil del 9,5%, 30% y 60%, respectivamente.

2.3.4 Columna de rectificación

La destilación es una operación de transferencia, en la cual participan una fase líquida y otra vapor, en la que se genera una fase vapor mediante la alteración de la temperatura y/o presión. El alimento en este caso es una mezcla binaria, que se separa en dos productos. En la rectificación la destilación se lleva a cabo en sucesivas etapas en las que las corrientes de líquido y vapor circulan en contracorriente en columnas dispuestas verticalmente, de manera que el vapor ascendente va encontrando un líquido descendente. En la industria química la rectificación es la operación de separación más usada, a pesar de tener unos requerimientos energéticos importantes. Se utilizará una columna de rectificación de contacto intermitente.

Entre los elementos que hay que tener en cuenta a la hora del diseño de la columna de rectificación, se encuentran los siguientes

La alimentación, normalmente es conocido el caudal y la composición, y puede actuarse sobre la temperatura y la presión, y por tanto, sobre la condición de fase. El caudal de entrada a la torre es el producido en el reactor HTL de 3000 t/d.

- Los productos, el grado de separación entre los componentes en los productos suele ser conocido. El porcentaje de separación es del 50%.
- Presión de trabajo, por debajo de la presión crítica de los compuestos, su mayor relevancia está relacionada con la temperatura de trabajo, que a su vez está relacionada con posibles descomposiciones de producto. Suele ser variable de diseño. Se pretende trabajar a vacío, por ello tener en cuenta la caída de presión en la columna.
- Relación de reflujo (respecto a la mínima), también suele ser variable de diseño.
- Número de etapas de equilibrio y su relación con el número de etapas mínimo.
- Determinación del plato del alimento.
- Tipo de condensador (parcial o total) se utilizará el condensador total de esta manera no será necesario otra etapa de equilibrio.
- Condición de reflujo. siempre líquido. Casi en todos los casos, líquido saturado.
- Tipo de caldera. La caldera utilizada es parcial ya que no es necesario obtener un producto en fase gaseosa. Es otra etapa de equilibrio.
- Tipo de bandeja o relleno.
- Altura de la columna.
- Materiales de construcción.

La circulación de las dos corrientes en una columna de platos es en contracorriente, pero en cada bandeja el flujo suele ser cruzado. La presión a lo largo de la columna disminuye a medida que se asciende, siendo mínima en el condensador y máxima en la caldera. Puesto que las concentraciones en productos volátiles también van aumentando a medida que se asciende, las temperaturas a lo largo de la columna también van disminuyendo a medida que se asciende.

Las bandejas pueden presentar diferentes diseños.

- Bandejas perforadas (a).
- Bandejas con válvulas (b).
- Bandejas con campana de burbujeo (c).

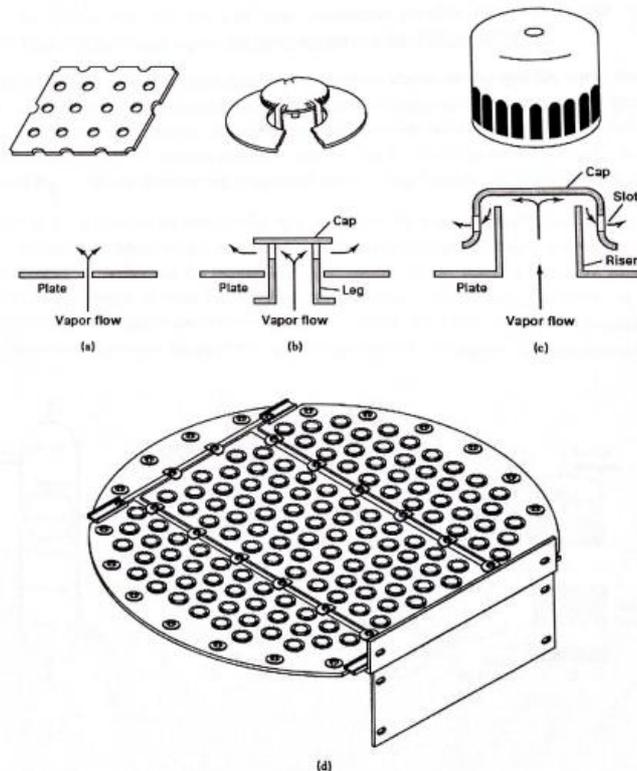


Figura 26: Tipos de bandejas de una columna de rectificación. (Seader et al., 2014).

Respecto al diseño de las bandejas se va a optar, en este trabajo, por bandejas perforadas debido a su economía. Aunque los platos perforados presentan el inconveniente principal de que son poco flexibles para las bajadas de caudal, ya que empiezan a gotear. En este trabajo el caudal a procesar será constante. Se descarta el uso de bandejas con campana de burbujeo ya que no se tiene una destilación reactiva y no es necesario controlar el tiempo de contacto y de residencia. las columnas de relleno suelen presentar menores caídas de presión, por lo que también presentan ventajas para la rectificación a vacío, sin embargo, las columnas de relleno no suelen elegirse para dimensiones mayores de los 60 cm de diámetro y 6 m de altura. Por ello, se opta por columna de platos de bandejas perforadas.

Dado que la rectificación tiene lugar a vacío se usarán platos de menor caída de presión, por lo que puede aproximarse empleando 0,35 kPa por plato (Seader et al., 2014).

2.4 Tratamiento del agua resultado de HTL

La escasez del agua en España y el mundo obliga a replantear la forma en que se ha venido explotando este recurso. un vertido de agua contaminada puede originar graves problemas al ecosistema y al ser humano, por ello, toda industria que origine un agua contaminada debe tratar el efluente vertido, en algunos casos incluso el agua puede ser valorizada mediante extracción de productos de interés o reutilización en lugar de ser vertida ya sea a depuradoras municipales o directamente al cauce.

Uno de los puntos importantes de la elección del alperujo como biomasa a utilizar en la tecnología HTL, es su alto contenido en agua, por lo que se produce un ahorro considerable a la hora de añadir agua como reactivo. Además, en el proceso se produce la recirculación de un porcentaje de agua producido tras la reacción, por tanto,

la cantidad añadida será aún menor. El agua producida por la reacción HTL, como se ha mencionado, una parte será recirculada mientras otra parte corresponde al efluente principal del proceso industrial. Esta agua al contener elevadas concentraciones de contaminantes debe ser tratada antes de su vertido o reutilización. Las investigaciones se centran en la calidad del bio-oil producido por medio de la tecnología de licuefacción hidrotermal y la modernización de ésta, dejando a un lado el tratamiento del agua producido mediante esta tecnología. Tratando agua producida se hace la tecnología HTL más respetuosa con el medioambiente y contribuyendo a aspectos de la economía circular.

2.4.1 Caracterización del agua producto HTL

Para poder tratar el agua originada en la corriente 10, es necesario conocer los parámetros fisicoquímicos de esta, con el fin de seleccionar el tratamiento más adecuado. La Tabla 18 recoge los parámetros de la biomasa utilizada, por el autor Sayegh et. al., así como los parámetros del agua producida por la tecnología HTL utilizando como biomasa lodos de depuradora municipal.

Tabla 18: Caracterización del agua producto HTL a partir de lodos de depuradora (Sayegh et al. 2022).

Parámetro	Lodo depuradora	Agua HTL	Unidades
pH	7,2	9	Unidad de pH
Conductividad	2	60	mS/cm
SST	68	1	g/L
DQO	676,5	46	g/L
Nitrógeno total	38,4	12,5	g/L
Potasio	4,2	10	g/L
Fosfato	36,5	2	g/L

Mediante la Tabla 18, se puede estimar los parámetros característicos del agua producida del proceso HTL utilizando alperujo como materia prima. La Tabla 19 recoge los valores de los diferentes parámetros que caracterizan el efluente acuoso producido tras la reacción HTL utilizando alperujo como biomasa, este agua presenta un pH alcalino, una muy alta conductividad debido a las sales disueltas y los catalizadores utilizados en el proceso, así como elevadas concentraciones de carbono, nitrógeno total, potasio y fosfato.

Comparando la caracterización de los lodos de depuradora y el alperujo, se estima que se va obtener un agua de las siguientes características:

Tabla 19: Caracterización del agua producto HTL a partir de alperujo. Elaboración propia.

Parámetro	Alperujo	Agua HTL	Unidades
pH	5,54	7	Unidad de pH
Conductividad	3,42	6	mS/cm

SST	67,4	0,8	g/L
DQO	519,8	35,3	g/L
Nitrógeno total	11,8	03,9	g/L
Potasio	19,8	25,6	g/L
Fosfato	1,2	0,001	g/L

El agua producida dispone de una turbidez presentando un color oscuro. La viscosidad a una temperatura de 20°C puede estar entorno a 1,77 mPa s y la densidad entorno a 1060 kg/m³. Tiene un valor de pH de 7, conductividad eléctrica de 6 mS/cm, el aumento de la conductividad se debe a los catalizadores añadidos durante la reacción. La concentración total de sólidos en suspensión (SST) de 0,8 g/L.

El uso de catalizadores como NaOH afecta al agua producida, aumentando considerablemente la conductividad y el pH, dicho catalizador no ha sido empleado en este trabajo.

Los parámetros del agua producido a partir de alperujo, muestran valores inferiores debido a las características fisicoquímicas de la materia prima sin embargo alguno parámetros se encuentran fuera de rango del límite de vertido según la normativa.

2.4.2 Vertido agua HTL

Los posibles destinos que puede tener el agua generada tras la reacción HTL son:

- Recirculación del agua (no requiere de autorización), mientras que el agua disponga de unas características adecuadas puede ser recirculada de manera directa o previamente tratada.
- Gestión externa (no requiere de autorización), cuando el volumen de agua generado no es tan elevado y el coste es viable se puede enviar a un gestor externo autorizado.
- Vertido a cauce o a saneamiento público (Sí requiere de autorización), el agua puede ser vertida una vez que se disponga de la autorización de vertido y siempre cumpliendo los parámetros fijados en la autorización, Confederación Hidrográfica tendrá un control continuo y diario del vertido mediante sondas.

El agua generada durante el proceso HTL para ser vertido es necesario disponer de la autorización de vertido, como ya se ha mencionado anteriormente, dicha autorización establece los límites de los parámetros del agua a verter. El efluente no debe de sobrepasar los límites definidos en la Tabla 20 para vertidos al sistema público de saneamiento. El vertido a cauce será más restrictivo ya que la única depuración será la autodepuración natural de los ríos.

Tabla 20: Valores límites instantáneos de vertido permitidos. Lebrato Martínez et al.2022.

Parámetro	Valor	Unidades
Temperatura	40	°C
pH	6-9	Unidad de pH
Conductividad	5	mS/cm
SST	500	mg/L
DQO	1.000	mg/L
Nitrógeno amoniacal	25	mg/L

Fosfatos	100	mg/L
----------	-----	------

2.4.3 Tratamiento del agua HTL

Posibles soluciones para el tratamiento del agua producido se ha encontrado en la literatura es la ultrafiltración de flujo cruzado y membrana de destilación utilizados en el estudio de Sayegh et. al.,2022, con estas tecnologías se produce un aumento energético del proceso de recuperación de compuestos orgánicos de interés, así como catalizadores que pueden ser utilizados para el proceso de licuefacción hidrotermal. Se puede conseguir un vertido cero, utilizando los subproductos generados, se genera un líquido rico en amoníaco, de interés para la industria de fertilizantes.

El agua del producto HTL será introducido de manera paralela a la membrana, el flujo transversal debe ser suficientemente alto para vencer la capa de incrustaciones, el permeado generado es necesario su procesado posteriormente, puede ser incorporado a la destilación por membranas.

Las membranas presentan la característica de ser hidrofóbicas, no permitiendo el paso del agua a su través, el tamaño de poro de las membranas es de 10 nanómetros, se comprobó que es el tamaño correcto por los constituyentes del agua producido por licuefacción hidrotermal. Las membranas requerirán de un mantenimiento y una limpieza periódica. Las limpiezas físicas, mediante no tuvo buenos resultados por lo que es necesario la realización de limpiezas ácidas a pH 2 y alcalinas a pH 12, con la limpieza química se logra una recuperación considerable hasta del 75%.

El segundo paso del proceso es la alimentación del permeado a la destilación por membranas, la membrana utilizada es la de politetrafluoroetileno, hidrofóbica de un tamaño de poro de 0,2 micrómetro, no pasando el líquido pero sí el vapor debido al gradiente de temperatura entre la alimentación y el refrigerante, a través de la membrana pasará el vapor de agua, compuestos volátiles, amoníaco, compuestos orgánicos volátiles.

En el estudio realizado por Sayegh et. al. se describió que se obtuvo un rendimiento óptimo a temperatura de 60°C, a medida que se aumenta la temperatura, aumenta la concentración de amoníaco y un aumento de flujo, bajando la carga de carbono. El límite de recuperación es del 60%, debido a los problemas que pueden generar los tensioactivos por las interacciones electrostáticos con las membranas de destilación. Se puede mejorar el rendimiento mediante el uso de membranas súperhidrofóbicas y añadiendo el concentrado de ultrafiltración a la entrada de la destilación por membrana, llegando a una recuperación del 70%.

Tomando como referencia lo descrito y suponiendo un rendimiento de recuperación de amoníaco del 60% de 352,5 toneladas al día de los cuales disponen una concentración de nitrógeno total del 12 g/L, siendo 6 g/L nitrógeno amoniacal y la cantidad restante nitrógeno orgánico. La cantidad de amoníaco recuperada mediante la destilación por membrana es de 1269 kg/d.

N_{amoniacal} Recuperado
1269 kg/d

La Figura 27 muestra el proceso de tratamiento del agua incluyendo la recirculación del concentrado resultante de la destilación por membranas, así como, indica la dirección del resto de las corrientes involucradas en el proceso de tratamiento del agua.

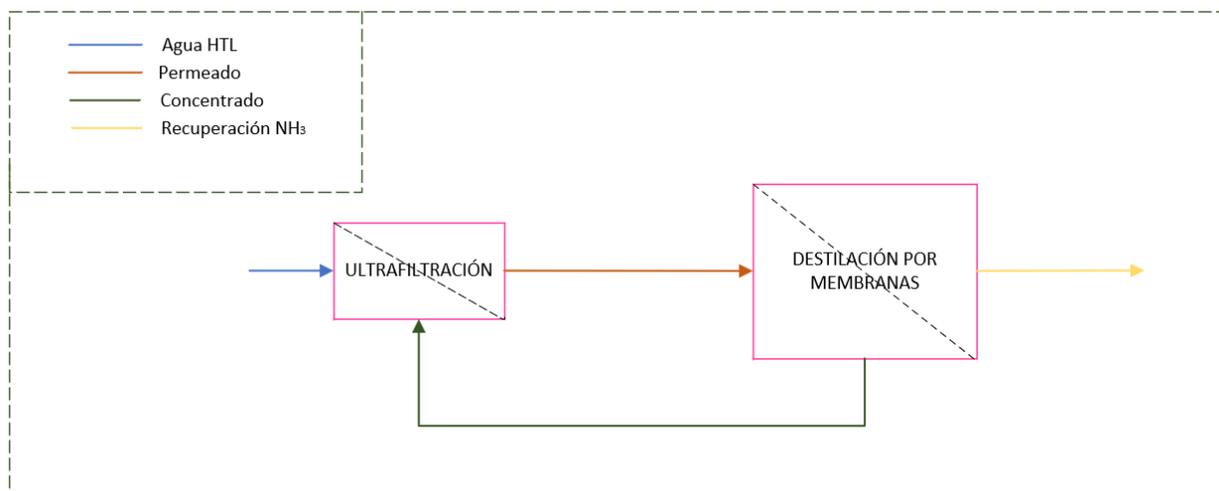


Figura 27: Diagrama tratamiento del agua resultante de la reacción HTL.

3 ESTABLECIMIENTO DE LA PLANTA HTL Y AUTORIZACIONES

3.1 Establecimiento de la planta HTL

La localización de la planta industrial o la unidad productoras se ubicará de manera que se logre la máxima rentabilidad o el mínimo de los costes unitarios. Factores importantes a tener en cuenta será la suma de los costes de transporte del alperujo hacia la planta HTL así como el transporte del bio-oil (ceranía del cliente), abastecimiento de energía y agua, acceso a la infraestructura, así como leyes y normativas a cumplir.

El emplazamiento de las instalaciones se decidirá en base a la red de almazaras y refinerías. Dichas instalaciones cumplirán con la normativa de comunicaciones, seguridad y otros aspectos necesarios. En diferentes provincias de España como Albacete, Córdoba, Jaén, Málaga, Granada, Murcia y Tarragona, en estas localidades se encuentran diversas almazaras para la producción de aceite de oliva generando gran cantidad de alperujo. Debido a la concentración de almazaras en Andalucía la planta se va a posicionar en esta región, anexa a una refinería para facilitar la incorporación del producto en la línea de producción y de esta manera evitar problemas de transporte del producto obtenido de la planta HTL. Entre Cádiz (San Roque) y Huelva (Palos de la Frontera) se encuentran las refinerías de Cepsa con una producción anual de 12 MT y 9,5 MT respectivamente, también por esta región no se dispone de extractoras, y por lo general no obtienen ningún beneficio económico por el alperujo, incluso deben pagar por su gestión. Por todo lo descrito anteriormente se plantea esta región para la localización de la planta HTL, sin embargo, es necesario realizar un estudio más detallado para seleccionar la ubicación de la planta, quedando fuera del alcance de este trabajo.

3.2 Autorizaciones planta HTL

Es necesario contar con autorizaciones para la gestión de residuos de almazara y fabricación de biocarburantes, cuya actividad a todos los efectos debe seguir los mismos requisitos que un operador de productoras petrolíferos, entre otros:

- Requisitos de la Directiva Marco de Residuos 2008/08/CE.
- Como gestor de residuos es necesaria la inscripción en el registro de autorizaciones de actuaciones sometidas a los instrumentos de prevención y control ambiental de la Junta de Andalucía, en cumplimiento de la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados.
- Directiva 2016/2284 sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.
- Evaluación de Impacto Ambiental simplificada. Al encontrarse incluida en el Anexo II de la Ley 21/2012, de Evaluación Ambiental. Concretamente en el Grupo 6. Industria química, petroquímica, textil y papelera.
- Autorización de vertido del agua concedida por Confederación Hidrográfica.

Inscripción en el registro de Operadores al por Mayor de Productos Petrolíferos.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Relación biomasa: agua

La proporción alperujo:agua establecida para el proceso es de 1:3, esta cantidad es suficiente para el inicio del proceso para que se den las reacciones necesarias para la producción de bio-oil, eso es debido a la elevada humedad presente en el alperujo. En la Figura 28, se ha comparado la cantidad de agua necesaria para la reacción utilizando biomasa seca, alperujo y alperujo con recirculación del agua producido en la reacción. Se ha

observado que se produce un ahorro considerable del agua, utilizando como biomasa el alperujo. Sin la recirculación del agua, tiene lugar un ahorro del 62% mientras que, teniendo lugar la recirculación se tiene un ahorro del 89%.

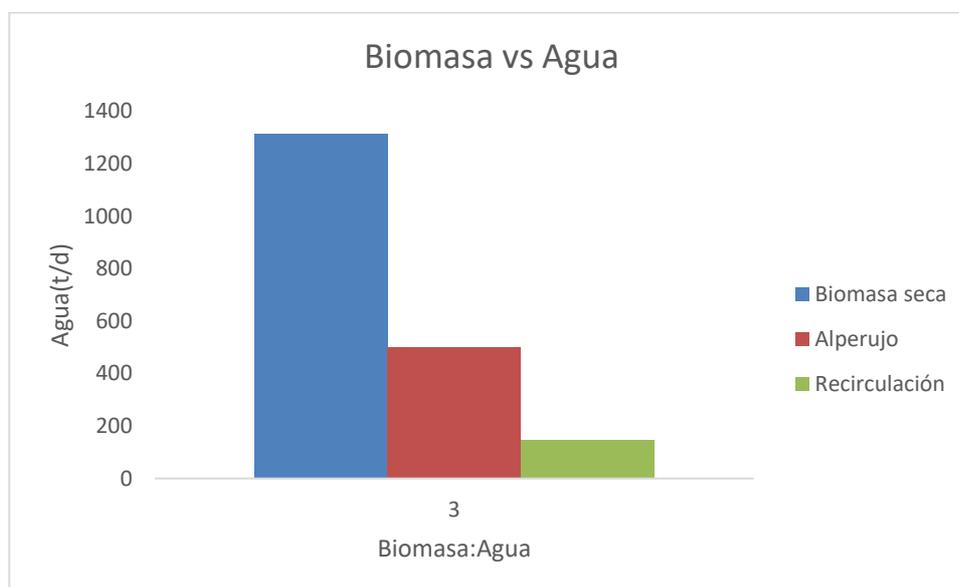


Figura 28: Relación de la biomasa: agua considerando el contenido de humedad.

4.2 Tiempo de residencia y volumen del reactor HTL

Para el diseño del reactor, el tiempo de residencia es un parámetro importante ya que influye en la conversión del biocombustible, es el tiempo promedio en el que permanece el alperujo en el reactor HTL. Considerando que transcurrido un tiempo de una hora y reactor está operando en un régimen estacionario. La temperatura influye en el tiempo de residencia, tal como se puede apreciar en la Tabla 21, a medida que aumenta la temperatura el tiempo de residencia se hace más corto.

En este proceso de conversión de biocombustible se han calculado diferentes tiempos de residencia y a continuación el volumen del reactor correspondiente a cada tiempo, entre 30 minutos a una hora. Finalmente se ha establecido el tiempo de residencia del proceso de una hora, es decir, pasado una hora todos los reactivos se han convertido producto, biocombustible, tal como se demostró en bibliografía que para este tiempo se obtenía el mayor rendimiento (Chan et al. 2015).

Tabla 21: Influencia de la temperatura respecto a la temperatura de residencia.

T(°C)	T(K)	Tiempo de residencia (min)
330	603,15	61,47
335	608,15	60,96
340	613,15	60,47
345	618,15	59,98
350	623,15	59,50

Tal como se puede apreciar en la Figura 29, a medida que aumenta la temperatura, el tiempo de residencia disminuye. Por tanto, las altas temperaturas favorecen la conversión del biocombustible, sin embargo, hay que

considerar que sobrepasada la temperatura óptima del proceso el rendimiento disminuye.

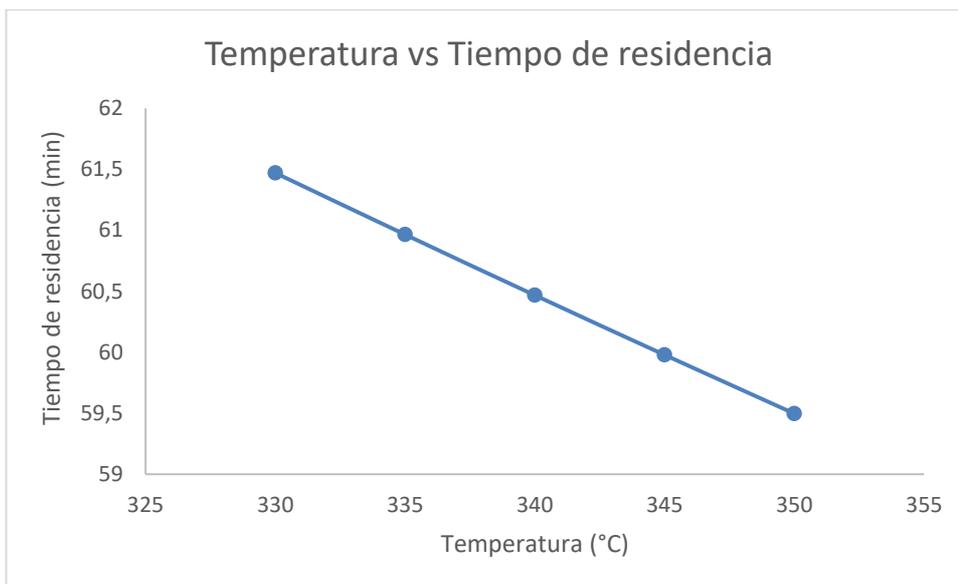


Figura 24: Tiempo de residencia en función de la temperatura.

El volumen del reactor calculado mediante las ecuaciones descritas en el Anexo I sería de:

Volumen (m ³)	0,028
Diámetro (m)	0,28
Longitud (m)	25

Un aumento del diámetro hace que el reactor HTL sea más corto, sin embargo, la disminución de éste favorece la presencia del flujo turbulento, necesario para el proceso. Por otro lado, un menor diámetro beneficia la obstrucción, para lidiar con este posible inconveniente se ha definido un diámetro donde se cumpla el equilibrio entre las dimensiones necesarias para que no se origine un taponamiento del reactor HTL y al mismo tiempo se opere con un flujo turbulento.

4.3 Conversión y análisis elemental del alperujo a bio-oil

Para el análisis elemental del producto HTL se ha basado en el bio-oil obtenido a partir de residuos de algas *Scenedesmus* (Geantet et al. 2022), ya que la composición elemental de dicho residuo es semejante al alperujo, se puede comparar la composición elemental de ambas biomásas siguiendo la Tabla 22 y Tabla 23, respectivamente.

Tabla 22: Composición elemental de la biomasa y bio-oil. (Geantet et al. 2022)

Residuos algas, <i>Scenedesmus</i>					
Elemento	C	H	N	S	O
Composición biomasa (%)	51,3	6,9	7,1	0,4	30,3

Composición bio-oil (%)	66,8	8,7	15,2	4,2	0,4
Conversión	1,25	1,21	2,055	10,01	0,0013

La Tabla 23 representa la composición elemental de la biomasa así como el producto obtenido mediante la tecnología HTL, se ha calculado la conversión en tanto por uno para deducir la cantidad de C, H, N, S y O que se van a convertir utilizando el alperujo como biomasa.

Tabla 23: Composición elemental de la biomasa y bio-oil. Elaboración propia

Alperujo					
Elemento	C	H	N	S	O
Composición biomasa (%)	56,17	7,4	1,4	0,1	31,1
Composición bio-oil (%)	73,2	9,3	3	1,05	0,42

Ambas biomásas son bastante similares respecto a la cantidad de C, H, S y O, el alperujo presenta un porcentaje más elevado de carbono y un menor porcentaje de N. Respecto al H, S y O la diferencia es muy significativa, la tecnología HTL es conocida por el descenso de la cantidad de oxígeno de la biomasa a reaccionar. Suponiendo la conversión obtenida en bibliografía se establece la composición de alperujo convertido en bio-oil.

4.4 Efecto de la temperatura y la presión

La temperatura considerada para la reacción HTL es la de 350°C, cuanto más elevada sea la temperatura se ve más favorecida la reacción de conversión de siempre sin sobrepasar la temperatura óptima por encima de la cual se desinhiben las reacciones para la producción de bio-oil y por otro lado favoreciendo la producción de Bio-char. Respecto al agua total, tanto el contenido en el alperujo como el añadido a elevadas temperaturas, la constante de disociación del agua aumenta provocando la formación de los iones hidroxilo e hidronio, OH⁻ y H⁺.

Tal como se puede apreciar en la Tabla 23, efectivamente se produce un aumento de carbono y una disminución apreciable del oxígeno, fenómeno característico de la tecnología HTL.

Como se puede ver en la Figura 25, al pasar de la temperatura de 300 a 350 el rendimiento másico aumenta aproximadamente un 20 %, este resultado se ha visto en la bibliografía donde se ha utilizado una biomasa en composición elemental muy similar al alperujo. (Geantet et al., 2022; SundarRajan et al., 2020; López Barreiro et al., 2015)

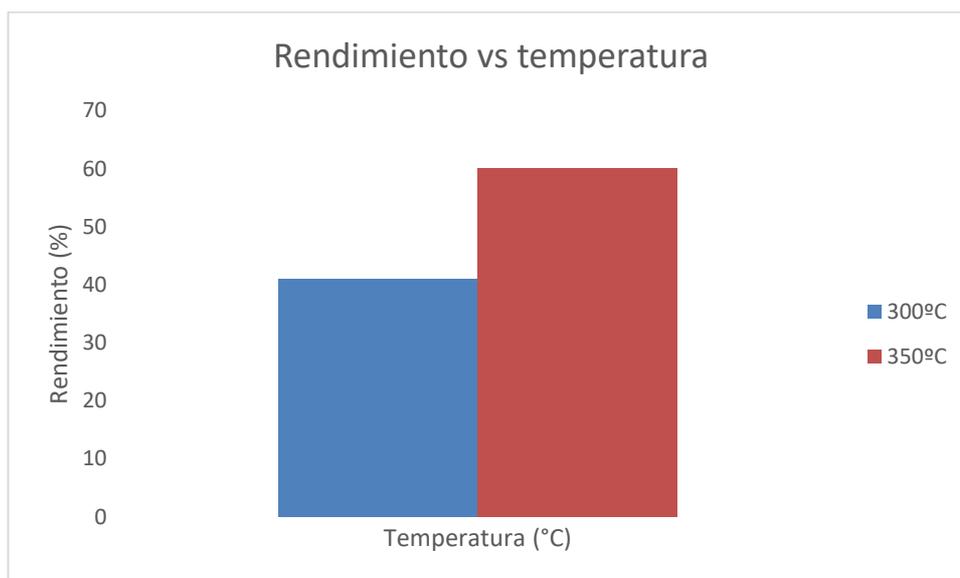


Figura 25: Influencia de la temperatura en el rendimiento.

Al aumentar la temperatura aumenta por consiguiente la presión y la densidad del agua ayudando a la descomposición del alperujo y aumentando la conversión en biocombustible sin embargo a muy altas temperaturas tiene lugar la formación de bio-gas o bio-char por ello se ha definido la presión de trabajo de 250 bar, a esta presión se obtuvieron los mayores rendimientos de bio-oil.

4.5 Efecto del catalizador

El catalizador es utilizado para reducir el alto contenido de acidez y el contenido de oxígeno y nitrógeno y de esta manera mejorar el poder calorífico del bio-oil a obtener, en este trabajo se ha seleccionado el catalizador $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para aumentar la longitud de la cadena carbonada y eliminar parte del oxígeno y nitrógeno (Geantet et al., 2022; Chen et al., 2015).

Tabla 24: Composición elemental con y sin el uso del catalizador. (Geantet et al., 2022).

Residuos algas, Scenedesmus					
Elemento	C	H	N	S	O
Composición bio-oil (%) Sin catalizador	65,4	8,3	14	4,4	0,6
Composición bio-oil (%) Catalizador	66,8	8,7	15,2	4,2	0,4

La Tabla 24, muestra la composición de los elementos del bio-oil utilizando el catalizador, estos datos se tendrán en cuenta para aproximar el bio-oil producido a partir del alperujo teniendo en cuenta el uso del catalizador en la reacción HTL o prescindir de dicho catalizador.

Tabla 25: Composición elemental con y sin el uso del catalizador utilizando el alperujo. Elaboración propia.

Alperujo

Elemento	C	H	N	S	O
Composición bio-oil (%) Sin catalizador	71,8	8,9	1,8	1,25	0,62
Composición bio-oil (%) Catalizador	73,2	9,3	3	1,05	0,42

Siendo el rendimiento de la reacción del 60% utilizando el catalizador, sin utilizar el catalizador el rendimiento es menor, de 57%. Por tanto, el uso del catalizador seleccionado mejorará el rendimiento de la operación, así como la calidad del bio-oil.

5 CONCLUSIONES

A continuación, se exponen las principales conclusiones obtenidas en este trabajo:

- El uso del alperujo como biomasa para la tecnología HTL es viable para la producción de bio-oil, pudiendo alcanzar un rendimiento másico incluso superior al 60%, con una producción de 3000 toneladas al día del bio-oil.
- El producto obtenido tiene buenas características, con un rendimiento energético elevado, del 102 %, con un poder calorífico superior al bioetanol.
- El 95% de la potencia térmica aportada al proceso se encuentra resuelta con las propias corrientes.
- La composición elemental del bio-oil obtenido en C, H, N, S y O es de 73,2; 9,3; 3; 1,05; 0,42 respectivamente, aumenta la cantidad de carbono y se consume gran parte del oxígeno, hecho característico de la tecnología HTL.
- Utilizar el alperujo como biomasa para la tecnología HTL supone un ahorro del agua del 62%, gracias al gran contenido de humedad que dispone.
- La temperatura seleccionada 350 °C presenta mayor conversión de bio-oil que 300 °C, por lo que confirma la característica de la tecnología HTL a medida que aumenta la temperatura aumenta la conversión del biocombustible, sin embargo, por encima de la temperatura óptima el rendimiento se vería disminuido ya que se verían inhibidas las reacciones para la producción del bio-oil favoreciendo la formación del bio-char.
- El catalizador utilizado es nitrato de cerio hexahidratado seleccionado ya que es capaz de soportar altas temperaturas y es capaz de catalizar la formación de cadenas más largas de hidrocarburos.
- La recirculación del agua resulta favorable tanto para el producto HTL como para los ahorros en agua (82%), sin embargo, será necesario volver a presurizar lo que significaría un gasto energético añadido considerable.
- El tratamiento del agua utilizando las tecnologías de ultrafiltración y posteriormente destilación por membranas hidrofóbicas y la inserción de nuevo del concentrado a ultrafiltración resulta factible originando rendimientos de recuperación del agua superiores al 70%, contando con membranas súperhidrofóbicas.
- El tratamiento del agua contará con un gasto energético y de productos químicos para la limpieza de las membranas importantes.
- La localización de la planta HTL entre Cádiz y Huelva tendría varios beneficios, entre los cuales se encuentra: resolver el problema de la gestión del alperujo, ante la ausencia de extractoras en dicha región y el coste del traslado del alperujo, proximidad para el traslado del alperujo a la planta HTL y el producto HTL.

REFERENCIAS

- & Wolfman, L. Sachs B. A. 2013. «El ambicioso Pacto Verde Europeo». *Journal of Chemical Information and Modeling* 53(9):1689-99.
- Afanasjeva, Natalia, Luis C. Castillo, y Juan C. Sinisterra. 2017. «Biomasa Lignocelulósica. Parte I: Transformación de biomasa». *Journal of Science with Technological Applications* 5(2017):27-43.
- AFI. 2018. «Balance socioeconómico de las biomásas en España». *Informes Biomasa* 1-3.
- Akhtar, Javaid, y Noraishah Saidina Amin. 2012. «A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(7):5101-9. doi: 10.1016/j.rser.2012.05.033.
- Albuquerque, J. A., J. González, D. García, y J. Cegarra. 2004. «Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction». *Bioresource Technology* 91(2):195-200. doi: 10.1016/S0960-8524(03)00177-9.
- Alexander Gómez, Wolfgang Klose, Sonia L. Rincón, y Wolfgang Wiest. 2004. «Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: tecnologías y perspectivas». *Palmas* 25(Especial, Tomo II):388-97.
- Álvarez Rodríguez, Ana, Consuelo Pizarro García, y Maria-Belén Folgueras Díaz. 2012. «Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico». *Repositorio institucional de la Universidad de Oviedo* 1-12.
- Anón. s. f. *tupeg.ir tupeg.ir*.
- Arun, Jayaseelan, Padmanabhan Varshini, P. Kamath Prithvinath, Venkataramani Priyadarshini, y Kannappan Panchamoorthy Gopinath. 2018. «Enrichment of bio-oil after hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae *C. vulgaris* grown in wastewater: Bio-char and post HTL wastewater utilization studies». *Bioresource Technology* 261(April):182-87. doi: 10.1016/j.biortech.2018.04.029.
- Castello, Daniele, Thomas Helmer Pedersen, y Lasse Aistrup Rosendahl. 2018. «Continuous hydrothermal liquefaction of biomass: A critical review». *Energies* 11(11). doi: 10.3390/en11113165.
- Cerd, Emilio. 2018. «Energía obtenida a partir de biomasa *». (January). doi: 10.32796/cice.2012.83.6036.
- Chan, Yi Heng, Suzana Yusup, Armando T. Quitain, Raymond R. Tan, Mitsuru Sasaki, Hon Loong Lam, y Yoshimitsu Uemura. 2015. «Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of oil palm biomass for bio-oil production and its life cycle assessment». *Energy Conversion and Management* 104:180-88. doi: 10.1016/j.enconman.2015.03.075.
- Comprensión, Dificultades De. 2013. «Geopolítica, Peak Oil, recursos finitos y colapso global: dificultades de comprensión desde las ciencias sociales y necesidad de un enfoque integrado». *Geopolítica, Peak Oil, recursos finitos y colapso global: dificultades de comprensión desde las ciencias sociales y necesidad de un enfoque integrado* 28(89):199-236. doi: 10.21527/2179-1309.2013.89.199-236.
- Deng, Haibo, Lu Lin, y Shijie Liu. 2010. «Catalysis of Cu-doped Co-based perovskite-type oxide in wet oxidation of lignin to produce aromatic aldehydes». *Energy and Fuels* 24(9):4797-4802. doi: 10.1021/ef100768e.
- E, De Alva H. 2011. «lignina de Paulownia obtenida». 189-94.
- Elliott, Douglas C., Todd R. Hart, Andrew J. Schmidt, Gary G. Neuenschwander, Leslie J. Rotness, Mariefel V. Olarte, Alan H. Zacher, Karl O. Albrecht, Richard T. Hallen, y Johnathan E. Holladay. 2013. «Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor». *Algal Research* 2(4):445-54. doi: 10.1016/j.algal.2013.08.005.
- Geantet, Christophe, Dorothée Laurenti, Nolven Guilhaume, Chantal Lorentz, Ilef Borghol, Bruno Bujoli, Emmanuel Chailleux, Ruben Checa, Sébastien Schramm, Vincent Carré, Frédéric Aubriet, y Clémence Queffélec. 2022. «FT-ICR MS characterization of bio-binders for road pavement from HTL of microalgae

- residues». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(3). doi: 10.1016/j.jece.2022.107361.
- Ghadge, Rajaram, Nitin Nagwani, Nikhlesh Saxena, Santanu Dasgupta, y Ajit Sapre. 2022. «Design and scale-up challenges in hydrothermal liquefaction process for biocrude production and its upgradation». *Energy Conversion and Management: X* 14(April):100223. doi: 10.1016/j.ecmx.2022.100223.
- Gollakota, Anjani R. K., Madhurima Reddy, Malladi D. Subramanyam, y Nanda Kishore. 2016. «A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58:1543-68. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.180.
- He, Sirong, Minfeng Zhao, Jinglan Wang, Zhanjun Cheng, Beibei Yan, y Guanyi Chen. 2020. «Hydrothermal liquefaction of low-lipid algae *Nannochloropsis* sp. and *Sargassum* sp.: Effect of feedstock composition and temperature». *Science of the Total Environment* 712:135677. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135677.
- Hoffmann, Jessica, Claus Uhrenholt Jensen, y Lasse A. Rosendahl. 2016. «Co-processing potential of HTL biocrude at petroleum refineries - Part 1: Fractional distillation and characterization». *Fuel* 165:526-35. doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.094.
- Iwamura, Hiizu, Toshiyuki Sato, Masaki Okada, Kiwamu Sue, y Toshihiko Hiaki. 2014. «Organic Reactions in Sub- and Supercritical Water in the Absence of Any Added Catalyst». *Journal of Research Institute of Science and Technology, College of Science and Technology, Nihon University* 2014(132):132_1-132_9. doi: 10.11346/cstj.2014.132_1.
- Kang, Shimin, Xianglan Li, Juan Fan, y Jie Chang. 2013. «Hydrothermal conversion of lignin: A review». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27:546-58. doi: 10.1016/j.rser.2013.07.013.
- Kumar, Mayank, Adetoyese Olajire Oyedun, y Amit Kumar. 2018. «A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81(November 2016):1742-70. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.270.
- Letki, A. G. 2007. «CENTRIFUGATION | Decanters». *Encyclopedia of Separation Science* 1-10. doi: 10.1016/b978-012226770-3/10688-0.
- López Barreiro, Diego, Sascha Riede, Ursel Hornung, Andrea Kruse, y Wolter Prins. 2015. «Hydrothermal liquefaction of microalgae: Effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil». *Algal Research* 12:206-12. doi: 10.1016/j.algal.2015.08.025.
- Lozano, Francisco Espínola. 2010. «Centrifugación de la pasta de aceituna para la obtención de aceite de oliva virgen». *Alimentacion Equipos Y Tecnologia* 71-78.
- Navas, Cintia S., Melina M. Bagni, Dolly L. Granados, y María M. Reboredo. s. f. «Alternativas de uso para residuos de la industria olivícola». (5400).
- Perkins, Greg, Nuno Batalha, Adarsh Kumar, Thallada Bhaskar, y Muxina Konarova. 2019. «Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 115(September):109400. doi: 10.1016/j.rser.2019.109400.
- Perkins, Greg, Thallada Bhaskar, y Muxina Konarova. 2018. «Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90(April):292-315. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.048.
- Remón, J., J. Latorre, JL Pinilla Ibarz, y I. Suelves Laiglesia. 2019. «Producción de bio-combustibles y productos de valor añadido mediante licuefacción hidrotermal de pericarpios de almendra». 6-7.
- Romero Salvador, Arturo. 2010. «Aprovechamiento De La Biomasa Como Fuente De Energía Alternativa a Los Combustibles Fósiles». *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* 104(2):331-45.
- Rout, P. K., M. K. Naik, S. N. Naik, Vaibhav V. Goud, L. M. Das, y Ajay K. Dalai. 2009. «Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from mixed biomass of wheat and wood sawdust». *Energy and Fuels* 23(12):6181-88. doi: 10.1021/ef900663a.
- S., Venkata Mohan, P. Chiranjeevi, Shikha Dahiya, y Naresh Kumar A. 2018. «Waste derived bioeconomy in India: A perspective». *New Biotechnology* 40:60-69. doi: 10.1016/j.nbt.2017.06.006.

- Sancho, R. U., Rambla, N. M., Montero, N. H., & Herrera, E. D. 2020. «Licuefacción hidrotérmica del rastrojo de piña para la obtención de biocrudo/Hydrothermal liquefaction of pineapple stubble to obtain biocrude». *Ingeniería*, 31(SE), 105-109.
- Sayegh, Ali, Nikhil Shylaja Prakash, Harald Horn, y Florencia Saravia. 2022. «Membrane distillation as a second stage treatment of hydrothermal liquefaction wastewater after ultrafiltration». *Separation and Purification Technology* 285(December 2021):120379. doi: 10.1016/j.seppur.2021.120379.
- Sharma, Kamaldeep, Daniele Castello, Muhammad Salman Haider, Thomas Helmer Pedersen, y Lasse Aistrup Rosendahl. 2021. «Continuous co-processing of HTL bio-oil with renewable feed for drop-in biofuels production for sustainable refinery processes». *Fuel* 306(April):121579. doi: 10.1016/j.fuel.2021.121579.
- Sharma, Nishesh, Krishna Kumar Jaiswal, Vinod Kumar, Mikhail S. Vlaskin, Manisha Nanda, Indra Rautela, Mahipal Singh Tomar, y Waseem Ahmad. 2021. «Effect of catalyst and temperature on the quality and productivity of HTL bio-oil from microalgae: A review». *Renewable Energy* 174:810-22. doi: 10.1016/j.renene.2021.04.147.
- Singh, Rawel, Bhavya B. Krishna, Jitendra Kumar, y Thallada Bhaskar. 2016. «Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment». *Bioresource Technology* 199:398-407. doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.117.
- SundarRajan, P., K. P. Gopinath, J. Arun, K. GracePavithra, A. Adithya Joseph, y S. Manasa. 2021. «Insights into valuing the aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 144(May 2020):111019. doi: 10.1016/j.rser.2021.111019.
- SundarRajan, Panneer Selvam, Kannappan Panchamoorthy Gopinath, Jayaseelan Arun, Kirubanandam GracePavithra, Kumar Pavendan, y Antonysamy AdithyaJoseph. 2020. «An insight into carbon balance of product streams from hydrothermal liquefaction of *Scenedesmus abundans* biomass». *Renewable Energy* 151:79-87. doi: 10.1016/j.renene.2019.11.011.
- Zhu, Zhe, Saqib Sohail Toor, Lasse Rosendahl, Donghong Yu, y Guanyi Chen. 2015. «Influence of alkali catalyst on product yield and properties via hydrothermal liquefaction of barley straw». *Energy* 80:284-92. doi: 10.1016/j.energy.2014.11.071.

ANEXO I

Cálculos llevados a cabo en el trabajo producción de bio-oil a partir de alperujo mediante la tecnología HTL.

Balance de materia

Entrada reactor HTL:

- Toneladas de la mezcla (alperujo y agua) que entra al proceso.

$$3000 \text{ ton bc} \cdot \frac{100 \text{ ton mezcla}}{60 \text{ ton bc}} = 5000 \text{ ton mezcla}$$

- Toneladas de alperujo que entra al proceso.

$$5000 \text{ ton mezcla} \cdot \frac{25 \text{ ton alperujo}}{100 \text{ ton mezcla}} = 1250 \text{ ton alperujo}$$

- Toneladas de agua que entran al proceso

$$5000 \text{ ton mezcla} \cdot \frac{75 \text{ ton agua}}{100 \text{ ton mezcla}} = 3750 \text{ ton agua}$$

Salida reactor HTL:

- Toneladas bio-oil producido (3000 ton).
- Toneladas de biocombustible en fase sólida producido.

$$5000 \text{ ton mezcla} \cdot \frac{9,5 \text{ ton bc sólido}}{100 \text{ ton mezcla}} = 475 \text{ ton bc sólido}$$

- Toneladas biocombustible en fase gas producido.

$$5000 \text{ ton mezcla} \cdot \frac{0,5 \text{ ton bc gas}}{100 \text{ ton mezcla}} = 25 \text{ ton bc gas}$$

- Toneladas de la fase acuosa producida.

$$5000 \text{ ton mezcla} \cdot \frac{30 \text{ ton agua}}{100 \text{ ton mezcla}} = 1500 \text{ ton agua}$$

Rendimiento energético

$$\eta = \frac{PCSbc}{PCSbm} \cdot Rbc = R \cdot Rbc$$

η = Rendimiento energético.

$PCSbc$ = Poder calorífico superior del biocrudo (9.000 Kcal/Kg).

$PCSbm$ = Poder calorífico superior de la biomasa (4.616 Kcal/Kg).

R = Relación de energía.

Rbc = Rendimiento másico de biomasa (60%).

$$\eta = \frac{9.000}{4.616} \cdot 0,6 = 1,04$$

Diseño del intercambiador de calor entrada reactor HTL

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$$

Cálculo de la diferencia de la temperatura logarítmica se utiliza las temperaturas de Entrada y salida de la mezcla y el fluido caloportador.

$$\Delta T_1 = T_{E,mezcla} - T_{S,fluido} = (26 - 30) ^\circ C$$

$$\Delta T_2 = T_{S,mezcla} - T_{E,fluido} = (300 - 350) ^\circ C$$

$$\Delta T = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}} = \frac{-4 - (-50)}{\ln \frac{-50}{-4}} = 18,21 ^\circ C$$

Cálculo de la capacidad calorífica o calor específico del alperujo húmedo:

$$Cp_{Alperujo\ húmedo} = Cp_{Alperujo\ seco} \cdot 0,45 + Cp_{agua} \cdot 0,65$$

$$Cp_{Alperujo\ seco} = 2.522 \frac{J}{kg\ ^\circ C}$$

$$Cp_{agua} = 4.180 \frac{J}{kg\ ^\circ C}$$

$$Cp_{Alperujo\ húmedo} = 3.852 \frac{J}{kg\ ^\circ C}$$

Cálculo de la capacidad calorífica o calor específico de la mezcla (alperujo húmedo y agua):

$$Cp_{mezcla} = Cp_{Alperujo\ húmedo} \cdot 0,25 + Cp_{agua} \cdot 0,75$$

$$Cp_{mezcla} = 4.098 \frac{J}{kg\ ^\circ C}$$

Cálculo del área del intercambiador de calor:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T} = \frac{m \cdot Cp (T_S - T_E)}{U \cdot \Delta T}$$

Q : carga térmica (J).

A : área de transferencia de calor (m^2)

U : coeficiente global de transferencia de calor ($400\ W/m^2 \cdot ^\circ C = 400\ J/m^2 \cdot s \cdot ^\circ C$)

ΔT : gradiente de temperatura entre el fluido caliente ($18,21^\circ C$)

m : caudal másico, corriente 4 ($4187500\ kg/d = 48,46\ kg/s$)

T_E : temperatura de entrada del fluido al intercambiador ($26^\circ C$)

T_S : temperatura de salir del fluido del intercambiador ($300^\circ C$)

Cp : capacidad calorífica de la mezcla ($4.098\ J/kg\ ^\circ C$)

$$A = 7.470,26\ m^2$$

Cálculo de la transferencia de calor del intercambiador, sustituyendo los valores obtenidos se obtiene:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$$

$$Q = 54.413.407,92\ J = 54.413,4\ kJ$$

Cálculo de la caída de presión:

$$\Delta P = \frac{G^2}{2 \cdot \rho} \cdot \left(\frac{4 \cdot f \cdot L}{D_h} + n \right)$$

f : factor de fricción para flujo turbulento.

$$f(D) = \left(\frac{1}{-1,8 \log_{10} \left[\frac{\text{rugosidad relativa}}{3,7} \right]^{1,11} + \left(\frac{6,9}{N_{Re}} \right)} \right)^2$$

Suponiendo un factor de fricción del 0,25 y el número de Reynolds de flujo turbulento de un valor de 4500.

$$f(D) = 0,023$$

ρ : densidad del fluido (kg/m^3)

Siendo la densidad del alperujo húmedo y la del agua las siguientes:

$$\rho_{\text{Alperujo húmedo}} = 850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{Agua}} = 1.000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Cálculo de la capacidad calorífica o calor específico de la mezcla (alperujo húmedo y agua):

$$\rho_{\text{mezcla}} = \rho_{\text{Alperujo húmedo}} \cdot 0,25 + \rho_{\text{agua}} \cdot 0,75$$

$$\rho_{\text{mezcla}} = 962,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

G : Caudal o velocidad del másica del fluido ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$)

D_h : diámetro hidráulico medio (m)

Una mejor eficacia del intercambiador se ve favorecida por el flujo turbulento, por lo que el diámetro debe ser pequeño, sin embargo, la viscosidad de la mezcla puede generar corrosión y obstrucción, por lo que se debe tener en cuenta ambos factores a la hora de la elección del diámetro, se a estimar un diámetro hidráulico medio de 0,04 m.

L : Longitud (m)

Se estima una longitud de 2 m.

n : efectos finales (1)

Sustituyendo los valores anteriores, la caída de presión resultante es:

$$\Delta P = 5,5 \text{ Pa}$$

Diseño del reactor HTL

Cálculo de caudal volumétrico:

Siendo el caudal másico, $\dot{m} = 48,46 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

La densidad de la mezcla (corriente de entrada), $\rho_{\text{mezcla}} = 962,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

$$Q = 0,05 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Cálculo de la velocidad:

$$Q = V \cdot \text{Área}$$

Siendo el área, $A = \pi \cdot \left(\frac{D}{2} \right)^2$

$$Q = V \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2$$

Despejando la velocidad, queda en función del diámetro:

$$V = \frac{Q}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} = \frac{0,05}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2}$$

Sustituyendo la velocidad en la ecuación de Reynolds y teniendo en cuenta que se opera a un régimen turbulento con un $N_{Re} = 4500$ y los valores de la densidad y viscosidad, respectivamente, $\rho = 1000 \frac{kg}{m^3}$ y $\mu = 10^{-3} \frac{kg}{m \cdot s}$.

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot \frac{V_0}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} \cdot D}{\mu} = \frac{4 \cdot \rho \cdot V_0}{D \cdot \pi \cdot \mu}$$

$$4500 = \frac{4 \cdot 1000 \cdot \frac{0,05}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2}}{D \cdot \pi \cdot 10^{-3}}$$

Despejando el diámetro de la ecuación queda que:

$$D = 5,65 \text{ m}$$

NOTA: Se han realizado los cálculos suponiendo la densidad y viscosidad del agua a temperatura y presión ambiente.

Cálculo del volumen del reactor:

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

Donde:

τ : tiempo de residencia en el reactor (min)

V : Volumen del reactor (m^3)

Q : caudal de entrada al reactor (m^3/s)

$$V = \tau \cdot Q$$

$$V = A \cdot L$$

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L$$

Donde:

A : es el área de paso (m^2)

L : Longitud del reactor (m)

Tiempo de residencia (min)	V (m^3)	L (m)
----------------------------	-------------	-------

30	90	3,6
40	120	4,8
50	150	6
60	180	7,2

Como los valores obtenidos se han realizado con un diámetro extremadamente grande, la longitud obtenida es menor. Dado que este diámetro para una implantación industrial resulta inviable se ha procedido a recalcular el volumen del reactor de otra manera.

Cálculo del volumen del reactor HTL

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

Donde:

τ : tiempo de residencia en el reactor (min)

V : Volumen del reactor (m³)

Q : caudal de entrada al reactor (m³/s)

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L$$

Donde:

V : Volumen del reactor (m³)

D : Diámetro del reactor (m)

L : Longitud del reactor (m)

$$Q_{Reactor} = Q_{CN} \cdot \frac{760 \text{ (mmHg)} \cdot T_{Reactor} \text{ (K)}}{273,15 \text{ (K)} \cdot P_{Reactor} \text{ (mmHg)}}$$

Donde:

Q : caudal de entrada al reactor (m³/s)

Q_{CN} : caudal en condiciones normales (m³/s)

$T_{Reactor}$: Temperatura del reactor (K)

$P_{Reactor}$: Presión del reactor (mmHg)

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores me queda que, para el tiempo de residencia de 60 min, temperatura de 350 °C y 250 bares, las dimensiones del reactor son:

Volumen (m ³)	0,028
Diámetro (m)	0,28

Longitud (m)	25
--------------	----

Diseño del intercambiador de calor entrada reactor HTL

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$$

Cálculo de la diferencia de la temperatura logarítmica se utiliza las temperaturas de Entrada y salida de la mezcla y el fluido caloportador.

$$\Delta T_1 = T_{E,mezcla} - T_{S,fluido} = (350 - 300) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_2 = T_{S,mezcla} - T_{E,fluido} = (30 - 26) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}} = \frac{50 - (4)}{\ln \frac{4}{50}} = -18,21 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Cálculo de la capacidad calorífica o calor específico del alperujo húmedo:

$$Cp_{Alperujo \text{ húmedo}} = Cp_{Alperujo \text{ seco}} \cdot 0,45 + Cp_{agua} \cdot 0,65$$

$$Cp_{Alperujo \text{ seco}} = 2.522 \frac{J}{kg \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$Cp_{agua} = 4.180 \frac{J}{kg \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$Cp_{Alperujo \text{ húmedo}} = 3.852 \frac{J}{kg \text{ } ^\circ\text{C}}$$

Cálculo de la capacidad calorífica o calor específico de la mezcla (alperujo húmedo y agua):

$$Cp_{mezcla} = Cp_{Alperujo \text{ húmedo}} \cdot 0,25 + Cp_{agua} \cdot 0,75$$

$$Cp_{mezcla} = 4.098 \frac{J}{kg \text{ } ^\circ\text{C}}$$

Cálculo del área del intercambiador de calor:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T} = \frac{m \cdot Cp (T_S - T_E)}{U \cdot \Delta T}$$

Q : carga térmica (J).

A : área de transferencia de calor (m^2)

U : coeficiente global de transferencia de calor ($400 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} = 400 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$)

ΔT : gradiente de temperatura entre el fluido caliente ($7,21 \text{ } ^\circ\text{C}$)

m : caudal másico, corriente 4 ($4187500 \text{ kg/d} = 48,46 \text{ kg/s}$)

T_E : temperatura de entrada del fluido al intercambiador ($30 \text{ } ^\circ\text{C}$)

T_S : temperatura de salir del fluido del intercambiador ($350 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Cp : capacidad calorífica de la mezcla ($4,098 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$)

$$A = 48.584,48 \text{ } m^2$$

Cálculo de la transferencia de calor del intercambiador, sustituyendo los valores obtenidos se obtiene:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$$

$$Q = 63548499,84 J = 63548,4 kJ$$

Tratamiento del agua. Recuperación de amoniaco

Cálculo de la cantidad de amoniaco recuperado.

$$N_{\text{amoniaco}} = 3,9 \text{ g/L}$$

$$\dot{m} = 352,5 \frac{t}{d} = 352.500 \frac{kg}{d}$$

Siendo la densidad del agua, $\rho = 1000 \frac{kg}{m^3}$ se calcula el caudal volumen de agua:

$$Q = 352,5 \frac{m^3}{d} = 352.500 \frac{L}{d}$$

Cantidad de amoniaco presente en el agua:

$$3,9 \frac{g}{L} \cdot 352.500 L = 2.115.000 g$$

Para el rendimiento de recuperación del 60 % la cantidad obtenida es de:

$$N_{\text{amoniaco}}(\text{Recuperado}) = 824.850 \frac{g}{d} = 824,85 \frac{kg}{d}$$

