



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud al Centro Tecnológico de Industria Alimentaria AINIA, por brindarme la oportunidad de participar en esta tesis, y al Instituto Mixto de Tecnología Química ITQ por dejarme disponer de los medios necesarios para la realización de la misma.

Quiero agradecer a mis tutores Sara Iborra Chornet, María José Climent Olmedo y Michael Renz por haberme guiado a lo largo del trabajo y por haber estado siempre disponibles.

Gracias a mis compañeros del laboratorio, especialmente a Andrea y Borja, de los que he aprendido mucho y siempre han estado dispuestos a ayudarme.

Por último, gracias a mi familia por su apoyo incondicional y a M^ªLlanos por su cariño y paciencia estos últimos años.

RESUMEN

En la digestión anaeróbica de la biomasa se producen corrientes con una determinada concentración de ácidos carboxílicos de cadena corta, conocidos industrialmente como ácidos grasos volátiles (AGVs), como por ejemplo el ácido propanoico, el ácido butírico y el ácido valérico.

En este Trabajo de Fin de Máster, a partir de ahora TFM, se ha planteado un diseño en continuo para la valorización de esta corriente de AGVs, mediante su conversión en cetonas a través de una reacción de descarboxilación cetónica.

Para ello, la reacción de descarboxilación cetónica se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo en presencia de ZrO_2 como catalizador, donde reacciona la mezcla de los AGVs formando cetonas, dióxido de carbono y agua.

Para optimizar el proceso a escala de laboratorio, se ha analizado en primer lugar la influencia de la temperatura, observándose que entre 375 y 400 °C se logra la conversión completa de los AGVs, con muy buenos rendimientos. Estos rendimientos se han podido mejorar optimizando el sistema de condensación de las cetonas a la salida del reactor.

De la digestión anaeróbica de residuos orgánicos, la corriente obtenida de AGVs está muy diluida, por ello, se ha analizado la influencia de la concentración de los AGVs preparando diferentes diluciones acuosas. Los resultados muestran que en todos los casos es posible obtener conversiones del 100% y muy buenos rendimientos a cetonas, aunque en cada caso se tiene que optimizar el sistema de condensación.

Finalmente, con la muestra altamente diluida se ha demostrado que la actividad del ZrO_2 se mantiene prácticamente constante durante más de trece horas, confirmándose que el sistema catalítico es adecuado para esta reacción.

Por otro lado, se ha propuesto un diseño preliminar, de un proceso para valorizar la corriente de AGVs, a mayor escala, compuesto principalmente de un reactor axial de lecho fijo y de un condensador.

Palabras clave: valorización ácidos grasos volátiles, descarboxilación cetónica, catálisis heterogénea

RESUM

En la digestió anaeròbica de la biomassa es produïxen corrents amb una determinada concentració d'àcids carboxílics de cadena curta, coneguts industrialment com àcids grassos volàtils (AGVs), com per exemple l'àcid propanoic, l'àcid butíric i l'àcid valèric.

En este Treball de Fi de Màster, a partir d'ara TFM, s'ha plantejat un disseny en continu per a la valoració d'este corrent d'AGVs, per mitjà de la seua conversió en cetones a través d'una reacció de descarboxilació cetònica.

Per a això, la reacció de descarboxilació cetònica s'ha dut a terme en un reactor de llit fix en presència de ZrO_2 com a catalitzador, on reacciona la mescla dels AGVs formant cetones, diòxid de carboni i aigua.

Per a optimitzar el procés a escala de laboratori, s'ha analitzat en primer lloc la influència de la temperatura, observant-se que entre 375 i 400 °C s'aconsegueix la conversió completa dels AGVs, amb molt bons rendiments. Estos rendiments s'han pogut millorar optimitzant el sistema de condensació de les cetones a l'eixida del reactor.

De la digestió anaeròbica de residus orgànics, el corrent obtingut d'AGVs està molt diluït, per això, s'ha analitzat la influència de la concentració dels AGVs preparant diferents dilucions aquoses. Els resultats mostren que en tots els casos és possible obtindre conversions del 100% i molt bons rendiments a cetones, encara que en cada cas s'ha d'optimitzar el sistema de condensació.

Finalment, amb la mostra altament diluïda s'ha demostrat que l'activitat del ZrO_2 es manté pràcticament constant durant més de tretze hores, confirmant-se que el sistema catalític és adequat per a esta reacció.

D'altra banda, s'ha proposat un disseny preliminar, d'un procés per a valorar el corrent d'AGVs, a major escala, compost principalment d'un reactor axial de llit fix i d'un condensador.

Paraules clau: valoració àcids grassos volàtils, descarboxilación cetónica, catàlisi heterogènia.

ABSTRACT

During the anaerobic digestion of biomass, currents are produced with a particular concentration of carboxylic acids, known in the industry as volatile fatty acids (VFA), such as propanoic acid, butyric acid or valeric acid.

In this Master thesis, a continued design has been postulated for the recovery of this VFA current, through its translation into ketones across a keto decarboxylation reaction.

For that purpose, the keto decarboxylation reaction was carried out in a fixed-bed reactor with ZrO_2 as a catalyst, where the VFA mixture reacts creating ketones, carbon dioxide and water.

In order to optimize the process on a laboratory-scale, first of all, the temperature influence has been analyzed, observing that between 375 and 400°C, the VFA complete transformation is achieved, with very good performances. These performances were possible to improve optimizing the ketones condensation system at the reactor bead.

The VFA current obtained during the anaerobic digestion of organic residues, is highly diluted, thus, the VFA concentration influence has been analyzed preparing several aqueous dilutions. The results show that in all cases, it is possible to obtain 100% transformations and excellent performances to ketones, even if in each case the condensation system has to be optimized.

Finally, with the specimen highly diluted, it has been demonstrated that the ZrO_2 activity is essentially constant for more than thirteen hours, acknowledging that the catalytic system is suitable for this reaction.

On the other hand, a preliminary design of process to recover the VFA current, on a wider scale, has been suggested, mainly composed by a solid-based axial reactor and a condenser.

Keywords: Volatile fatty acids recovery, keto decarboxylation, heterogeneous catalysis.

ÍNDICE

Documentos contenidos en el TFG

- Memoria
- Presupuesto

Índice de la Memoria

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Contexto general	1
1.2.	Biomasa: fuente de energía y de productos químicos.	2
1.3.	Producción de biogás	3
1.3.1.	Biogás	3
1.3.2.	Digestión anaerobia para producir biogás	4
1.3.3.	Condiciones de operación de los digestores anaerobios.	7
1.4.	Biorrefinerías basadas en la digestión anaerobia.	8
1.4.1.	Plataforma de AGVs	9
1.5.	Reacción de descarboxilación cetónica.....	11
1.6.	Catalizadores empleados en la reacción de descarboxilación cetónica.	13
2.	OBJETIVO	16
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
3.1.	Materiales empleados.....	17
3.2.	Montaje Experimental.....	18
3.3.	Técnicas de caracterización.....	22
3.3.1.	Cromatografía de gases.....	22
3.3.2.	Espectrometría de masas.	23
4.	CÁLCULOS.....	25
4.1.	Cálculo de la conversión, rendimiento y balances de masa.....	25
4.2.	Rendimiento teórico.....	26
4.3.	Factor de respuesta.....	26
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
5.1.	Descarboxilación cetónica de una mezcla modelo de ácidos carboxílicos.	28

5.2.	Influencia de la temperatura	29
5.3.	Influencia de la concentración de ácidos carboxílicos	37
5.3.1.	Descarboxilación cetónica de la mezcla modelo-agua (50:50)	37
5.3.2.	Descarboxilación cetónica de la mezcla modelo-agua (10:90)	39
5.3.3.	Descarboxilación cetónica de la mezcla modelo-agua (1:99)	43
5.4.	Optimización del montaje	45
5.	CONCLUSIÓN	53
6.	DISEÑO DE UN PROCESO DE VALORIZACIÓN DE AGVs PROCEDENTES DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE LA BIOMASA.....	54
6.1.	Diseño de un reactor de lecho fijo	54
6.2.	Diseño del condensador	60
6.3.	Diseño de un proceso preliminar para la valorización de los AGVs procedentes de la digestión anaerobia de la biomasa.	62
7.	BIBLIOGRAFÍA	65
Índice del presupuesto		
1.	PRESUPUESTO DE INVERSIÓN	69
1.1.	Estimación del coste de los equipos.....	69
1.2.	Coste de materias primas.....	71
1.3.	Presupuesto.....	71

MEMORIA

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto general

En la actualidad, aproximadamente el 80% de la energía que consumimos procede de la combustión de combustibles fósiles, es decir, petróleo, gas natural y carbón, y este consumo de energía seguirá aumentando debido al crecimiento de la población.

El uso de combustibles fósiles presenta diversos problemas. En primer lugar, se trata de una fuente de energía finita, no renovable, por lo que en un futuro puede que se agote. Por otro lado, emiten en su combustión una elevada cantidad de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, suponiendo así, un grave problema medioambiental. Además, estos recursos naturales no se encuentran distribuidos de forma equitativa, acumulándose en países asociados a conflictos bélicos y provocando que muchos países se vean obligados a depender energéticamente de estos recursos importados. Por ello, es necesario buscar un sistema alternativo de producción de energía y productos químicos que sea sostenible, renovable y capaz de satisfacer la demanda de nuestra sociedad actual.

En la Figura 1, se muestra el porcentaje de energía consumida a nivel mundial del petróleo, así como de energías alternativas. Como puede observarse las energías fósiles siguen siendo nuestra principal fuente de energía.

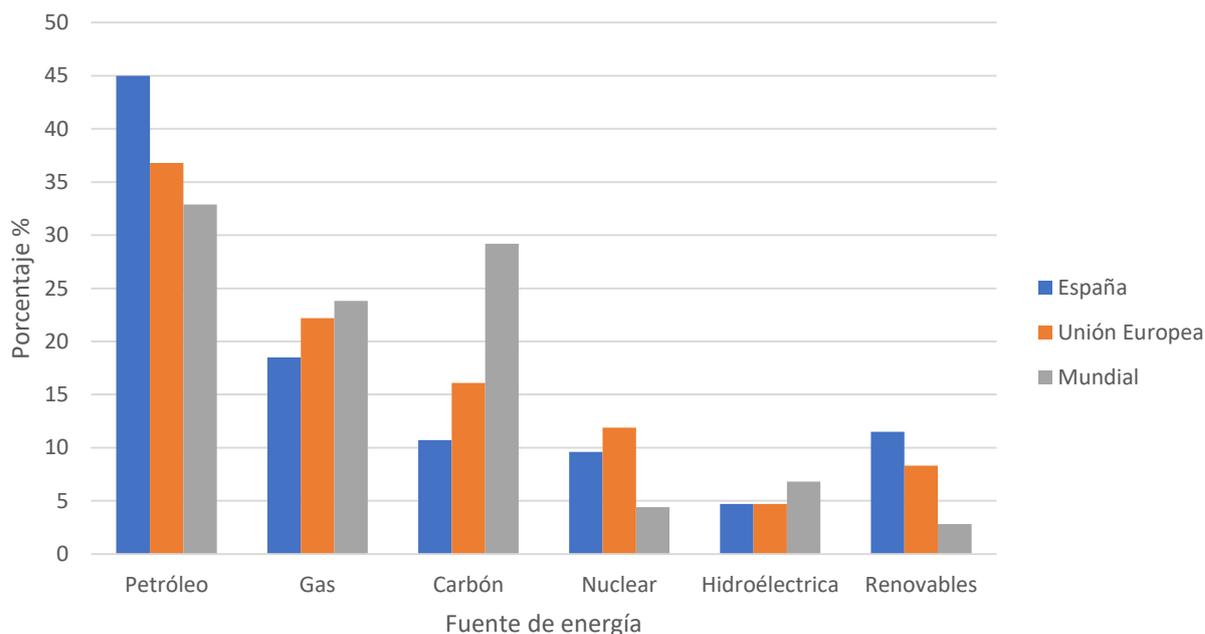


Figura 1. Relación de los porcentajes del consumo de energía mundial, en España y en la Unión Europea en 2015 [1].

Además, en España y en la Unión Europea las energías renovables, como por ejemplo la biomasa o la energía solar, están mucho más desarrolladas que en el resto del mundo, debido principalmente a políticas que incentivan el uso de dichas energías.

Por otro lado, en la Figura 2 se puede observar que las emisiones de dióxido de carbono entre los años 1990-1999, era de un 1% y en la década siguiente se ha incrementado en un 3.1%.

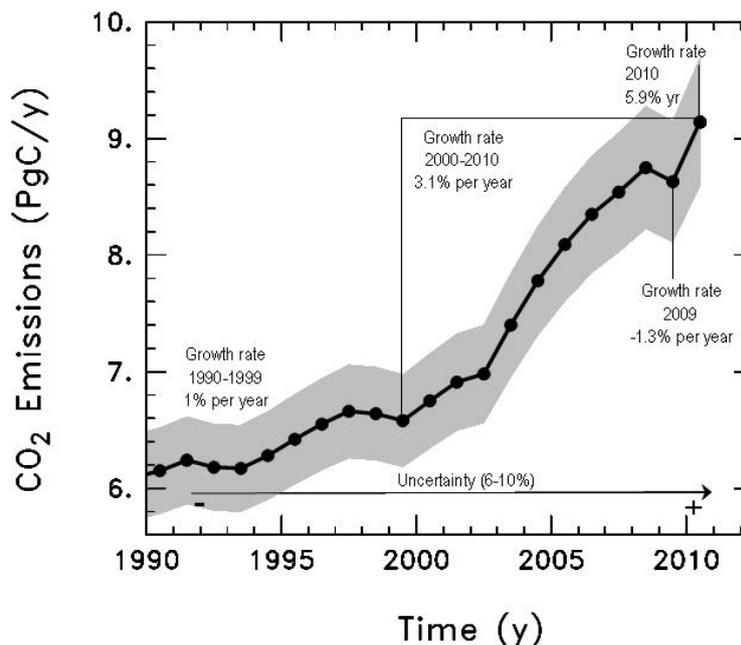


Figura 2. Balance de emisiones de dióxido de carbono en 2010. PgC/y :porcentaje de CO₂ por año, y: el tiempo en años [2].

Este sistema energético es insostenible a largo plazo, por consiguiente, se han desarrollado una gran multitud de energías renovables que en un futuro podrían sustituir el actual sistema energético. Una prometedora solución en este sentido puede ser la utilización de la biomasa, ya que se puede convertir en energía, biocombustibles y en productos químicos de alto valor añadido.

1.2. Biomasa: fuente de energía y de productos químicos.

La biomasa se define como cualquier material orgánico de origen biológico, es decir, animal o vegetal, que no puede ser aprovechable directamente, pero puede ser transformado para generar energía eléctrica, combustibles y productos orgánicos de alto valor añadido.

Las principales ventajas de la biomasa respecto a los combustibles fósiles residen en el hecho de que es una fuente de energía renovable, el balance de dióxido de carbono es neutro y se trata de un recurso abundante y extendido por la mayor parte del mundo. Sin embargo, requiere grandes espacios para su producción y en ocasiones ha llegado a competir con la alimentación.

Por ello el aprovechamiento de residuos agrícolas, forestales, ganaderos, industriales y urbanos [3] para obtener biocombustibles y productos químicos de alto valor añadido es un campo ampliamente interesante en el marco de la investigación y el desarrollo.

Para transformar la biomasa existen una variedad de procesos que se clasifican en termoquímicos, biológicos y químicos (Figura 3). Particularmente, a través de procesos biológicos se pueden obtener productos tales como biogás, bioetanol, biocombustibles, productos químicos de alto valor añadido como ácido succínico, láctico, etc.

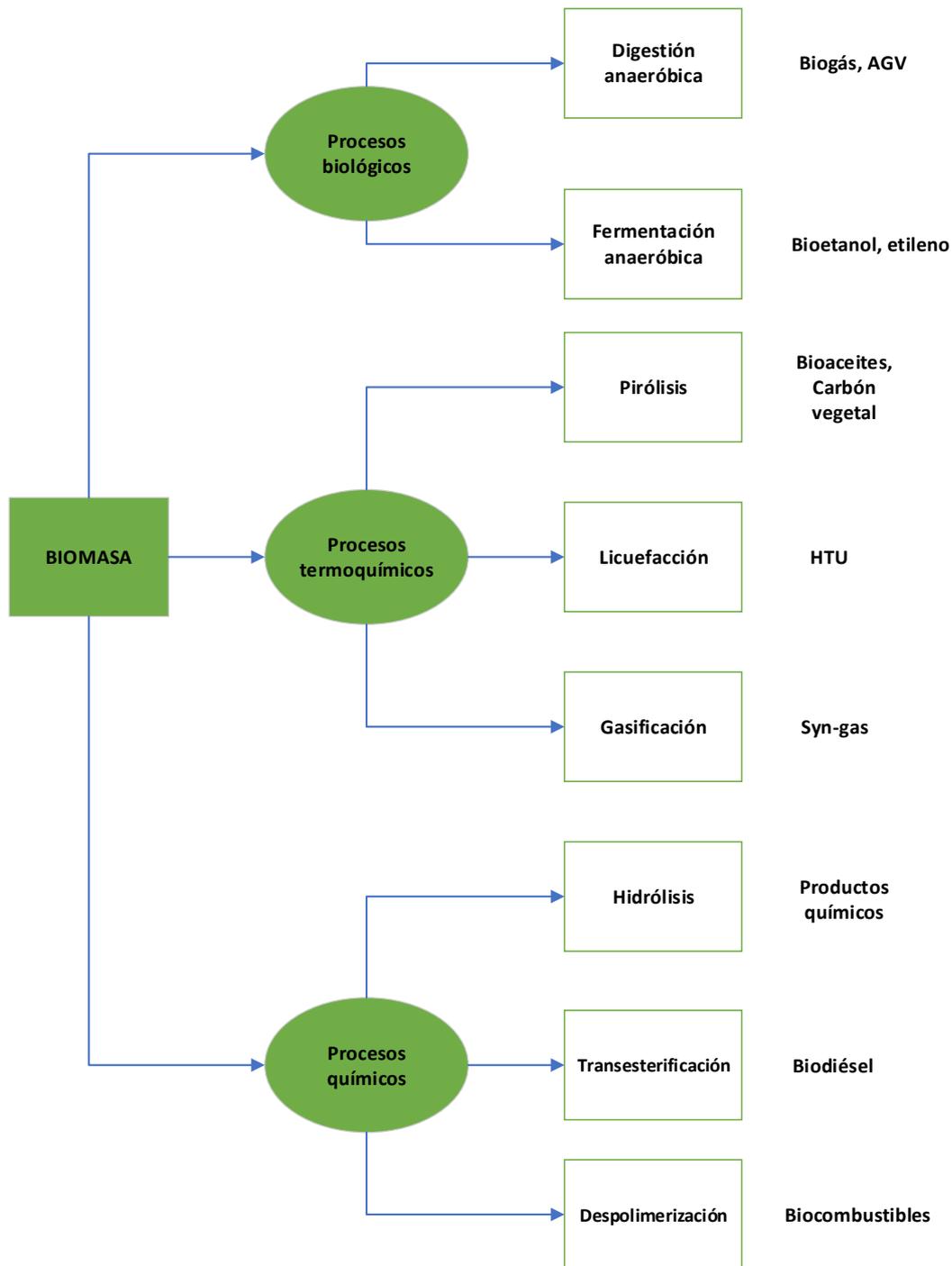


Figura 3. Procesos industriales para el aprovechamiento de la biomasa.

1.3. Producción de biogás

1.3.1. Biogás

El biogás es una fuente de energía renovable capaz de sustituir al gas natural como fuente de energía primaria e incluso como material de partida para producir productos químicos. El biogás está compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono, y en menor proporción por otros gases como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y algunas veces sulfhídrico. Por lo tanto, el metano, principal

componente del biogás, se puede producir de forma renovable, disminuyendo así la demanda del gas natural.

La composición del Biogás es muy variable, depende principalmente de factores tales como el material digerido y el funcionamiento del proceso [4]. En la tabla 1 se especifican las principales características del biogás:

Tabla 1. Características físico-químicas de un biogás compuesto por metano 55-70%, dióxido de carbono 30-45% e impurezas [5].

Propiedades	
Densidad energética	6.0-6.5 kW•h/m ³
Equivalente de petróleo	0.60/0.6 L petróleo/m ³ biogás
Límite de explosión	6-12%
Temperatura de ignición	650-750 °C
Densidad	1.2 kg/m ³
Presión crítica	74-88 atm
Temperatura crítica	-82.5°C

Tanto el biogás como el gas natural presentan un alto contenido en metano, principal gas combustible, aunque en el gas natural su contenido es mayor (75-99%) mientras que en el biogás se alcanzan valores entre un 55-70%. Por otro lado, 1 m³ de biogás equivale energéticamente a 0.6 m³ de gas natural (GN). A priori, parece que desde el punto de vista de los combustibles es más interesante el GN, sin embargo, en la producción de biogás se generan otros compuestos como los ácidos grasos volátiles (AGVs), que se pueden emplear como nutrientes del suelo, precursores de polímeros, precursores de productos químicos de alto valor añadido, etc. [4].

El biogás se produce a través de la digestión anaerobia, utilizando biodigestores o apilando materia orgánica para que esta operación ocurra de forma natural. Además, es muy interesante puesto que se puede producir fácilmente a partir de residuos agrícolas, urbanos e industriales. La producción europea de energía a partir de biogás alcanzó en la Unión Europea, durante 2007, 6 millones de toneladas equivalentes de petróleo con un aumento anual de más del 20% [6]. Alemania se ha convertido en el mayor productor de biogás del mundo debido especialmente al aprovechamiento de los residuos generados en las granjas. Según Weiland [6], en la Unión Europea se podrían digerir cerca de 1500 millones de toneladas al año procedentes del sector agrícola.

1.3.2. Digestión anaerobia para producir biogás

La digestión anaerobia es un proceso biológico y degradativo muy complejo, que tiene lugar en ausencia de oxígeno, donde los residuos animales y/o vegetales se convierten en biogás debido a la actuación de determinadas bacterias que se pueden inhibir fácilmente en presencia de oxígeno. Así

pues, en este proceso la energía química almacenada en las materias primas se transforma en metano en presencia de determinadas bacterias anaerobias. Este proceso permite el aprovechamiento residuos vegetales, estiércoles, efluentes de la industria papelera, alimentaria y fermentativa, no solo para obtener biogás, sino que, además, presenta un alto potencial para obtener productos químicos.

La digestión anaerobia se cataloga como un proceso complejo puesto que requiere un elevado número de reacciones químicas y biológicas, además, para cada una de estas reacciones se requieren microorganismos diferentes. El proceso de digestión anaerobia se divide en las siguientes cuatro fases [6]:

- Fase de Hidrólisis.
- Fase fermentativa o acidogénica.
- Fase acetogénica.
- Fase metanogénica.

En la figura 4 se muestra de forma esquemática el proceso de la digestión anaerobia. En primer lugar, las moléculas complejas tales como carbohidratos, proteínas y lípidos se hidrolizan debido a la acción de enzimas producidos por microorganismos acidogénicos, dando lugar a moléculas más simples como azúcares, ácidos grasos de cadena larga o aminoácidos. Estas moléculas más sencillas se pueden convertir por medio de bacterias acidogénicas en ácidos carboxílicos de cadena corta, denominados ácidos grasos volátiles (AGVs), constituidos especialmente por ácido propanoico, ácido butírico y ácido pentanoico. A continuación, los microorganismos acetogénicos pueden convertir los AGVs en una corriente compuesta principalmente por hidrógeno, dióxido de carbono y ácido acético. Por último, esta corriente se puede transformar en metano en presencia de microorganismos metanogénicos.

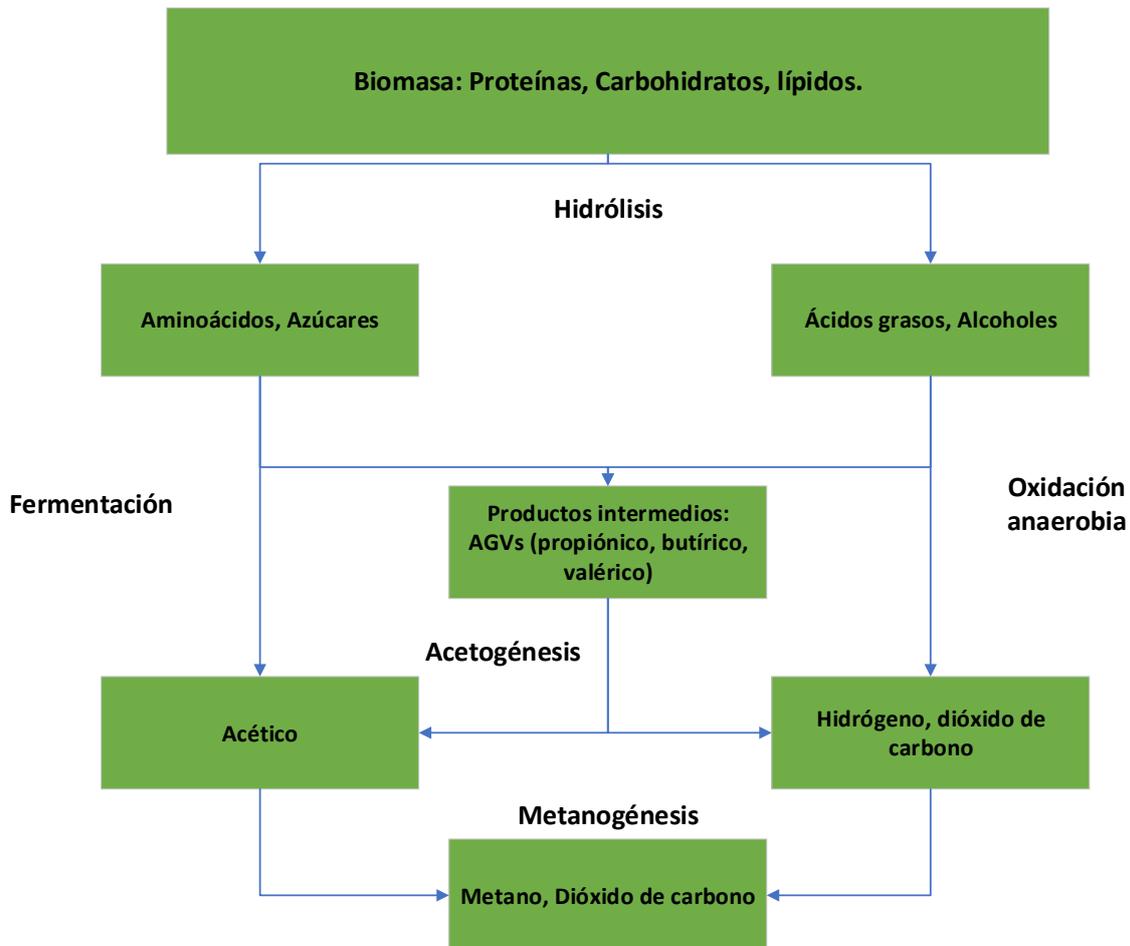


Figura 4. Diagrama de bloques de las distintas fases de la digestión anaerobia [4] [7].

1.3.2.1. Fase de Hidrólisis

La etapa de hidrólisis es la primera etapa del proceso de digestión anaerobia y se lleva a cabo por medio de enzimas extracelulares producidas por unos microorganismos hidrolíticos. En esta fase, los sustratos orgánicos complejos se degradan y se convierten en moléculas más sencillas como son los aminoácidos, ácidos grasos de cadena larga y azúcares.

Cuando la biomasa a tratar es lignocelulósica y tiene un elevado contenido de sólidos la hidrólisis es la etapa limitante. Algunas de las bacterias involucradas en este proceso son: "*Bacteroides*", "*Lactobacillus*", "*Sphingomonas*", "*Sporobacterium*", etc [4]. Para dichas bacterias es muy complicado degradar la biomasa lignocelulósica, sobre todo la lignina, haciendo este proceso mucho más lento, por ello, es importante en esta etapa el control de la temperatura, pH, composición del sustrato, tiempo de retención, etc. Por ejemplo, un aumento de la temperatura y/o una disminución del tamaño de las partículas mejoraría de forma considerable esta etapa

1.3.2.2. Fase de Acidogénesis

En esta etapa tiene lugar la fermentación de las moléculas hidrolizadas para adecuar sus propiedades a una posterior metanogénesis. Además, se eliminan las trazas de oxígeno provenientes de la biomasa. Los productos generados son principalmente ácido propiónico, butírico, valérico o láctico (AGVs), aunque también se obtienen trazas de etanol.

Los microorganismos implicados en el proceso son bacterias facultativas denominadas formadoras de ácido. La mayoría de los microorganismos implicados ya están presentes en la etapa de hidrólisis, como "*Clostridium*", "*Paenibacillus*" y "*Ruminococcus*", que están presentes en toda la digestión anaerobia, pero dominan en la acidogénesis.

1.3.2.3. Fase de Acetogénesis

En esta etapa, y por medio de bacterias acetogénicas, se aprovechan compuestos más complejos como ácidos grasos y etanol para transformarlos en productos más sencillos como iones acetato e hidrógeno, los cuáles se pueden metabolizar en la etapa posterior.

Las principales bacterias acetogénicas son "*Syntrophomonas wolfei*" y "*Syntrophobacter wolini*".

1.3.2.4. Fases de Metanogénesis.

Esta etapa es la más importante para la producción de biogás puesto que es la responsable de la formación del metano. A partir de ácido acético, los microorganismos metanogénicos, "*Methanospirillum hungatii*" y "*Methanosarcina*", son capaces de producir metano y dióxido de carbono, además de eliminar el resto de los productos no deseados.

La mayoría del metano producido, cerca del 70%, se genera a partir de la descarboxilación del ácido acético. El metano restante puede provenir de ácido carbónico, ácido fórmico y metanol.

Los microorganismos implicados son procariotas y se conocen como "Archeas", siendo los más representativos "*Methanospirillum hungatii*" y "*Methanosarcina*" [4].

1.3.3. Condiciones de operación de los digestores anaerobios.

La producción de biogás (metano), que se obtendrá de un residuo, depende de la temperatura de operación, velocidad de carga orgánica, tiempo de retención y de la presencia de inhibidores.

Para la producción de biogás el proceso puede tener lugar en condiciones de temperatura mesófila (35-42°C) o termófila (45-60°C), siendo las condiciones mesófilas mucho más favorables [6].

Por otro lado, el biogás se puede obtener a partir de biomasa seca o húmeda. Las principales diferencias radican en el hecho de que los procesos de digestión húmeda operan con una concentración de microorganismos inferiores al 10% y operan siempre en procesos en continuo, mientras que los procesos de digestión seca operan en continuo o en "batch" y emplean una concentración de microorganismos superior, entre un 15% y un 35% [6].

La biomasa húmeda típica de residuos agrícolas, aunque es mucho más abundante, es más difícil de tratar. Por ello, lo más común es emplear fermentadores verticales de tanque agitado como se muestra en la figura 5. En este caso, es necesaria una buena agitación para que los microorganismos entren en contacto con la biomasa.

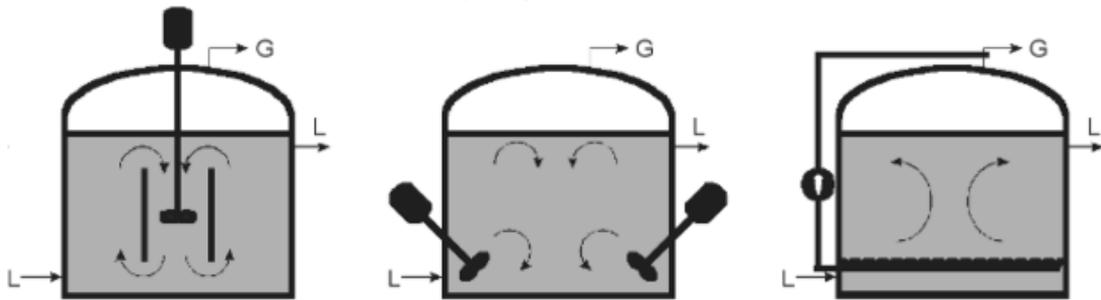


Figura 5. Esquema de un fermentador vertical de tanque agitado [8].

Asimismo, se utilizan, aunque con menor asiduidad, digestores horizontales con flujo de pistón equipado con un mezclador de paletas horizontal de baja rotación. (Figura 6)

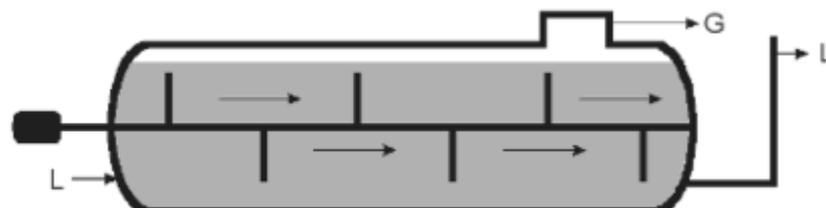


Figura 6. Esquema de un digestor horizontal [8].

Puesto que el proceso es muy complejo, el parámetro que refleja el estado metabólico es la cantidad de metano.

Para un mayor desarrollo de las plantas de biogás es necesario mejorar la eficiencia del proceso, desarrollar nuevas tecnologías y mejorar el control del proceso. Además, es importante no producir únicamente biogás, si no que con simples modificaciones en el proceso se puedan producir productos de alto valor añadido.

1.4. Biorrefinerías basadas en la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia para producir biogás es un ejemplo clásico de un proceso de valorización de residuos heterogéneos. Sin embargo, el valor agregado del biogás puede estar limitado, lo que conlleva el desarrollo de nuevas tecnologías para producir productos de alto valor añadido. En este caso sería interesante aprovechar la corriente de AGVs.

Actualmente existe un gran interés por parte de los investigadores en desarrollar procesos donde se aprovecha integralmente la biomasa, profundizando especialmente en el concepto de “biorrefinería integrada”. Se trata de instalaciones de carácter único en las que se aprovechan todas las fracciones de biomasa y los subproductos para producir energía y una gran variedad de productos químicos.

Un modelo de biorrefinería basado en la digestión anaerobia se podría considerar como un modelo de doble plataforma de biogás y de AGVs. Este tipo de biorrefinerías confiere grandes ventajas debido especialmente a la flexibilidad en cuanto a la biomasa necesaria y a los productos obtenidos. En la figura 7 se ha representado este modelo, donde se combina la producción de AGVs en la fase de acidogénesis y la producción de biogás en la fase de metanogénesis.

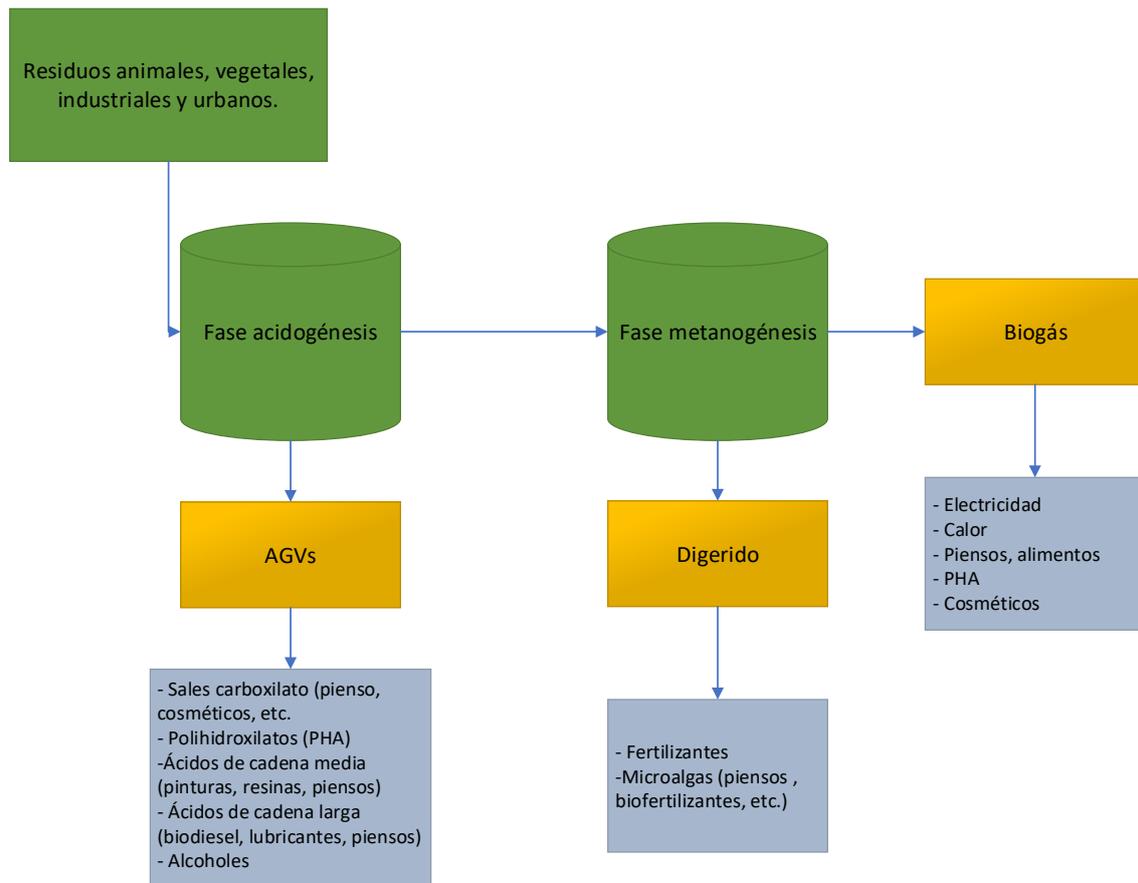


Figura 7. Modelo de Biorrefinería de doble plataforma basado en la digestión anaerobia.

1.4.1. Plataforma de AGVs

1.4.1.1. Proceso de producción de AGVs

Para forzar la producción de AGVs es necesario inhibir la formación de ácido acético y de metano (acetogénesis y metanogénesis) o potenciar la etapa fermentativa o acidogénica.

Los ácidos grasos volátiles (AGVs) constituyen los principales productos de la fermentación anaerobia y provienen principalmente de los hidratos de carbono. Los AGVs lo constituyen una mezcla de ácidos carboxílicos, entre tres y cinco átomos de carbono como el ácido propiónico, ácido butírico y en menor proporción ácido valérico, ácido isovalérico y ácido isobutírico.

El proceso de producción de biogás a partir de biomasa, a grandes rasgos, se puede dividir en un proceso en dos etapas, en la primera se producen los ácidos orgánicos (AGVs) y en la segunda el metano. Para optimizar la producción de AGVs se suelen realizar las siguientes operaciones [9]:

- Modificar las condiciones de operación, como el pH, la temperatura o tiempo de retención, para acelerar y favorecer la etapa de hidrólisis. Por ejemplo, con pH bajos, concentraciones iniciales de ácidos orgánicos elevadas y tiempos de retención bajos se puede inhibir más fácilmente la fase de metanogénesis.
- Realizar pretratamientos mecánicos, térmicos, químicos o biológicos de la materia prima.
- Operar con un reactor de tanque agitado (CSTR), un proceso por lotes o un flujo pistón. Estos reactores favorecerían la primera etapa del proceso, es decir, la fase de hidrólisis.

1.4.1.2. Aplicaciones de los ácidos grasos volátiles

Desde un punto de vista industrial, es conveniente evaluar los usos que tiene el producir AGVs en lugar de biogás. Los principales ácidos carboxílicos obtenidos son el ácido propiónico, el butírico, el valérico, el ácido acético y el láctico, aunque estos dos últimos en menor cantidad.

A partir de estos AGVs se puede obtener fácilmente las sales, los carboxilatos. Estas sales tienen bastantes aplicaciones tales como aditivos de piensos o aditivos en la formulación de cosméticos [10]. Además, los ácidos carboxílicos de cadena media se pueden emplear en pinturas, resinas y piensos mientras que los de cadena larga se pueden transformar en biodiesel, lubricantes, etc.

Además, este tipo de ácidos grasos son precursores de los polihidroxicanoatos (PHA) utilizados en la industria de los polímeros.

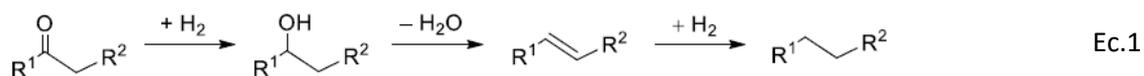
Los PHA se utilizan principalmente en el envasado, para producir films de plástico, artículos desechables, etc. Sin embargo, tienen propiedades muy interesantes que pueden potenciar su uso en otros ámbitos de la industria [11]:

- Se pueden teñir fácilmente, por lo tanto, se podrían aprovechar en la industria de la fotografía.
- Procesados en forma de fibra tendrían un interés potencial en la industria textil.
- Son plásticos biodegradables y biocompatibles, por ello, ofrecen muchas posibilidades en medicina.

El hecho de obtener plásticos a partir de materia prima renovable supone un avance tecnológico muy importante, puesto que hasta ahora la gran mayoría de los plásticos se obtienen a partir del petróleo [11]

En el presente trabajo se pretende valorizar los AGVs mediante su conversión en cetonas por medio de una descarboxilación cetónica. Las cetonas tienen muchas aplicaciones industriales. Principalmente son usadas como disolventes en la industria química orgánica, como pinturas, como precursor de polímeros y en la industria de perfumes, aditivos y fragancias. También se usan como productos intermedios en la industria química porque se pueden sintetizar numerosos compuestos químicos como pueden ser alcoholes, alquenos y alcanos. Por ejemplo, la acetofenona es un intermedio de muchos productos en la industria farmacéutica o en la química agrícola [12]. Algunas cetonas permiten producir lactonas, como la caprolactama, precursor del Nylon-6.

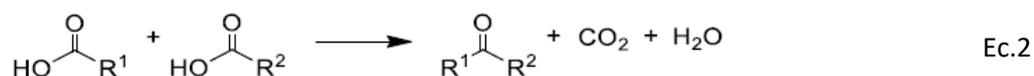
Asimismo, a partir de las cetonas se pueden obtener alcoholes y alcanos mediante la hidredesoxigenación, permitiendo así la obtención de biocombustibles. En presencia de un catalizador la cetona se reduce a un alcohol secundario, que a su vez, se puede deshidratar, es decir, perder una molécula de agua, para sintetizar un alqueno [13].



En el proceso de hidredesoxigenación se elimina completamente el oxígeno, obteniéndose alcanos de cadena larga, los cuales se podrían utilizar como Diesel o queroseno directamente o se podrían isomerizar para usarse como gasolina.

1.5. Reacción de descarboxilación cetónica

La reacción de descarboxilación cetónica o cetonización es un proceso catalítico en el que dos ácidos carboxílicos (con n átomos de carbono) reaccionan para obtener una cetona con un número de átomos de carbono $2n-1$. Es una reacción compatible desde el punto de vista medio ambiental, puesto que no requiere el uso de disolventes y libera una molécula de dióxido de carbono y agua [13].



La reacción tiene lugar a elevadas temperaturas (300-400 °C) y en presencia de catalizadores que suelen ser óxidos metálicos alcalinos y de metales de transición soportados sobre diferentes matrices. Por ejemplo, se han utilizado catalizadores sólidos como CeO_2 , MgO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , etc., para obtener cetonas con rendimientos moderados y altos.

Aunque se han propuesto varios mecanismos en la literatura, se ha encontrado que la reacción transcurre a través de un β -cetoácido intermedio cuya formación se encuentra favorecida cinéticamente cuando este intermedio presenta hidrógenos en la posición alfa [14]. En el mecanismo propuesto por Renz y col. [15] en presencia de ZrO_2 como catalizador (Figura 8) se describe que tras adsorberse las dos moléculas de ácido carboxílico sobre la superficie del catalizador, en una primera etapa, se produce en una de las moléculas la desprotonación del grupo carboxílico y del grupo metilo contiguo formándose un enodiolato (A), mientras que la otra molécula sufre una deshidroxilación (especie B). A continuación, se produce un ataque nucleofílico del grupo metileno de la especie A al grupo carbonilo de la especie deshidroxilada B, obteniéndose el β -cetoácido intermedio (C). Este compuesto se descarboxila dando lugar a un ion enolato (D) que tras posterior protonación se convierte en la cetona correspondiente (figura 8).

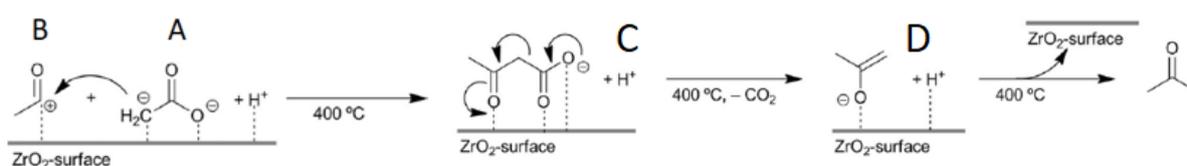


Figura 8. Mecanismo de la reacción de descarboxilación cetónica propuesto por Renz y col. [15]

La reacción de descarboxilación cetónica es una reacción clásica, utilizada durante el siglo pasado por la industria química para la obtención de cetonas de bajo peso molecular, como por ejemplo la acetona, ampliamente utilizada como disolvente e intermedio de reacción. Posteriormente, tras el desarrollo de la industria petroquímica se desarrollaron nuevas rutas sintéticas y más económicas que desplazaron este proceso de cetonización. Así, actualmente la acetona se obtiene como subproducto en la obtención del fenol vía cumeno.

Sin embargo, en las últimas décadas, los investigadores están considerando el proceso de descarboxilación cetónica, de gran interés para desarrollar las nuevas Biorrefinerías Integradas, en donde la materia prima, biomasa lignocelulósica, se transforma en energía, productos químicos y combustibles, con el fin de ir sustituyendo progresivamente en lo posible, a la industria petroquímica.

El interés de la utilización del proceso de descarboxilación cetónica es doble, por una parte, la biomasa contiene una gran cantidad de ácidos carboxílicos. Por ejemplo, en los bioaceites obtenidos de la biomasa lignocelulosa mediante un proceso de pirolisis se encuentran una gran variedad de ácidos carboxílicos como ácido acético, ác. fórmico, ác. butírico, ác. isobutírico, ác. valérico, ác. isovalérico, ác. acrílico, aunque en pequeñas proporciones. También se obtienen ácidos provenientes de las hexosas componentes de la celulosa y hemicelulosa. Así, por ejemplo, el ácido levulínico y fórmico provenientes de la hidrólisis del 5-hidroximetilfurfural se obtienen con elevados rendimientos. De hecho, se comercializa a nivel industrial (proceso Biofine)

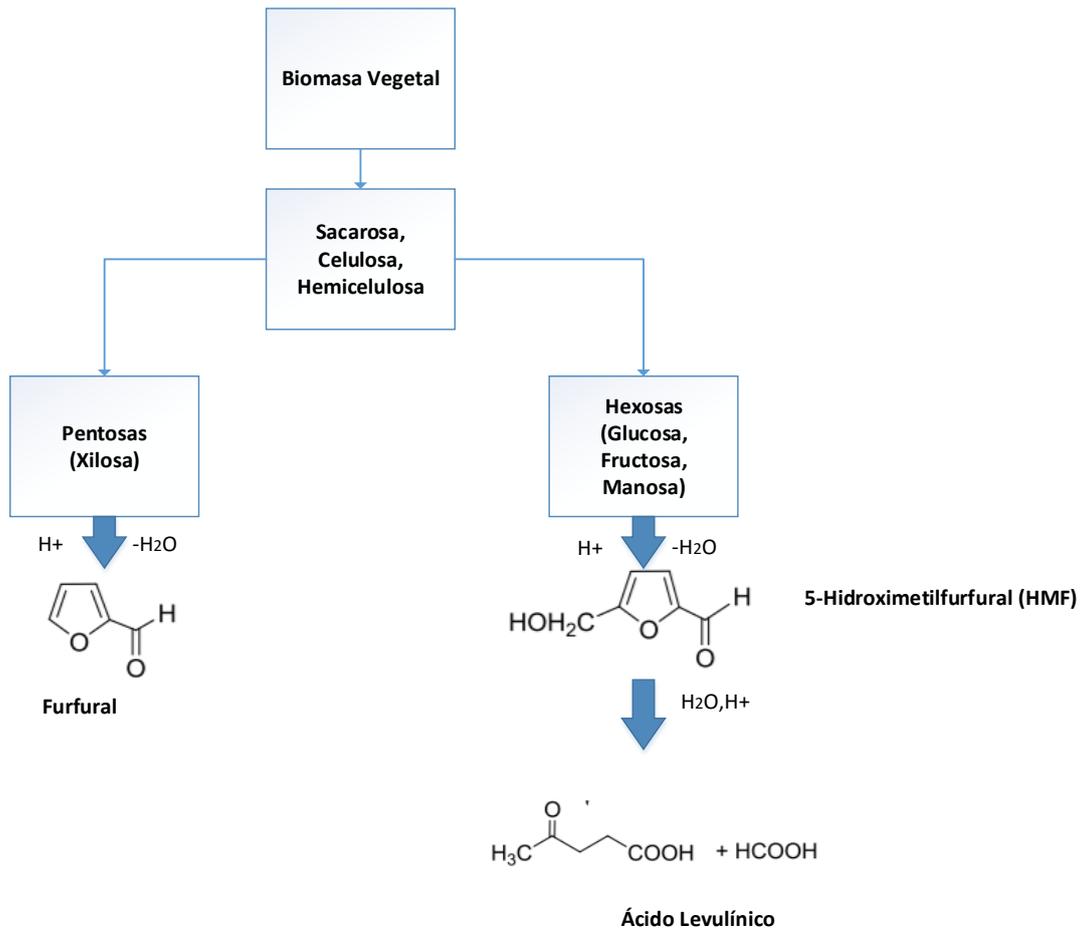


Figura 9. Proceso Biofine para producir ácido levulínico.

Por otra parte, a diferencia de los productos derivados del petróleo, los procedentes de la biomasa (celulosa y hemicelulosa) son compuestos de pequeño tamaño, presentan en su estructura entre cinco y seis átomos de carbono y además muestran un elevado contenido en oxígeno. Por ello, cuando se requieren compuestos químicos de mayor tamaño para la obtención de productos químicos o combustibles, se requieren reacciones de formación de enlaces carbono-carbono [16] (ej. condensaciones aldólica, alquilación, hidroalquilaciones, etc.) seguidas de un proceso de deshidroxigenación con el fin de eliminar parte del contenido en oxígeno. Así por ejemplo cuando se pretende obtener biocombustibles se requiere eliminar por completo la contenido de oxígeno para obtener los hidrocarburos, constituyentes de los combustibles [17].

En este sentido la reacción de descarboxilación cetónica es un proceso que ha despertado un gran interés en la transformación de la biomasa, no solo porque es una reacción de formación de enlaces carbono-carbono, sino que además permite la eliminación de tres átomos de oxígeno que se liberan en forma de dióxido de carbono y agua.

Así, por ejemplo, en la literatura se ha descrito la conversión de ácidos grasos en hidrocarburos en el rango del diésel en un proceso multietapa que incluye la descarboxilación cetónica en presencia de óxido de magnesio, seguida de un proceso de reducción de la cetona a alcohol, deshidratación del alcohol a alquenos y finalmente su hidrogenación para obtener los correspondientes hidrocarburos en presencia de catalizadores heterogéneos con propiedades ácidas y de reducción (figura 10) [13]

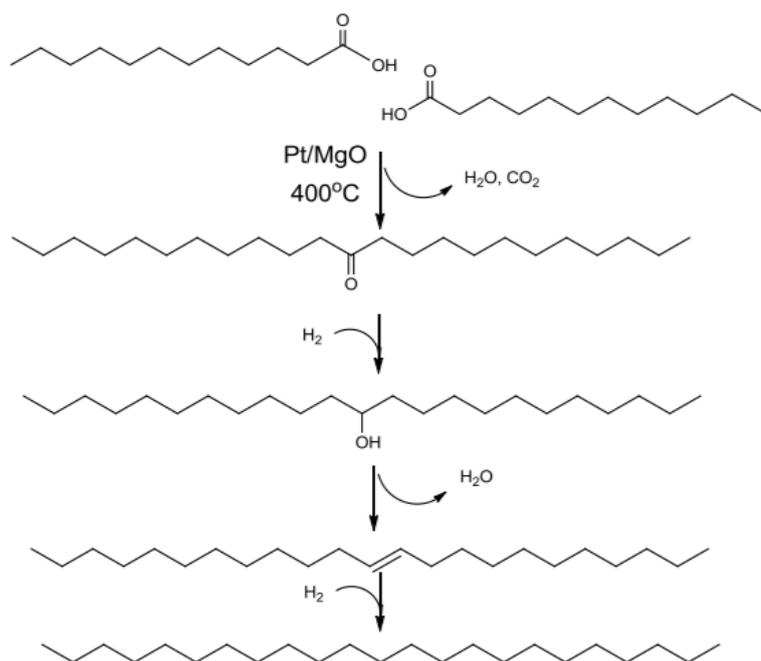


Figura 10. Descarboxilación cetónica y posterior hidrogenación de ácidos grasos para obtener hidrocarburos en el rango del Diesel.

También se ha descrito la obtención de queroseno a partir de ácido levulínico mediante un proceso en cascada que incluye una descarboxilación cetónica en presencia de ZrO₂ seguido de hidrogenación y deshidratación en presencia de un catalizador de platino soportado sobre alúmina con buenos rendimientos [17].

1.6. Catalizadores empleados en la reacción de descarboxilación cetónica.

La catálisis es muy importante en la industria química, gracias a los catalizadores se puede aumentar la velocidad de una reacción química y la selectividad a un producto. Los catalizadores actúan disminuyendo la energía de activación aumentando de esta forma la velocidad de la reacción química.

Se buscan catalizadores que proporcionen una elevada actividad, velocidad, rendimiento y una elevada selectividad hacia un producto determinado, evitando la formación de subproductos no deseados.

Además, es preferible que sean estables y reutilizables, permitiendo así hacer que los procesos sean más viables económicamente.

Existen dos tipos de catalizadores, los catalizadores homogéneos, que se encuentran en la misma fase que los reactivos y los heterogéneos, que se encuentran en una fase distinta a los reactivos.

Desde un punto de vista medioambiental es preferible el uso de catalizadores heterogéneos en vez de homogéneos principalmente porque estos son más fáciles de separar una vez se termina la reacción. Los catalizadores homogéneos, requieren en algunas ocasiones etapas de separación, neutralización y descomposición generando una mayor cantidad de residuos. Por el contrario, los catalizadores heterogéneos son fácilmente recuperables, producen una menor cantidad de residuo y permiten operar en continuo, lo que desde un punto de vista industrial puede ser muy interesante.

Aproximadamente el 95% de los catalizadores heterogéneos empleados en la industria se utilizan en procesos petroquímicos o de refinería.

Existe una gran variedad de catalizadores heterogéneos con propiedades ácidas como las zeolitas. Los óxidos metálicos tales como MgO , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , etc. presentan una estructura basada en cationes metálicos y aniones de oxígeno. Tanto los aniones como los cationes son capaces de actuar como centro activo, posición donde tiene lugar la reacción, mientras que los aniones de oxígeno son capaces de compartir un par de electrones, los cationes metálicos actúan como aceptores de electrones [12].

Estos óxidos metálicos se pueden clasificar como básicos (MgO , CaO , etc.), anfóteros (CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 etc.), neutros ($MgAl_2O_4$, etc.) o ácidos (Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) atendiendo principalmente a su carácter ácido o básico [18].

El óxido de zirconio, ZrO_2 , es actualmente uno de los materiales cerámicos más importante en la industria. El ZrO_2 es polimórfico, presenta tres fases distintas: la cúbica, la tetragonal y la monoclinica. Estas fases serán estables dependiendo de la temperatura de trabajo[19]. Así, a temperatura ambiente la fase monoclinica es la fase más estable, a temperaturas superiores a los 1200 °C se mantiene una fase tetragonal y a partir de 2370°C se presenta una fase cúbica.

En la figura 11 se muestran las diferentes estructuras cristalinas que puede presentar el ZrO_2 .

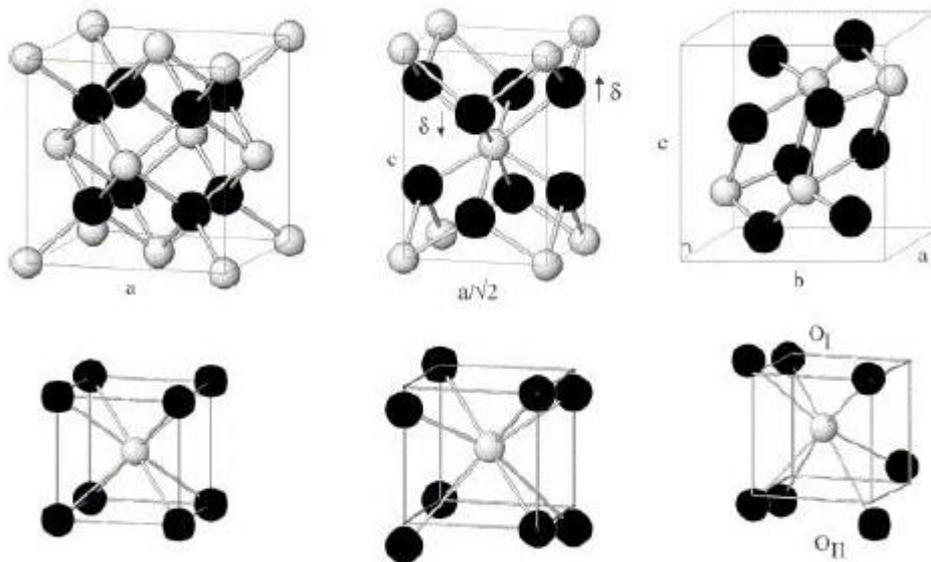


Figura 11. Diferentes estructuras cristalinas del ZrO_2 [19]. A la izquierda se encuentra la fase cúbica, a la derecha la monoclinica y en el centro la tetragonal.

Además, se pueden añadir otros elementos en su estructura como magnesio y/o calcio para modificar sus propiedades. El área superficial del óxido de zirconio oscila entre 70 y 300 m^2 dependiendo principalmente del método de preparación [12].

El óxido de zirconio es uno de los pocos óxidos metálicos que combina propiedades ácidas y básicas o de reducción y de oxidación [20]. Son anfóteros porque los centros activos básicos (asociados al oxígeno) y ácidos de Lewis (asociados al Zr) funcionan de forma independiente o cooperativa, lo que le confiere una propiedad muy interesante a nivel industrial, pues en un mismo reactor con estos catalizadores se podrían realizar diferentes reacciones [21]. Sin embargo, es importante mencionar que el poder ácido y básico de estos catalizadores no es muy alto [21]. Las propiedades de los centros activos dependen de la fase estructural, por ejemplo, una fase monoclinica presenta menos centros de Lewis aunque de mayor fuerza que una fase tetragonal [12].

Este catalizador ha sido utilizado en reacciones de descarboxilación cetónica, deshidrogenación en química fina, hidrogenación de algunos compuestos, deshidratación de alcoholes, para obtener hidrocarburos ramificados como el isobuteno, etc.

2. OBJETIVO

El objetivo general de esta Tesis de Máster es el de diseñar un proceso en continuo para la valorización de los ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de residuos orgánicos (agrícolas, ganaderos, de industrias alimentarias, etc.) mediante su conversión en cetonas a través de un proceso de descarboxilación cetónica.

Para ello, la reacción de descarboxilación cetónica se llevará a cabo en un reactor de lecho fijo en presencia de ZrO_2 como catalizador.

Los objetivos específicos son los siguientes:

En primer lugar, se optimizará la temperatura de la reacción utilizando una mezcla modelo de ácidos carboxílicos de composición semejante a la obtenida en la digestión anaerobia de la biomasa, en un intervalo determinado (350-425 °C).

En segundo lugar, se estudiará el efecto de utilizar muestras de AGVs diluidas con agua en la reacción de cetonzación de AGVs con el fin de trabajar en las condiciones más semejantes a las provenientes del biodigestor. En cada caso se procederá a optimizar las cetonas resultantes mediante diferentes sistemas de condensación.

En tercer lugar, se estudiará la estabilidad del catalizador utilizado (ZrO_2) en la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos a elevada dilución acuosa.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales empleados.

En este apartado se describen los diferentes materiales empleados en la descarboxilación cetónica, los reactivos, el catalizador empleado y las sustancias comerciales necesarias para realizar los calibrados. Todos los productos químicos utilizados han sido suministrados por Sigma-Aldrich y presentan una pureza superior del 99%.

Inicialmente se preparó una mezcla modelo de ácidos carboxílicos, de composición similar a la mezcla real que se obtiene de la digestión anaerobia. En la siguiente tabla se muestra la cantidad y el porcentaje en peso de las sustancias empleadas en la reacción.

Tabla 2. Cantidad y porcentaje en peso de la mezcla modelo

Sustancia	[mg/kg]	Porcentaje en peso [%]
Ácido propionico	2948	81.06
Ácido isobutírico	148	4.07
Ácido butírico	227	6.24
Ácido isovalérico	191	5.26
Ácido valérico	122	3.37

Además, se emplearon otras sustancias:

- Dodecano, como patrón para analizar por cromatografía de gases. Se optó por el dodecano porque su señal en la cromatografía no coincidía con las señales de las cetonas obtenidas.
- 3-pentanona, 3-hexanona, 3-heptanona, 2-octanona y 5-octano se emplearon para realizar los calibrados y calcular los factores de respuesta, puesto que la mezcla obtenida estaba compuesta por cetonas entre 5 y 10 átomos de carbono.

El proceso de descarboxilación cetónica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo. En primer lugar, la alimentación del reactor fue de la mezcla modelo, y posteriormente se utilizaron muestras más diluidas con agua en porcentajes en peso de agua entre un 50% y 99%, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje en peso de agua y de la mezcla modelo utilizadas como alimentación en este estudio.

Alimentación	Porcentaje de agua [%]	Porcentaje de mezcla modelo [%]
Muestra 1	0	100
Muestra 2	50	50
Muestra 3	90	10
Muestra 4	99	1

El catalizador utilizado en los lechos de reacción, el óxido de zirconio (ZrO_2), fue suministrado por ChemPur. Además, se utilizó carburo de silicio (SiC) como relleno del reactor y fue suministrado por Fisher Chemicals.

3.2. Montaje Experimental.

Las reacciones de descarboxilación cetónica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica. El montaje experimental está compuesto por un sistema de alimentación, el reactor con lecho catalítico y un sistema de recolección de los productos de reacción.

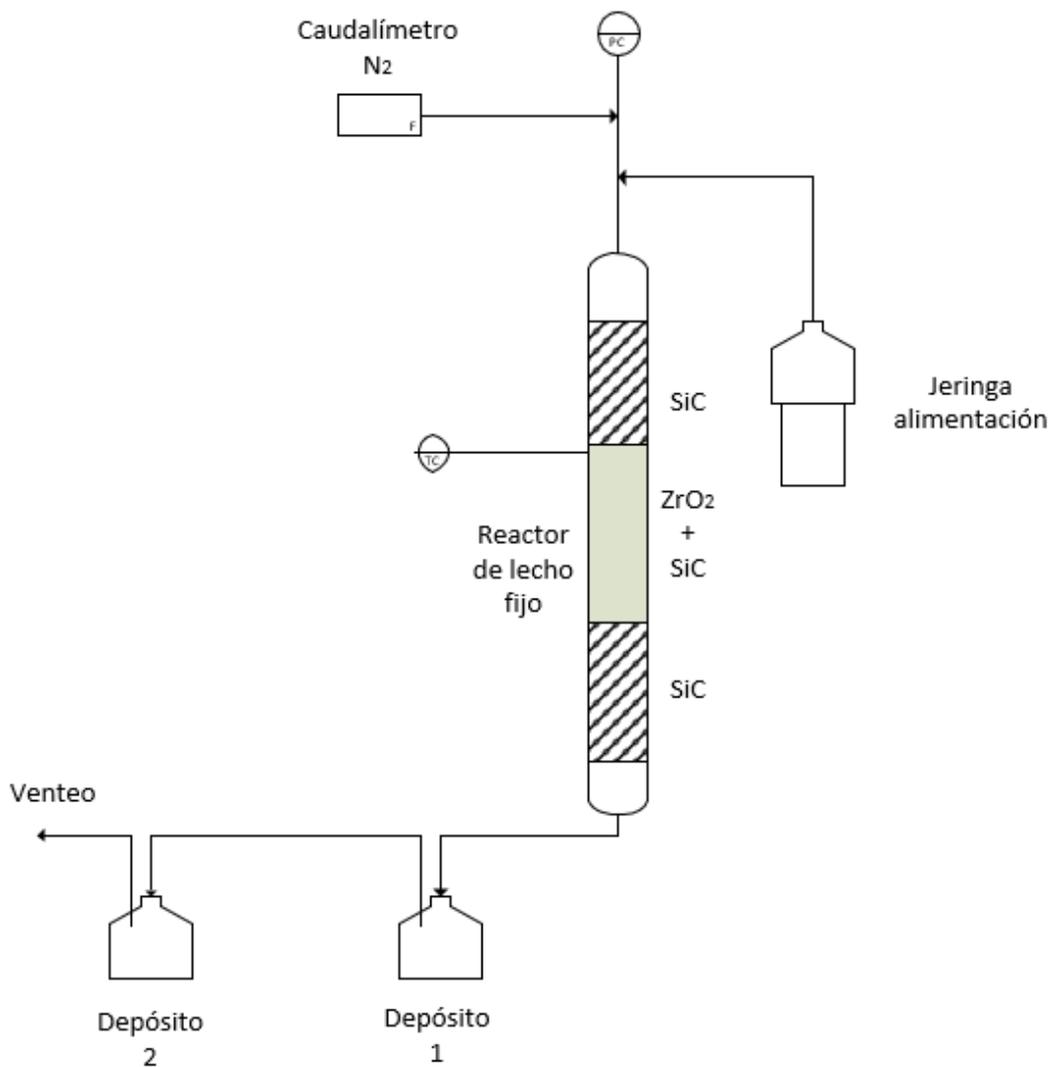


Figura 12. Representación esquemática del montaje experimental compuesto por el sistema de alimentación, lecho catalítico y sistema de condensación.

Las muestras de ácidos carboxílicos se introdujeron mediante una jeringa de 50 mL de capacidad y de una perfusora, que permitía controlar el caudal con el que se introduce la muestra en el reactor. Por otro lado, se introdujo un gas de arrastre, normalmente nitrógeno, proveniente de una línea de baja presión (5-7 bar), cuyo caudal se controlaba mediante un flujómetro másico. Este gas portador se utiliza para arrastrar y diluir la mezcla de reactivos.

El reactor de lecho fijo con flujo pistón estaba compuesto por un tubo de acero inoxidable 316L. El alimento se introducía por la parte superior, atravesaba el lecho catalítico, donde tenía lugar la reacción, y salía por la parte inferior, donde se recogían los productos de la reacción. El lecho catalítico estaba compuesto por una capa superior de carburo de silicio SiC (4 cm), un lecho catalítico de ZrO₂ (2.5 g) mezclado con SiC y una capa inferior de SiC (4 cm).

El reactor se calefactó mediante una manta calefactora que permitió que la temperatura de reacción elegida se mantuviera constante a lo largo del reactor. Además, esta manta estaba recubierta por otra de fibra de vidrio que mejoraba la transferencia de calor evitando las pérdidas al exterior. La temperatura se controlaba por un termopar y un controlador situados en la pared externa del reactor y centrados en el lecho catalítico.

Para recoger los vapores a la salida del reactor esta estaba conectada a un depósito de acero inoxidable refrigerado, donde se recogían los productos. Este depósito estaba refrigerado con una mezcla de agua con hielo conectado a un segundo depósito de vidrio refrigerado con una mezcla de hielo seco y acetona. Después de cada experimento se desmontaron estos depósitos y la mezcla de los productos disueltos en agua, se separaron mediante una extracción líquido-líquido, para el posterior análisis de la muestra orgánica por cromatografía gaseosa, lo que permitió cuantificar los productos de la reacción.

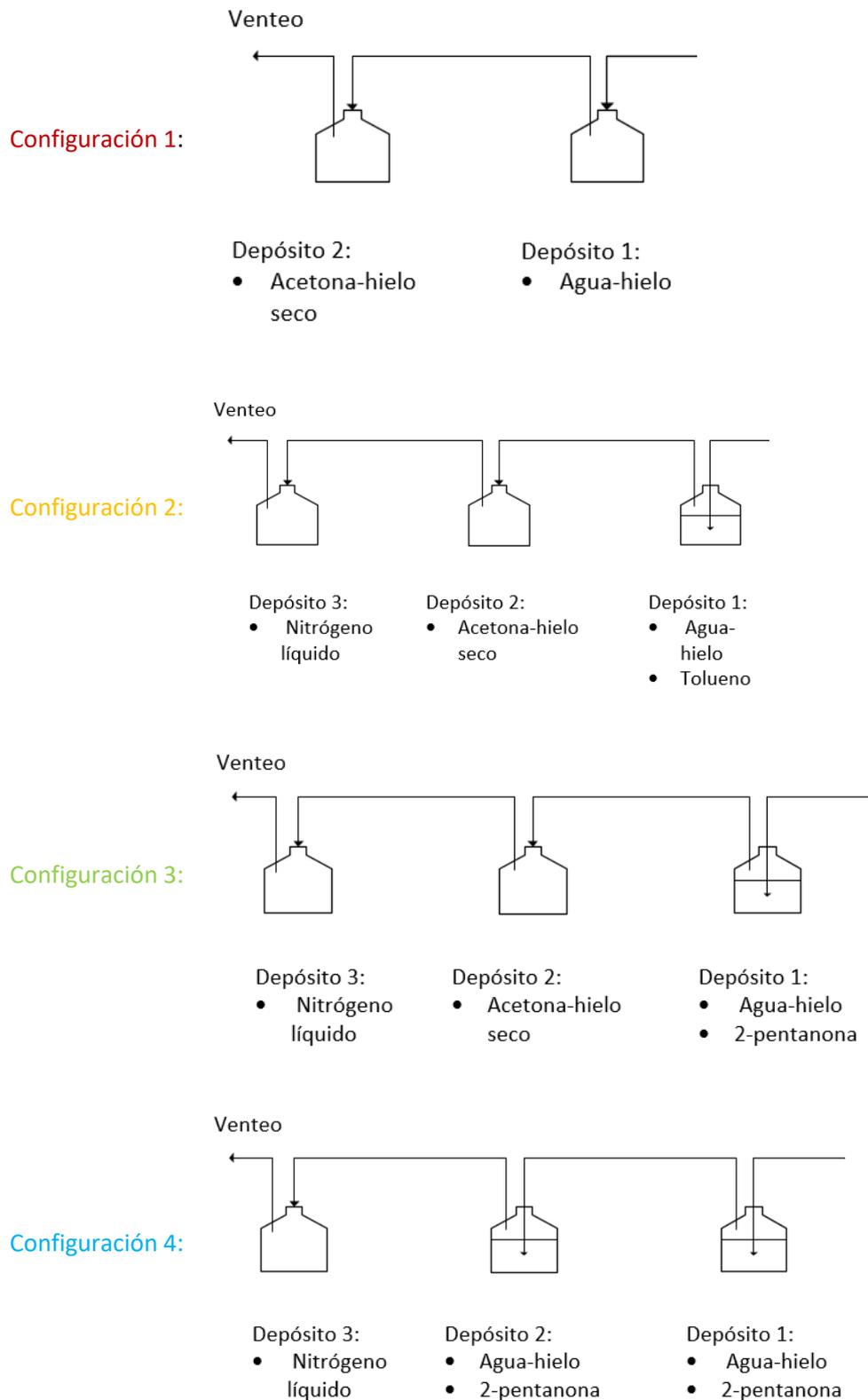
Para alimentaciones de muestras con un porcentaje en peso de agua igual o superior al 90%, se optó por realizar ligeras modificaciones en el montaje experimental. Concretamente en la recogida de productos puesto que se observó que en los balances de materia las cetonas que se formaban no condensaban adecuadamente. Por ello se introdujo un tercer depósito refrigerado con nitrógeno líquido. Además, se llenó el primer depósito con tolueno, así al burbujear las cetonas formadas en tolueno podían disolverse y se evitaba que se escaparan en forma de gas. A partir de ahora este montaje se conocerá como configuración 2. Evidentemente, para obtener la mezcla de cetonas pura, será necesario una etapa posterior para separar el tolueno. Por lo tanto, se modificó ligeramente el proceso mediante una tercera configuración, que consistía en recoger las cetonas a la salida del reactor con 2-pentanona, en lugar de tolueno, puesto que las cetonas obtenidas se disolvían bien en la 2-pentanona y además no es necesaria una etapa adicional de destilación del tolueno. La fase orgánica, compuesta por cetonas se analizaba por cromatografía de gases.

Desde un punto de vista industrial este proceso aún se podía optimizar mejorando los balances energéticos. Por ello, se pensó una alternativa que permitiera mantener altos rendimientos de cetonas y disminuir los costes debidos a la refrigeración. Por ello se estudió el efecto de una cuarta configuración.

En este caso el depósito 2 ya no se refrigeraba con hielo seco, sino que como en el depósito 1, se refrigeraba con agua-hielo y se burbujearan los productos de reacción en 2-pentanona para condensar y disolver las cetonas (configuración 4). Con este nuevo montaje, se consiguió mantener los rendimientos de cetonas disminuyendo los costes producidos en la fase de refrigeración.

En la Tabla 4, aparece un breve resumen de las configuraciones utilizadas para el enfriamiento, en el que se detalla tanto el método de refrigeración de cada depósito como el contenido de estos. Conforme disminuía la concentración de ácidos carboxílicos en el alimento, más difícil era la recuperación de las cetonas. Por ello, el punto clave de este proceso era optimizar el procedimiento, primero se intentó mantener rendimientos elevados enfriando cada vez más para mejorar la condensación y así el rendimiento de cetonas. En segundo lugar, se intentó optimizar desde un punto de vista económico manteniendo siempre el mismo rendimiento. En la tabla 4, se puede observar la cronología de los experimentos comentada anteriormente.

Tabla 4. Tabla resumen de las diferentes configuraciones empleadas para condensar y recuperar las cetonas.



3.3. Técnicas de caracterización

Para poder seguir la reacción química de descarboxilación cetónica se emplearon varias técnicas de caracterización, principalmente, se utilizó un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas. Es importante el uso de estas técnicas para estudiar el transcurso de la reacción química y poder calcular los rendimientos, las conversiones y la selectividad. Además, para conocer la estructura del catalizador se empleó la difracción de rayos X.

3.3.1. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases ha sido la técnica más empleada en este TFM para analizar tanto los productos obtenidos como los reactivos. En este tipo de Cromatógrafos la fase móvil es un gas inerte, nitrógeno, capaz de transportar compuestos químicos a través de la columna. Cuando la muestra a analizar es líquida, antes de llegar a la columna se introduce en una cámara de vaporización, donde esta se volatiliza. El interior de la columna está formado por una fase estacionaria capaz de interaccionar con los analitos mediante un proceso de adsorción. Este proceso permite que se separen los diferentes compuestos en función de su afinidad con la fase estacionaria, por eso aparecen los productos a diferentes tiempos de retención y son característicos para cada uno de ellos. La columna capilar se encuentra en el interior de un horno para así poder controlar y modificar la temperatura según los requerimientos de la reacción. Para cuantificar los diferentes compuestos, una vez separados, pasan a través de un detector que convierte las señales en señales medibles y cuantificables. Estas señales se podían observar en un diagrama con diferentes picos, donde cada pico correspondía a un compuesto. En la figura 13, se observa un diagrama de bloques simplificado de un cromatógrafo de gases.

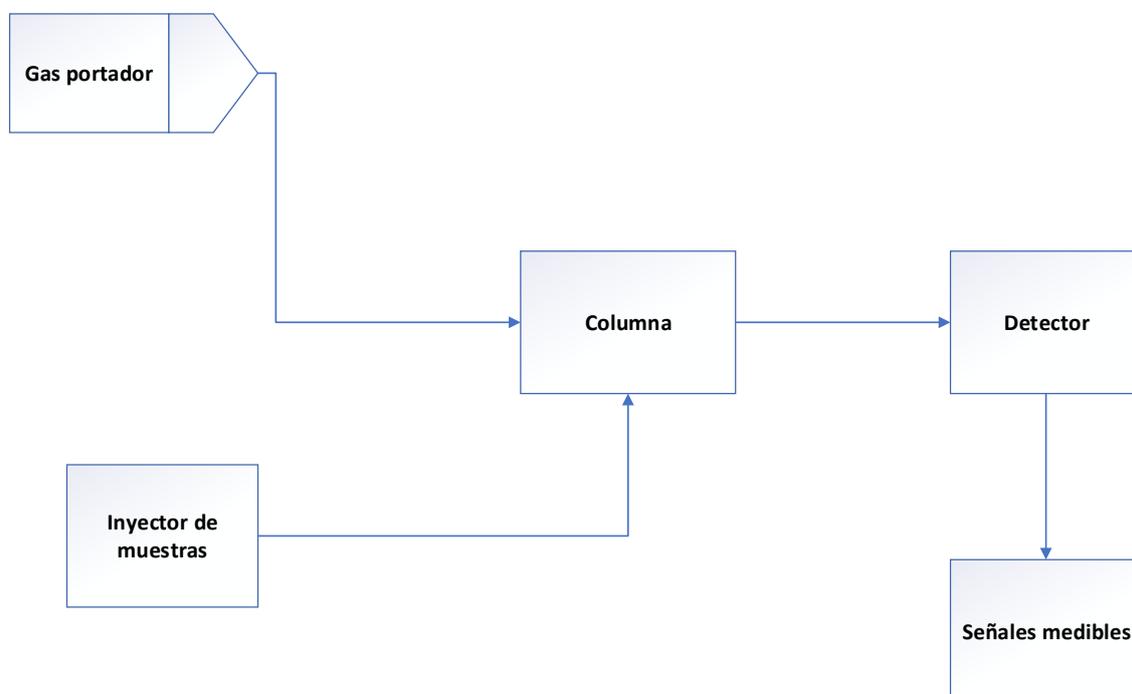


Figura 13. Diagrama de bloques de un cromatógrafo de gases [22].

El cromatógrafo utilizado es un Agilent 7890A, compuesto por:

- Inyección automatizada
- Columna capilar (HP-5)
- Detector de ionización de llama (FID).

Para analizar la muestra, primero se introducía una cantidad conocida del producto o del reactivo que se quería analizar. En segundo lugar, se añadía una cantidad conocida de patrón que no interaccionaba con la muestra ni se solapaba su señal. Finalmente, se disolvía la mezcla en un disolvente, normalmente isopropanol o tolueno.

Con esta técnica se podía calcular las diferentes concentraciones de las mezclas a la entrada y a la salida lo que permitía además calcular los rendimientos. Sin embargo, para identificar cada uno de los compuestos o picos fue necesario el uso de la espectrometría de masas.

En la siguiente imagen, se muestra un ejemplo de uno de los cromatogramas obtenido a lo largo de los diferentes experimentos.

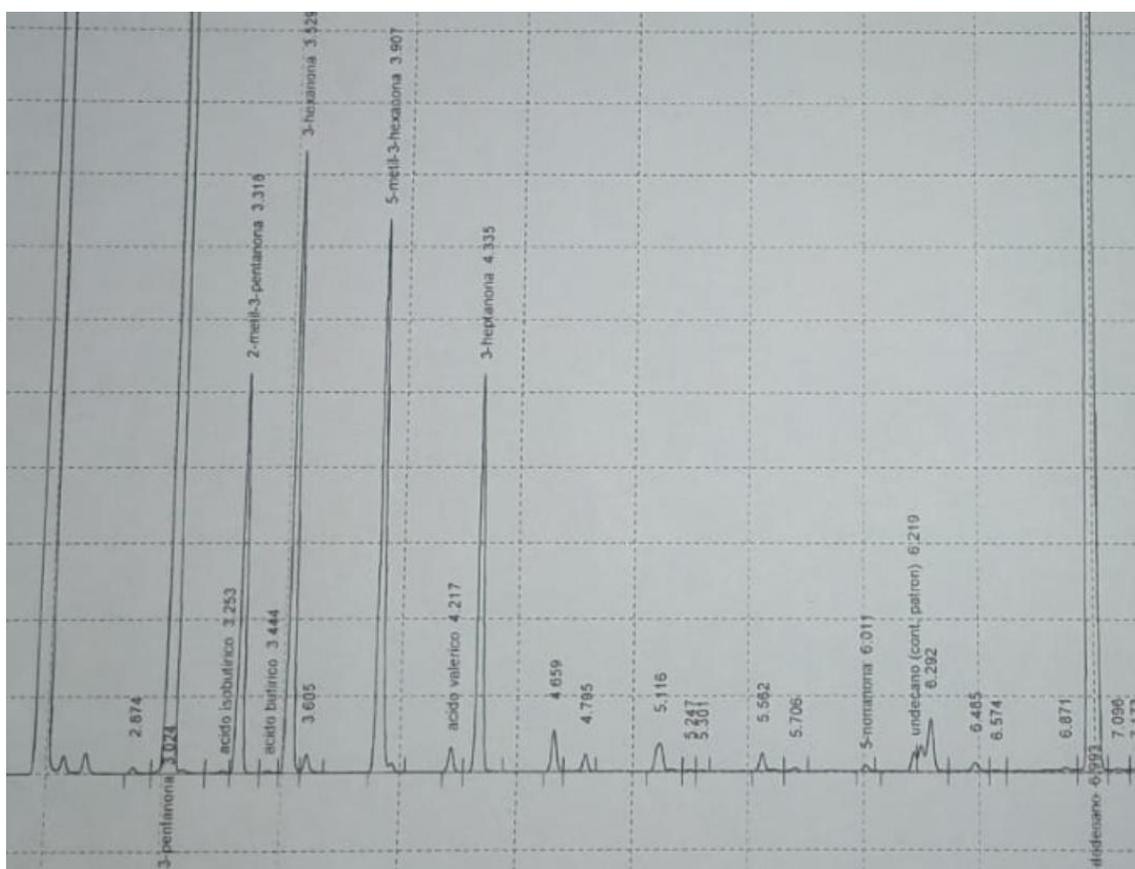


Figura 14. Cromatograma de los productos de la reacción a partir de la muestra modelo.

3.3.2. Espectrometría de masas.

La espectroscopia de masas (MS) consiste en el bombardeo electrónico de una molécula, que da lugar a su fragmentación, midiéndose después la masa y/o la carga de tales fragmentos. Por el medio de esta técnica se puede determinar el peso molecular de la molécula y determinar según la fragmentación de que compuesto se trata.

Para ello, primero se debe introducir la muestra en el sistema de inyección, posteriormente se ioniza la muestra en un ionizador, una vez realizado este bombardeo se realiza un proceso de separación y análisis de los iones de acuerdo con su masa y a su carga, para finalmente mediante un detector se pueden medir y cuantificar los iones. En la figura 15, se puede observar un diagrama de bloques del espectrómetro de masa.

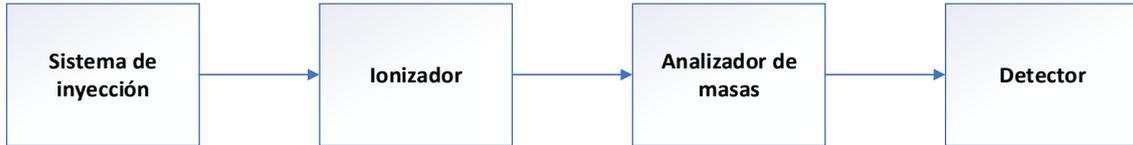


Figura 15. Diagrama de bloques del espectrómetro de masas.

En muchos casos, el sistema de inyección es directo, pero en el estudio se ha utilizado un sistema que consiste en la introducción de la muestra y su separación por cromatografía gaseosa. Ambos métodos permiten identificar, caracterizar y cuantificar los productos de reacción.

En la siguiente figura, se muestra un ejemplo de una espectrometría de masas de la 3-pentanona.

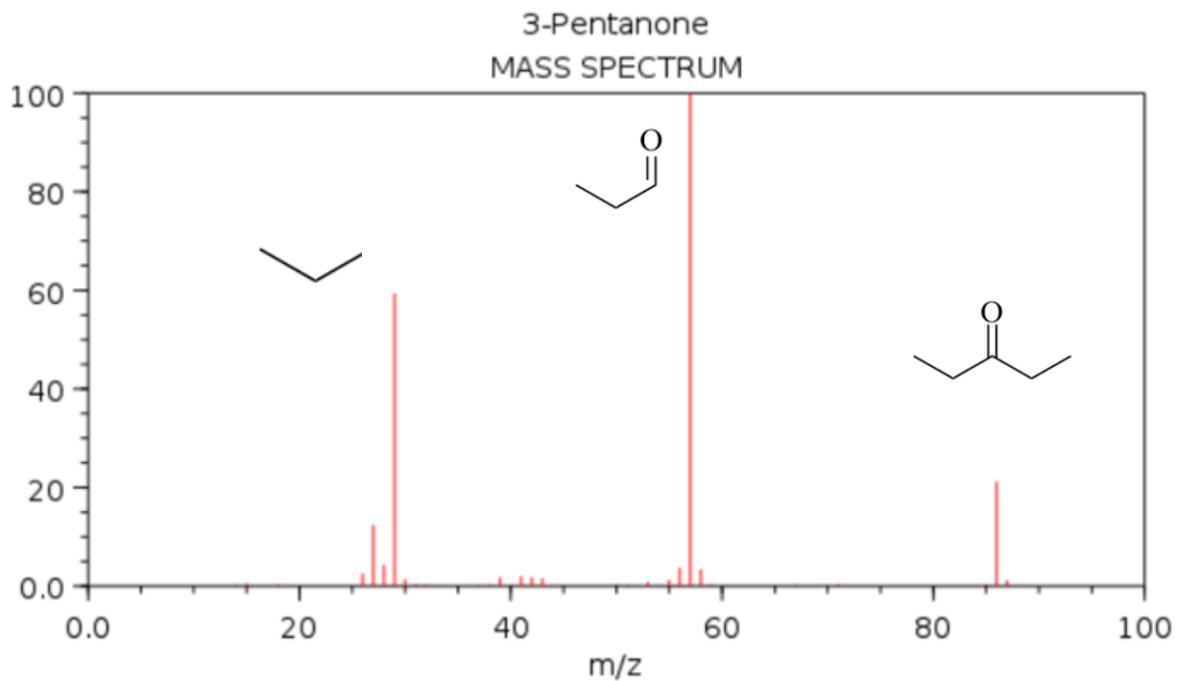


Figura 16. Espectrómetro de masas de la 3-pentanona

4. CÁLCULOS

Gracias a las técnicas de caracterización se pueden obtener una serie de resultados. Sin embargo, estos resultados son difíciles de interpretar directamente por ello son necesarios ciertos cálculos que permitan seguir la reacción.

4.1. Cálculo de la conversión, rendimiento y balances de masa.

En primer lugar, es importante decir que los ácidos carboxílicos y las cetonas se han agrupado según el número de carbonos, por ejemplo, el ácido isobutírico y el ácido butírico se han agrupado en los ácidos C4.

La conversión (X) se refiere al reactivo limitante, en este caso se ha calculado de manera global y para cada uno de los ácidos como se indica en la ecuación 3.

$$X(\% \text{molar}) = \frac{n_{ac,0} - n_{ac,f}}{n_{ac,0}} \cdot 100 \quad \text{Ec.3}$$

Siendo:

- $n_{ac,0}$: moles iniciales de ácido
- $n_{ac,f}$: moles finales de ácido

Para calcular el rendimiento global y de cada una de las cetonas, se ha utilizado la siguiente ecuación, en la cual se divide los moles de cetona producidos por el sumatorio de los moles de los ácidos carboxílicos presentes en la alimentación.

$$R(\% \text{molar}) = \frac{n_{cet}}{(\sum n_{ac,i})/2} \cdot 100 \quad \text{Ec.4}$$

Siendo:

- n_{cet} : moles de cada una de las cetonas producidas en la reacción
- $n_{ac,i}$: moles de los ácidos carboxílicos alimentados.
- El 2 hace referencia a la estequiometría de la reacción

Los balances de masa se han calculado de dos formas según la alimentación, debido principalmente a la dificultad de separar y cuantificar el agua en las mezclas muy diluidas.

Para reacciones en las que la alimentación tenía entre 0 y 50% de agua en peso se ha calculado el balance de masa referido a la fase orgánica.

$$BM_{fase_org}(\% \text{peso}) = \frac{\text{masa}_{fase_org}}{\text{masa}_{alimento}} \cdot 100 \quad \text{Ec.5}$$

Para reacciones en las que la alimentación tenía un 90% o más de agua se ha calculado el balance de masa referido a la fase orgánica y al agua.

$$BM(\% \text{peso}) = \frac{(\text{masa}_{fase_org} + \text{masa}_{agua})}{\text{masa}_{alimento}} \cdot 100 \quad \text{Ec.6}$$

4.2. Rendimiento teórico.

Como se ha visto anteriormente, la reacción de descarboxilación cetónica libera cetonas, dióxido de carbono y agua. Por lo tanto, para poder calcular los rendimientos y los balances de masa sin tener en cuenta la molécula de dióxido de carbono es necesario calcular el rendimiento teórico.

Para calcular el rendimiento teórico, es necesario calcular los moles iniciales de cada uno de los ácidos carboxílicos. Para ello, se divide la masa por el peso molecular.

$$n_i = \frac{m_i}{PM_i} \quad \text{Ec.7}$$

A partir de este cálculo se puede obtener de forma teórica los moles que se formarán de cada una de las cetonas, de la siguiente forma.

$$n_{\text{Cet,C5}} = \frac{n_{\text{ac,C3}} - n_{\text{ac,C4}} - n_{\text{ac,C5}}}{2} \quad \text{Ec.8}$$

$$n_{\text{Cet,C6}} = n_{\text{ac,C4}} \quad \text{Ec.9}$$

$$n_{\text{Cet,C7}} = n_{\text{ac,C5}} \quad \text{Ec.10}$$

Una vez obtenidas las moles de cetona y a partir del peso molecular se puede obtener la masa total teórica al final de la reacción.

$$m_{\text{teo}} = \sum n_{\text{Cet},i} \cdot PM_{\text{cet},i} \quad \text{Ec.11}$$

Para calcular el balance de masa teórica se ha supuesto una masa de alimento de 100 gramos, siendo el cálculo del balance de masa teórica, para reacciones en las que la alimentación tenía entre 0 y 50% de agua en peso, el siguiente.

$$BM_{\text{teo}}(\% \text{peso}) = \frac{\text{masa}_{\text{fase_org}}}{\text{masa}_{\text{alimento}}} \cdot 100 \quad \text{Ec.12}$$

Para reacciones en las que la alimentación tenía un 90% o más de agua se ha calculado el balance de masa teórica referido a la fase orgánica y al agua.

$$BM_{\text{teo}}(\% \text{peso}) = \frac{(\text{masa}_{\text{fase_org}} + \text{masa}_{\text{agua}})}{\text{masa}_{\text{alimento}}} \cdot 100 \quad \text{Ec.13}$$

4.3. Factor de respuesta.

La señal del GC es proporcional a la masa de sustancia que se detecta, se muestra como una señal con un área determinada. Esta se puede relacionar con la masa y el número de moles de la siguiente forma:

$$A_i = FR_{m,i} \cdot m_i \quad \text{Ec.14}$$

$$A_i = FR_{m,i} \cdot PM_i \cdot n_i \quad \text{Ec.15}$$

$$A_i = FR_{n,i} \cdot n_i \quad \text{Ec.16}$$

Siendo:

- A_i : área de la señal del GC de la especie i
- m_i : masa de i
- n_i : número de moles de i
- $FR_{m,i}$: Factor de respuesta en masa de i
- $FR_{n,i}$: Factor de respuesta en moles de i

Utilizando un patrón estas ecuaciones quedan de la forma:

$$\frac{A_i}{A_p} = FR_i \frac{n_i}{n_p} \quad \text{Ec.17}$$

Para calcular los moles de los productos obtenidos, se conoce el factor de respuesta, la cantidad de patrón y la relación de áreas dada por el GC, por lo tanto, se puede calcular fácilmente el número de moles obtenido.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Descarboxilación cetónica de una mezcla modelo de ácidos carboxílicos.

El objetivo principal de este trabajo es, por una parte, valorizar los ácidos carboxílicos formados durante las etapas previas de la formación de biogás. Para ello, se selecciona como reacción modelo la reacción de descarboxilación cetónica, que consiste en la formación de cetonas, dióxido de carbono y agua, mediante el acoplamiento de dos moléculas de ácidos carboxílicos.

Para llevar a cabo la reacción se preparó una muestra modelo que contenía una mezcla de ácidos carboxílicos similar a la mezcla obtenida del digestor. La muestra modelo estaba formada por ácido propanoico (81.06% en peso), ácido isobutírico (4.07% en peso), ácido butírico (6.24% en peso), ácido isovalérico (5.26% en peso) y ácido valérico (3.37% en peso).

La reacción de descarboxilación cetónica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en las condiciones siguientes:

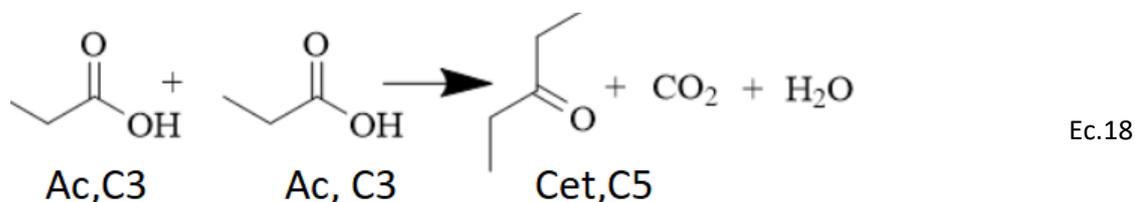
- Caudal de Nitrógeno: 100 mL/min
- Caudal de alimento: 0.143 mL/min
- Masa de catalizador (ZrO₂): 2.5 g

Con el fin de que el proceso sea eficiente y aplicable a escala industrial en este estudio se han variado las temperaturas de operación (entre 350 y 425 °C), la concentración de la muestra modelo y el sistema de recolección de los productos obtenidos. El catalizador empleado durante este trabajo ha sido el ZrO₂, puesto que ha sido previamente utilizado con éxito en esta reacción.

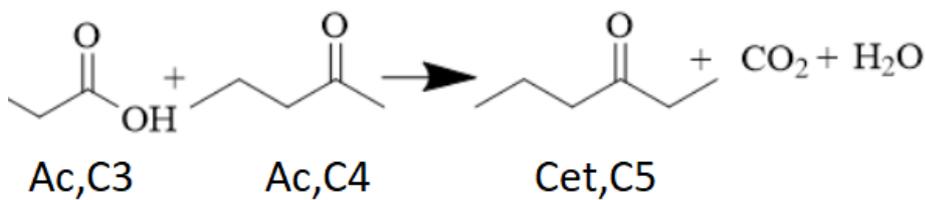
Como es de esperar cuando se lleva a cabo la reacción de descarboxilación de esta mezcla modelo se obtiene una mezcla compleja de cetonas compuesta principalmente por cetonas que contienen entre 5 y 9 átomos de carbono en su estructura. Los productos obtenidos en estas condiciones de operación son los siguientes:

- Cetona C5: 3-pentanona.
- Cetonas C6: 2-metil-3-pentanona y 3-hexanona.
- Cetonas C7: 5-metil-3-hexanona y 3-heptanona.
- También se detectaron cetonas con un mayor número de carbonos, aunque en muy pequeñas proporciones y difíciles de identificar.

Por ejemplo, cuando reaccionan dos moléculas de ácido propanoico se forma 3-pentanona, agua y dióxido de carbono. Este es el caso más sencillo puesto que se trata de una cetona simétrica.



Mientras que, si se acoplan el ácido propanoico y el ácido butírico, se puede formar una cetona de seis carbonos de la siguiente forma.



Ec.19

5.2. Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura es un parámetro de gran interés en la reacción de descarboxilación cetónica, para ello se realizaron cuatro experimentos a cuatro temperaturas diferentes 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C. Se ha descrito en la literatura que la reacción de descarboxilación cetónica, cuando se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo y con óxido de zirconio como catalizador, se obtienen muy buenos resultados cuando la temperatura oscila entre 350 °C y 450 °C.

Para el estudio de la influencia de la temperatura en la reacción de descarboxilación cetónica, se decidió alimentar al reactor de lecho fijo con una corriente compuesta en su totalidad por la muestra modelo, es decir, con un 100% de ácidos carboxílicos. Utilizando una velocidad espacial másica horaria (WHSV) de 3.374 h⁻¹ definida como:

$$\text{WHSV} = \frac{\text{caudal másico de los reactivos (g/h)}}{\text{masa de catalizador utilizada}} \cdot 100 \quad \text{Ec.20}$$

En todos los experimentos se mantuvo el mismo caudal volumétrico de reactivo y la misma masa de catalizador.

Esta serie de experimentos se realizó con el fin de encontrar una temperatura adecuada en la cual se convirtieran el mayor porcentaje posible de los ácidos carboxílicos en las cetonas deseadas.

Teniendo en cuenta las elevadas temperaturas de la reacción, con el fin de recoger la mayor parte de las cetonas se diseñó un primer sistema de recolección compuesto por dos depósitos, ambos refrigerados con agua con hielo. Este sistema de recolección se emplea únicamente en esta serie de experimentos puesto que como se ve en la tabla 5, los balances de masa mostraban valores inferiores al valor esperado (entorno a un 95%), la relación entre el balance de masa y el balance de masa teórico era menor del 90%.

Como se indica en la tabla 5, se llevan a cabo 4 experimentos a diferentes temperaturas. En todos los casos se alimentó un caudal de 0.143 mL/min durante 33.5 min.

Tabla 5. Datos experimentales alimentando un 100% de ácidos carboxílicos a diferentes temperaturas y refrigerando los dos depósitos con hielo.

	T [°C]	Masa agua [g]	Masa fase orgánica [g]	BM (fase orgánica) [% peso]	BM _{teórico} [%peso]	BM/ BM _{teórico} [%]
Exp1.1	350	0.155	3.20	67.9	59.8	113.6
Exp1.2	375	1.25	2.49	52.9	59.8	88.4
Exp1.3	400	0.436	2.50	53.28	59.8	89.07
Exp1.4	425	0.371	2.37	50.4	59.8	84.2

En el Experimento 1.1, a 350 °C se puede observar que la relación entre el balance de la fase orgánica y el balance de masa, a partir de ahora llamado BM global, era superior al 100%. Esto se debe principalmente a que la conversión es menor del 100%, por tanto, en la fase orgánica analizada por cromatografía la corriente aún contenía una elevada cantidad de AGVs de la mezcla modelo. Cuando la reacción se lleva a cabo a 375 °C, se observa un balance global de 88.4%, este valor indica que más de un 10% de la materia orgánica no se ha recuperado, por lo que, como se comentará a lo largo del trabajo, se ha ido modificando el sistema de recolección. A 400 °C se observa un valor de 89.07, muy similar al anterior, por lo que parece que en este rango de temperaturas la reacción tiene lugar con los mismos resultados. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 425 °C, se observa un ligero descenso del BM global concretamente a un valor de 84.2%

En la siguiente figura se ha representado la conversión (X) de los ácidos carboxílicos involucrados en la reacción y el rendimiento global a las cetonas (R).

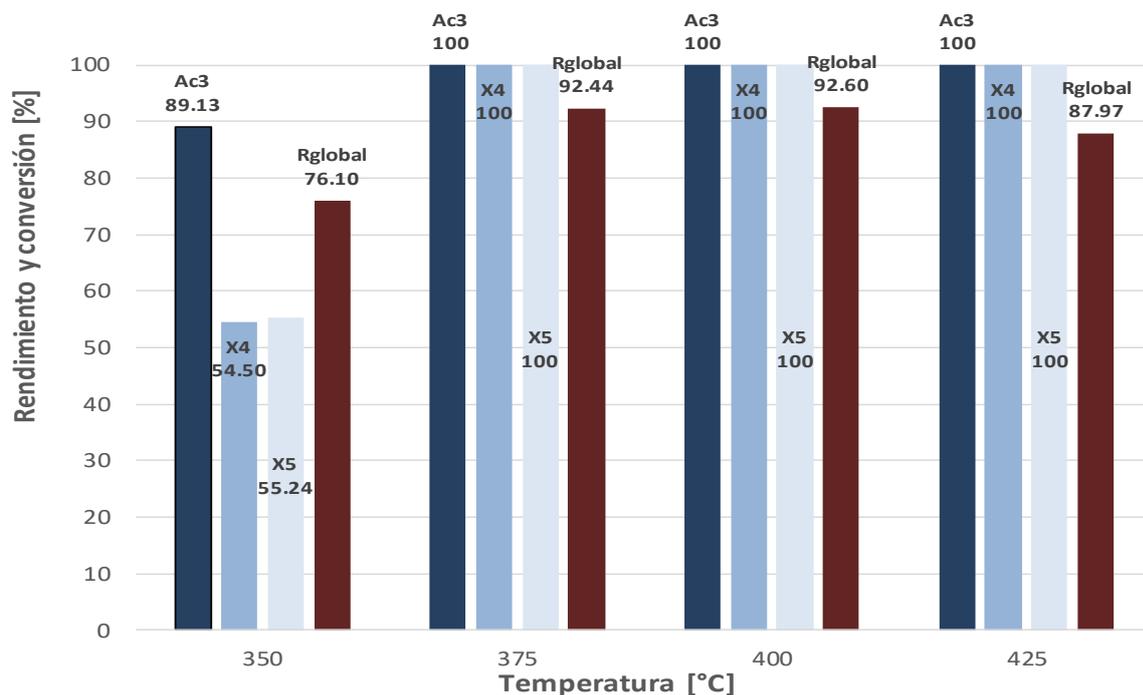


Figura 17. Conversión (X) y rendimiento global (R) en función de la temperatura (350 °C a 425 °C). Alimentando una mezcla modelo de AGVs con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 33.5 min y con una WSHV=3.374h⁻¹.

Como se ha comentado anteriormente, no se observa conversión completa hasta superar los 375 °C. Por lo tanto, a 350 °C la conversión es inferior al 100% y se detectan productos, apareciendo así un rendimiento global de 76%

Como se puede apreciar en el gráfico, aparecen rendimientos mayores, alrededor del 92% cuando se opera a las temperaturas de 375 y 400 °C. Como ya se ha observado en los balances de masa (tabla 5), esta reacción opera de forma adecuada en este rango de temperaturas, sin embargo, al aumentar a 425 °C se observa que el rendimiento disminuye ligeramente a valores entorno a un 87%.

En la figura 18, se han representado los rendimientos a cada de una de las cetonas formadas en esta reacción de cetonización.

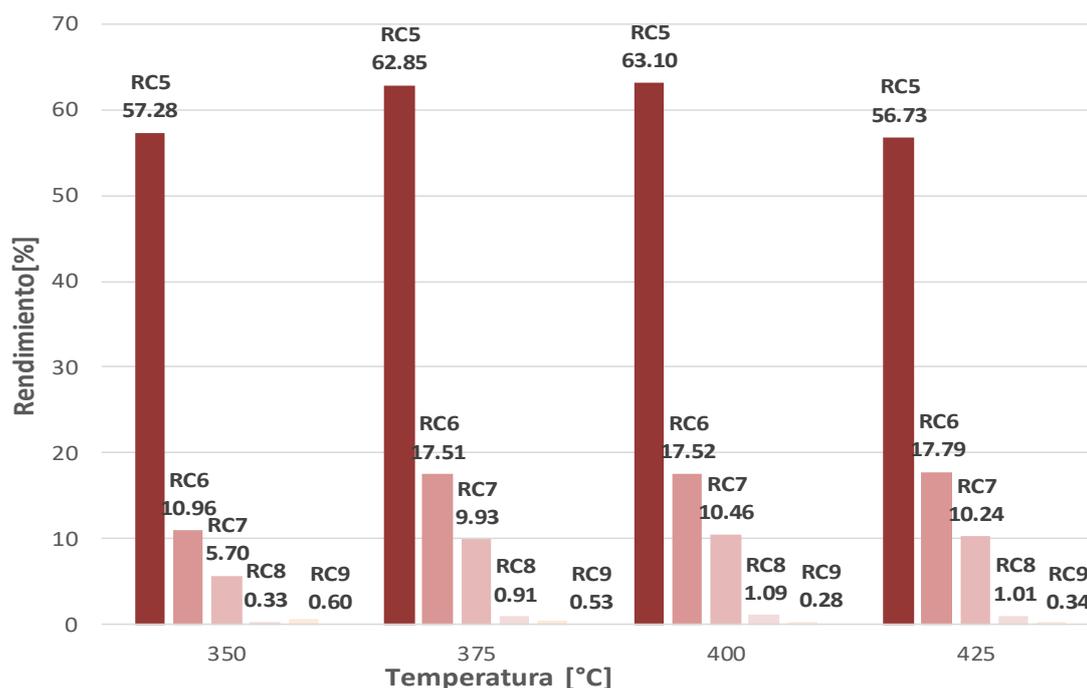


Figura 18. Rendimiento de cada una de las cetonas en función de la temperatura (350 °C a 425 °C). Alimentando una mezcla modelo de AGVs con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 33.5 min y con una WSHV=3.374h⁻¹.

En la figura 18 se puede observar de manera general que, a 375 °C y a 400 °C, la reacción de descarboxilación presenta los mejores rendimientos a las cetonas de 5 átomos de carbono observándose rendimientos del 63% a 375 y 400 °C mientras que a mayores temperaturas (425 °C) disminuyen al 57%. Para cetonas de 6 carbonos se aprecian rendimientos del 11% para una temperatura de 350 °C y alrededor de 18% en el intervalo 375-425 °C. Con respecto a las cetonas de mayor número de carbonos se observa la misma tendencia, es decir, mejores resultados para temperaturas entre 375 y 400 °C, sin embargo, estos valores son inferiores al 1% por tanto son difíciles de analizar.

Para reacciones donde la conversión es completa se deberían obtener rendimientos superiores al 95%. Como se refrigeraron los dos depósitos con una mezcla de agua con hielo, es probable que parte de las cetonas que se forman no hayan condensado y no hayan sido recogidas en el sistema de recolección. Este primer ensayo demuestra que es fundamental condensar bien las cetonas después de la reacción. Por ello, una temperatura de 0 °C, conseguida con una mezcla agua-hielo, no es suficiente para optimizar los rendimientos. A partir de ahora, se trabajó manteniendo una temperatura del lecho fijo constante de 400 °C.

En la serie de experimentos anterior se determinó que una gran parte de las cetonas no condensaba bien, por lo que se decidió modificar el diseño del montaje. Para ello, se realizó una segunda serie de doce experimentos donde los productos de salida del reactor se enfriaban en un primer depósito con una mezcla agua-hielo acoplado a un segundo depósito con una mezcla con acetona y hielo seco (CO₂

sólido). Esta configuración, expuesta en el procedimiento experimental se va a denominar configuración 1. En la figura 19 se observa un esquema de esta configuración.

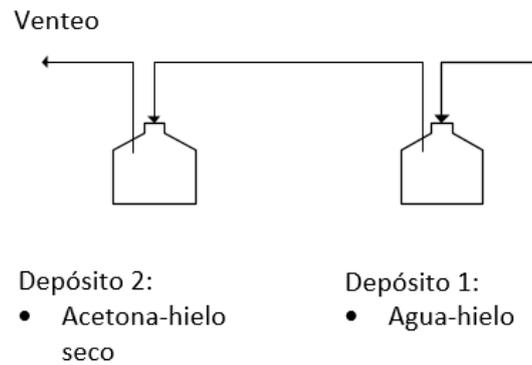


Figura 19. Configuración 1, donde los productos de la reacción se enfrían en el depósito 1 con una mezcla agua-hielo y el depósito 2 con una mezcla hielo seco-acetona.

El hielo seco, dióxido de carbono sólido, es capaz de alcanzar temperaturas de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, evitando así que se evaporen las cetonas que salen del depósito 1.

Antes de la segunda serie de experimentos se calcinó durante 1 h 30 min a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ el catalizador en el reactor de lecho fijo. De este modo se regeneraba el catalizador con el fin de poder reutilizarlo.

En esta segunda serie de experimentos se empleó también la mezcla modelo y se mantuvo la temperatura de reacción en $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la tabla 6, se muestran los balances de masa de la fase orgánica, el balance teórico y el BM global.

Tabla 6. Datos experimentales de la reacción de cetonización de la mezcla modelo a 400 °C, refrigerando los productos en un depósito hielo-agua conectado con otro con hielo seco.

	masa agua [g]	masa fase orgánica [g]	BM (fase orgánica) [%peso]	BM _{teórico} [%peso]	BM/ BM _{teórico} [%]
Exp 2.1	0.833	5.49	58.0	59.8	97.1
Exp 2.2	0.835	5.69	60.2	59.8	100.60
Exp 2.3	0.920	5.41	57.3	59.8	95.7
Exp 2.4	0.897	5.34	56.6	59.8	94.5
Exp 2.5	0.875	5.43	57.5	59.8	96.2
Exp 2.6	1.07	5.49	58.2	59.8	97.2
Exp 2.7	1.003	5.47	57.9	59.8	96.7
Exp 2.8	0.881	5.39	57.0	59.8	95.4
Exp 2.9	0.936	5.29	56.0	59.8	93.7
Exp 2.10	0.915	5.28	55.9	59.8	93.5

En esta serie de experimentos se aprecia cómo los balances de masa globales eran mayores que en la serie anterior donde únicamente se refrigeraba con una mezcla agua-hielo (configuración 1), obteniéndose valores alrededor de un 95-96%. Esto es debido principalmente a que, al refrigerar el segundo depósito con acetona y hielo seco, las cetonas que se formaban, sobre todo las de cadena más corta, no se escapaban del reactor de lecho fijo. Por lo tanto, este nuevo sistema de recolección es capaz recuperar la mayoría de las cetonas condensándolas más eficazmente.

En la figura 20, se ha representado la conversión global de la mezcla modelo y el rendimiento global de la reacción. Es de resaltar que en todos los casos la conversión fue completa.

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

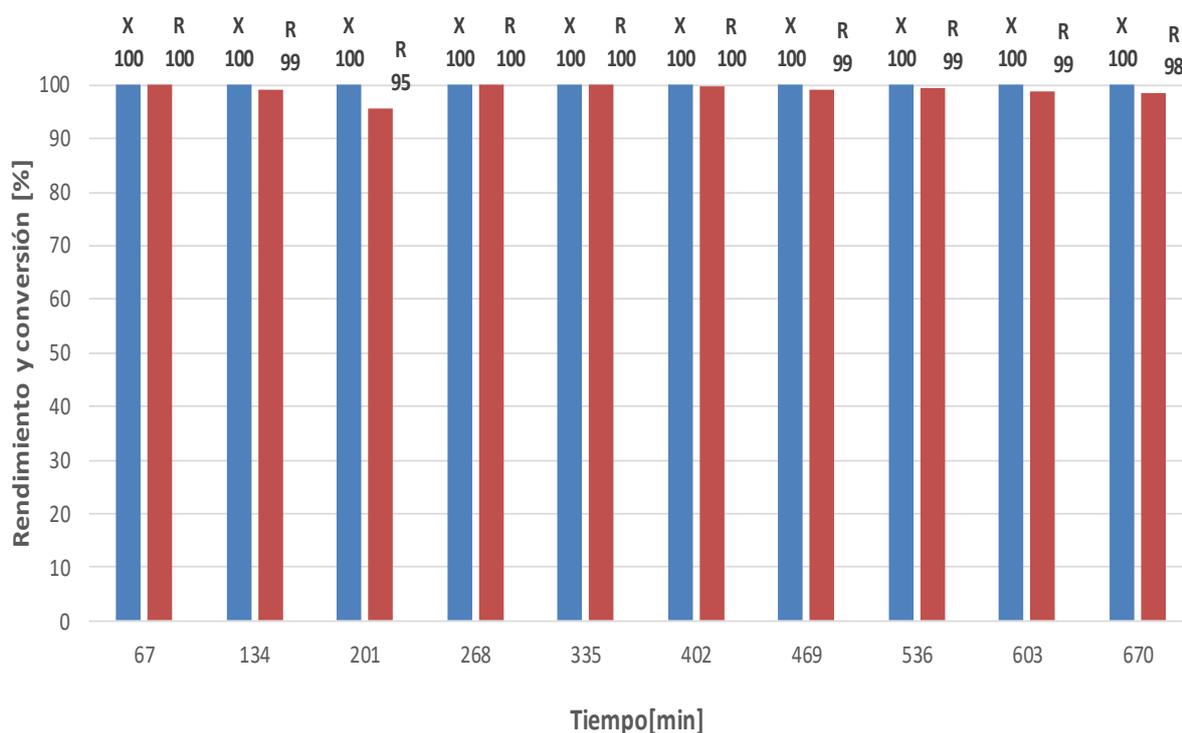


Figura 20. Conversión (X) y rendimiento global R en función del tiempo. Durante el proceso el reactor se alimentó con la mezcla modelo con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.374h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

Los análisis de las alícuotas tomadas a distintos tiempos indican conversiones de los ácidos del 100%, mientras que los rendimientos a cetonas oscilan en un rango entre el 95 y 99%. Estos rendimientos son aceptables a nivel industrial, e intentar mejorarlos supondría un esfuerzo económico inmenso que haría bajar la rentabilidad del proceso.

En la figura 21, se han representado los rendimientos de cada de una de las cetonas formadas en esta reacción de cetonización en función del tiempo

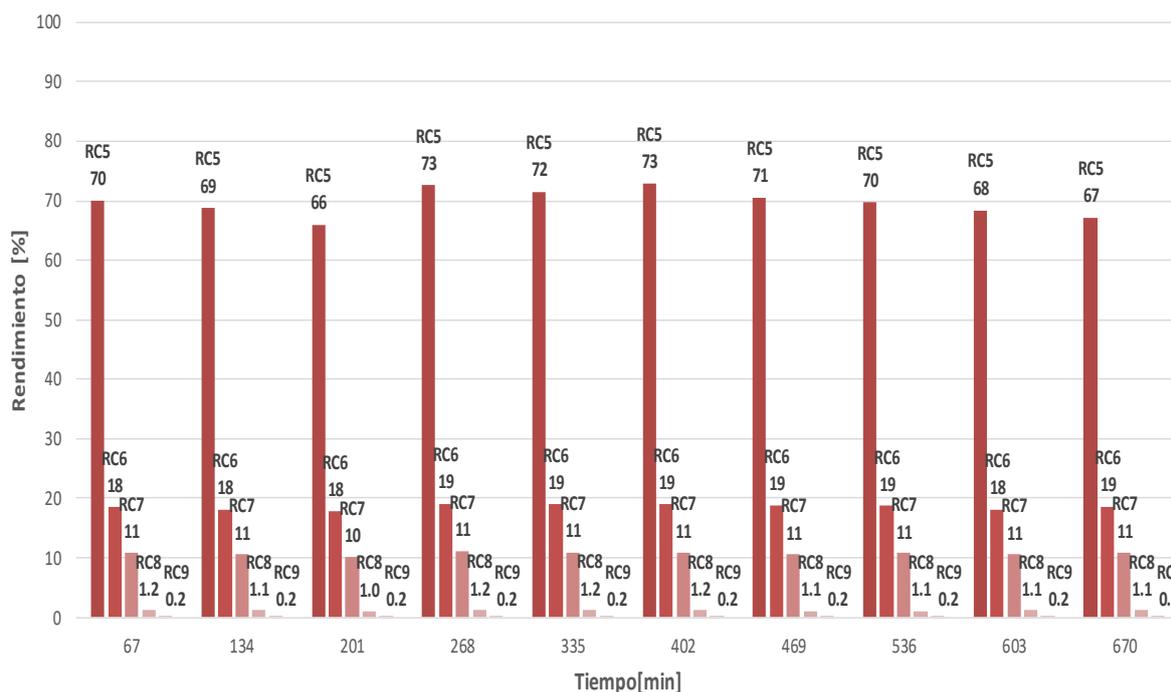


Figura 21. Rendimiento de cada una de las cetonas obtenidas en función del tiempo de la reacción de cetonización de la mezcla modelo con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.374h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

Como era de esperar, las cetonas con 5 carbonos se obtienen en mayor rendimiento, puesto que la mezcla modelo estaba compuesta principalmente por ácido propanoico y como se ha comentado anteriormente, acoplar dos ácidos de 3 carbonos permite obtener una cetona de 5 carbonos. El rendimiento de las cetonas de 5 carbonos se sitúa alrededor del 70%, conforme aumenta el número de carbonos este rendimiento disminuye. Así el rendimiento de las cetonas de 6 átomos de carbono fluctúa alrededor del 18%, y las de 7 carbonos alrededor del 10%. Para las cetonas de mayor número de átomos de carbono el rendimiento fue muy inferior, así las de 8 carbonos tuvieron un rendimiento alrededor del 1% mientras que las de 9 alrededor del 0.2%. Esto era de esperar porque los rendimientos se han referido a la conversión global, para que estos sumarán así un 100%. Por lo tanto, las cetonas de 5 carbonos, por estadística, serán las que tengan mayor rendimiento al final de la reacción.

Como se puede observar, la actividad del catalizador (ZrO₂), se mantiene estable durante más de 11 horas (670 min) de reacción. El rendimiento total de cetonas oscila siempre alrededor del 100%, el de las cetonas de 5 carbonos también mantiene rendimientos alrededor del 70% y las cetonas de 6,7,8 y 9 carbonos mantienen rendimientos similares a largo de las 11 horas de operación. En esta serie de experimentos no se observa una desactivación del catalizador, por lo que se puede concluir que el ZrO₂ es uno de los catalizadores heterogéneos adecuados para llevar a cabo esta reacción de descarboxilación cetónica con la mezcla modelo de AGVs

5.3. Influencia de la concentración de ácidos carboxílicos

5.3.1. Descarboxilación cetónica de la mezcla modelo-agua (50:50)

Una vez comprobado que el ZrO_2 es un catalizador apropiado para llevar a cabo la reacción de descarboxilación cetónica de la muestra modelo, se pretende estudiar el efecto de diluir con agua esta mezcla modelo en la reacción de cetonización. Para ello se prepararon distintas diluciones de la muestra modelo. Inicialmente se preparó una mezcla compuesta por un 50% de la mezcla modelo y un 50% de agua, en segundo lugar, se alimentó el reactor con una mezcla compuesta por un 10% de la mezcla modelo y un 90% de agua, para finalmente alimentar una muestra muy similar a la que sale del digestor anaerobio compuesta por un 99% de agua y un 1% de la mezcla modelo. Los experimentos siguieron este orden, lo que permitía ir optimizando el montaje a la vez que se diluía la mezcla modelo.

Una vez optimizado el proceso sin agua, se decidió optimizar el montaje para una mezcla con un 50% de agua y un 50% de mezcla modelo. Para ello, en esta nueva serie de experimentos, se emplearon las mismas condiciones de operación, es decir, una temperatura de operación de 400 °C y se mantenía la configuración 1, es decir se refrigeraba el depósito 1 con una mezcla agua -hielo y el depósito 2 con acetona y hielo seco.

En la tabla 7, se pueden observar los balances de masa que hacen referencia a la tercera serie de experimentos, en la que se alimentaba una mezcla 50/50.

Tabla 7. Datos experimentales de la mezcla con 50% agua y 50% ácidos carboxílicos

	masa agua [g]	masa fase orgánica [g]	BM (fase orgánica) [%peso]	BM _{teórico} [%peso]	BM/ BM _{teórico} [%]
Exp 3.1	5.17	2.64	55.8	85.7	95.6
Exp 3.2	5.33	2.61	55.3	85.7	97.2
Exp 3.3	5.35	2.61	55.2	85.7	97.5
Exp 3.4	5.17	2.59	54.3	85.7	95.8

En la tabla 7, se puede apreciar que los balances de masa globales son también elevados y similares a la mezcla sin agua, en este caso varían entre un 95 y un 97%. Por lo tanto, se puede concluir que esta cantidad de agua no afecta a los balances de masa.

En la figura 22, se ha representado el rendimiento (R) y la conversión (X) para cada experimento de la serie 3, donde se pretendía demostrar que con un 50% de agua el montaje funciona con la misma efectividad manteniendo los rendimientos durante el tiempo que duró el experimento.

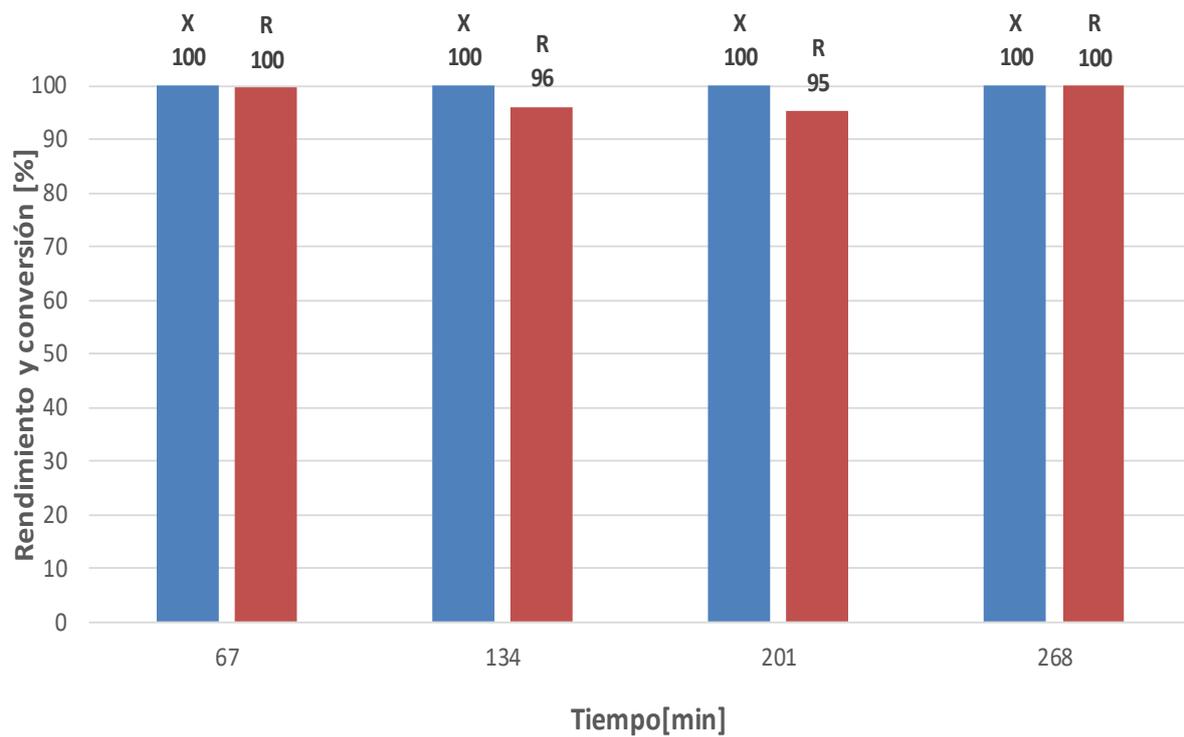


Figura 22. Conversión (X) y rendimiento global de cetonas (R) en función del tiempo. Alimentando una mezcla con un 50% de agua y 50% de mezcla modelo, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.403 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

En este caso se observan rendimientos y conversiones muy similares a la mezcla sin diluir, siendo la conversión de los ácidos de un 100% y el rendimiento de las cetonas oscilaba entre un 95 y un 99%.

En la figura 23, se ha representado el rendimiento a las cetonas para la serie de experimentos con un 50% de agua y un 50% de mezcla modelo.

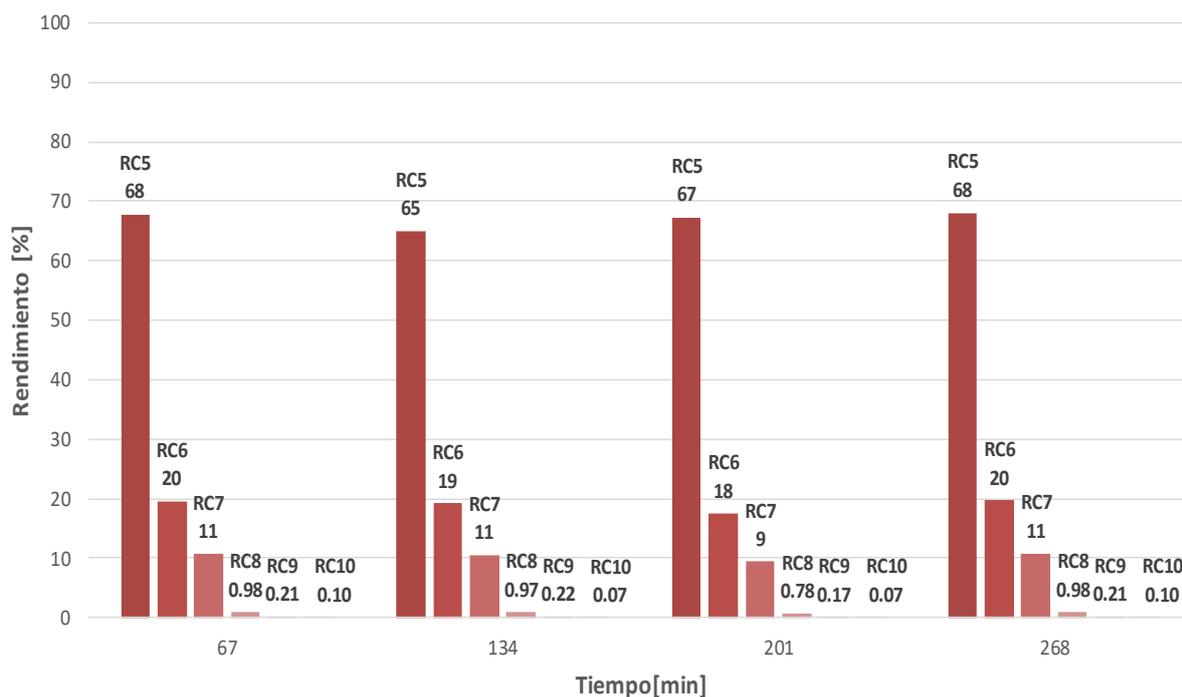


Figura 23. Rendimiento de las cetonas en función del tiempo. Alimentando una mezcla con un 50% de agua y 50% de mezcla modelo, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.403 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

En la figura 23, se vuelven a observar rendimientos similares siendo el de las cetonas de 5 carbonos cercano al 70%, el de las cetonas C6 cercano a 20% y el de las cetonas C7 cercano a 10%. Mediante estos experimentos se ha conseguido demostrar que el efecto del agua es inocuo, no afecta a la reacción de descarboxilación cetónica. Sin embargo, en todos los experimentos se pierde una pequeña cantidad de cetonas que no se condensan. Es por ello por lo que cuanto más diluida es la reacción son necesarios montajes más complejos y más caros.

5.3.2. Descarboxilación cetónica de la mezcla modelo-agua (10:90)

En la siguiente serie de experimentos al alimentar una mezcla de un 90% de agua y un 10% de muestra modelo, a la temperatura de 400 °C y manteniendo la configuración 1, es decir enfriando el depósito 1 con agua y hielo y el depósito 2 con hielo seco y acetona.

Sin embargo, en este caso se observaron unos rendimientos de cetonas muy bajos, cercanos al 40%. En este caso se observó, en primer lugar, que la conversión era del 100%, por tanto, los AGVs habían reaccionado, pero se mantenían rendimientos bajos debido principalmente a que parte de las cetonas no condensaban, no se podían recoger en el sistema recolector ya que se escapaban en forma de gas del reactor de lecho fijo.

Por ello, para mejorar el sistema de recolección se decidió instalar una trampa de nitrógeno que consiste en conectar un tercer depósito con nitrógeno líquido cuya temperatura de ebullición es de -196 °C. En el tercer depósito, se pretendía recuperar la parte de las cetonas que no condensaban bien en la configuración anterior. Así, en este caso se obtenían mejores rendimientos, cercanos al 80% aunque estos valores eran inferiores a los obtenidos cuando se alimentaba al reactor la mezcla modelo.

Para optimizar el montaje se diseñó una nueva configuración, que a partir de ahora se denominará como configuración 2. Este sistema consiste en la instalación de tres depósitos en el sistema de recolección. El primer depósito contenía tolueno para que la corriente de salida del reactor se burbujeará y se disolviera en el tolueno. Se empleó tolueno en vez de isopropanol porque las cetonas se disolvían mejor en tolueno. Este primer depósito se seguía enfriando con una mezcla de agua con hielo para que no se obturaran los tubos de acero inoxidable por donde pasaban las cetonas ya transformadas. El segundo depósito se mantenía vacío y se refrigeraba con hielo seco y acetona mientras que en el tercero se ponía una trampa de nitrógeno.

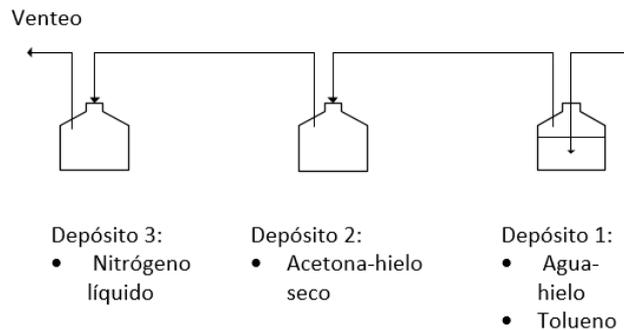


Figura 24. Configuración 2, condensación de las cetonas mediante el depósito 1 con una mezcla de agua-hielo conectado al depósito 2 con hielo seco y acetona y finalmente el depósito 3 con nitrógeno líquido.

Para calcular los balances de masa, con muestras tan diluidas es complicado referirlo únicamente a la fase orgánica, porque un pequeño error experimental, al pesar la muestra, provoca un gran error en los balances. Por ello, se decidió referir a partir de ahora los balances de masa a la fase orgánica más el agua.

En la tabla 8, se presentan todos los balances de materia de la serie de experimentos 4.

Tabla 8. Datos experimentales de la mezcla con un 10% ácidos carboxílicos y con 90% H₂O

	masa salida [g]	BM (fase_{org}+agua) [%peso]	BM_{teórico} [%peso]	BM/ BM_{teórico} [%]
Exp 4.1	8.45	96.3	97.1	99.2
Exp 4.2	8.59	96.0	97.1	98.8
Exp 4.3	8.64	95.5	97.1	98.3
Exp 4.4	8.83	95.7	97.1	98.5
Exp 4.5	8.81	94.6	97.1	97.3
Exp 4.6	8.80	96.4	97.1	99.3
Exp 4.7	8.79	96.8	97.1	99.6
Exp 4.8	8.57	96.3	97.1	99.2

En la tabla se puede apreciar que los balances de materia oscilan entre 97 y 99%. En este caso, se puede decir que se recupera la totalidad de las cetonas debido al nuevo diseño (configuración 2). En la figura 25, se ha representado el rendimiento de cetonas y la conversión de los ácidos carboxílicos en función del tiempo para una mezcla del 10% de AGVs con un 90% de agua.

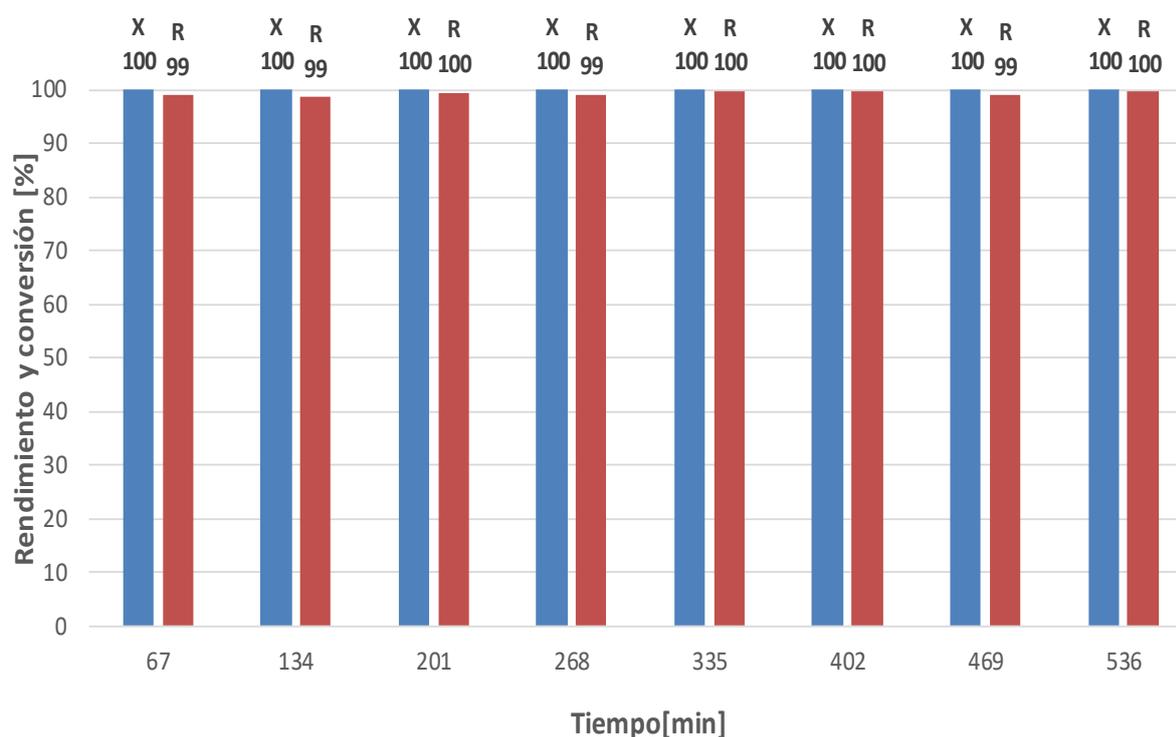


Figura 25. Conversión (X) y rendimiento global (R) en función del tiempo. Alimentando una muestra con un 10% de mezcla modelo y un 90% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.426h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

Como se puede apreciar en este gráfico, la conversión se mantiene en un 100% y los rendimientos muestran valores entre un 97 y un 99%. Por ello, se puede decir que, mediante esta nueva configuración, en la que se burbujeaba en tolueno y se añadía una trampa de nitrógeno líquido, se tiene un diseño optimizado que aprovecha al 100% los reactivos convirtiéndolos en prácticamente el 100% de las cetonas deseadas.

En la figura 26, se ha representado el rendimiento de cada una de las cetonas, empleando la configuración 2, en la cual se disolvían las cetonas en tolueno en el primer depósito y se añadía una trampa de nitrógeno líquido en el tercero.

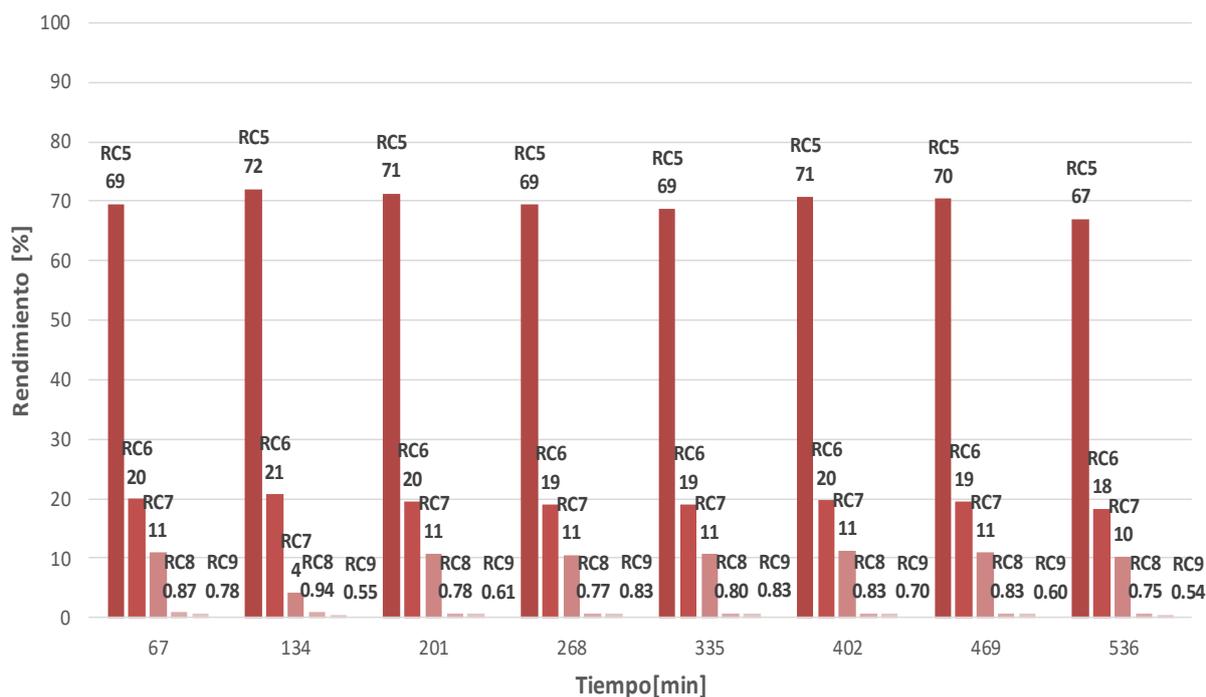


Figura 26. Rendimiento de las cetonas en función del tiempo. Alimentando una muestra con un 10% de mezcla modelo y un 90% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.426h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

En la figura 26, se observan rendimientos muy similares a los obtenidos para la mezcla modelo sin agua. Es decir, un rendimiento del 70% para las cetonas C5, del 20% para las cetonas C6 y del 10% para las cetonas C7. Estos rendimientos son similares a todos los anteriores a excepción de las cetonas con 8 y 9 átomos de carbono, debido a que al alimentar una mezcla tan diluida las cetonas de cadena larga son difíciles de cuantificar.

5.3.3. Descarboxilación cetónica de la mezcla modelo-agua (1:99)

Puesto que la corriente de AGVs obtenida en un digestor anaerobio era prácticamente de un 1% AGVs un 99% agua y, se cumplimentó este estudio con una nueva serie de experimentos con el fin de simular muestras reales.

En la serie de experimentos 5 se alimentó el reactor con una mezcla con un 99% de agua y un 1% de mezcla modelo. Además, se decidió mantener la configuración 2, es decir, burbujeando en tolueno la muestra obtenida, enfriando el segundo depósito con hielo seco y el tercero con una trampa de nitrógeno líquido. Con esta configuración se consideró que se podían obtener muy buenos resultados.

Tabla 9. Datos experimentales una muestra con 1% ácidos carboxílicos y 99% H₂O.

	masa salida [g]	BM (fase_org+agua) [%peso]	BM_teorico [%peso]	BM/ BM_teorico [%]
Exp 5.1	9.49	98.94	99.71	99.22
Exp 5.2	9.36	97.59	99.71	97.86
Exp 5.3	9.42	98.21	99.71	98.49
Exp 5.4	9.6	100.09	99.71	100.37

En esta tabla se observa que los balances de masa son cercanos al 100%, y los resultados se asemejan a las simulaciones anteriores. Con estos balances de masa se puede considerar que la reacción únicamente pierde los moles de dióxido de carbono generados. Los demás productos involucrados se recuperan en su totalidad.

En la figura 27, se han representado las conversiones y los rendimientos de cetonas de esta nueva serie de experimentos. Según los balances de masa obtenidos, es de esperar que se obtengan rendimientos similares a las simulaciones anteriores, validando así un proceso capaz de valorizar esta corriente de AGVs.

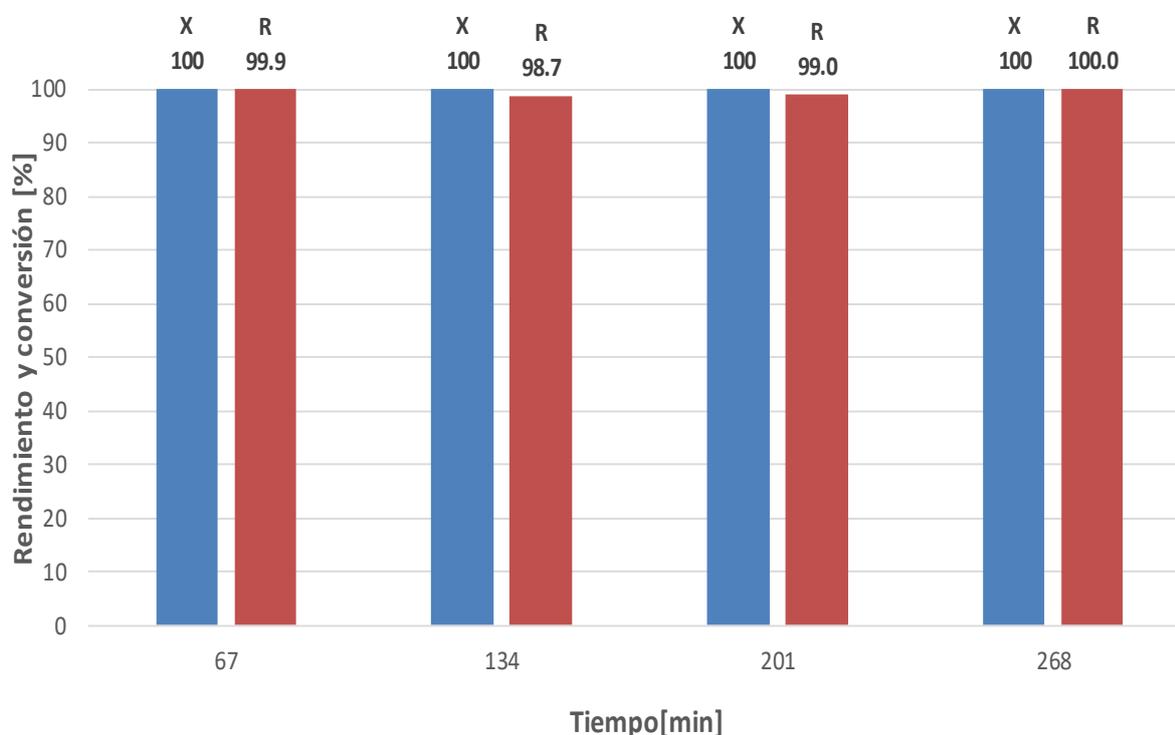


Figura 27. Conversión (X) y rendimiento global (R) en función del tiempo. Alimentando una muestra con un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.431 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

En esta figura se puede observar, en primer lugar, que la conversión es del 100% y el rendimiento global también es prácticamente del 100%. En la figura 28, se representan los rendimientos a las cetonas en función del tiempo.

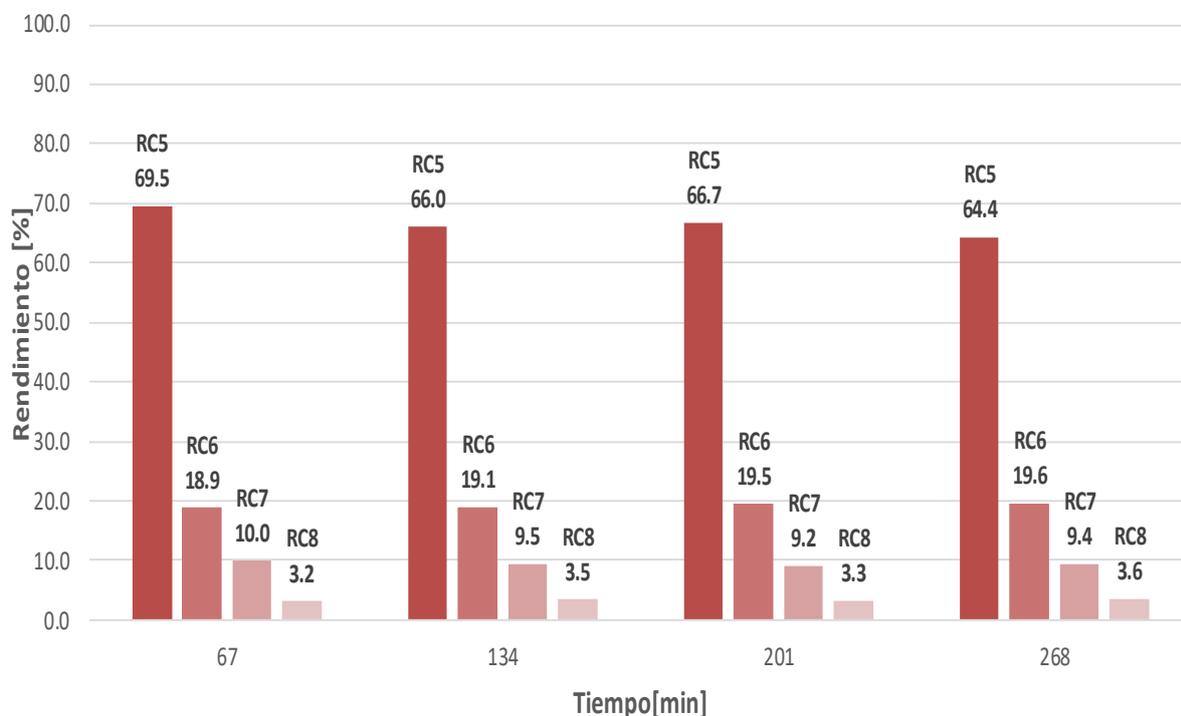


Figura 28. Rendimiento de las cetonas en función del tiempo. Alimentando una mezcla con un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.431 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400 °C.

Los rendimientos de cada una de las cetonas se siguen manteniendo por ejemplo el rendimiento de las cetonas de 5 átomos de carbono sigue siendo del 70%, las de 6 carbonos de 20% y las de 7 de 10%.

Este diseño es capaz de aprovechar la totalidad de los reactivos para realizar la reacción de descarboxilación cetónica. Sin embargo, desde un punto de vista industrial se puede optimizar este proceso por ejemplo reduciendo los costes de refrigeración o reduciendo los costes empleados para la posterior separación del tolueno.

5.4. Optimización del montaje

Una vez diseñado un montaje capaz de transformar una corriente de AGVs de un digestor anaerobio en cetonas se pensó que este proceso se podía mejorar desde un punto de vista industrial, evitando etapas posteriores como la separación de las cetonas del tolueno o modificando el proceso de recogida de los productos lo que disminuirá los costes de producción. Estas modificaciones del diseño se realizaron siempre para alimentar una muestra similar a la obtenida en la salida del digestor anaerobio, es decir de un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua.

En primer lugar, se diseñó un proceso para evitar la posterior separación del tolueno. Por ello, se optó por burbujear la muestra a salida del reactor con un producto más polar, en lugar de utilizar tolueno evitando así su posterior separación. Así, se pensó en utilizar una cetona que fuera uno de los

productos de la reacción. Por ello se eligió 2-pentanona y se observó que las cetonas de la reacción se disolvían bien en 2-pentanona y se facilitaba el análisis de las muestras por cromatografía de gases. En la figura 29, se puede observar la configuración 3, donde se interconectan el depósito 1 que contiene 2-pentanona y se refrigera con una mezcla agua-hielo, el depósito 2 que se refrigera con hielo seco y acetona y en el depósito 3 se utiliza una trampa de nitrógeno líquido.

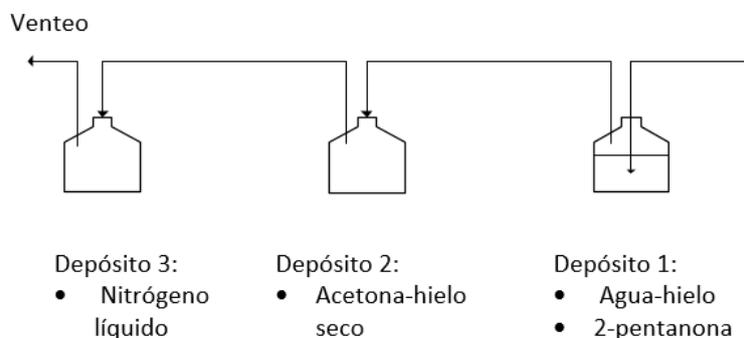


Figura 29. Configuración 3, donde se enfría el depósito 1 con agua y hielo, el depósito 2 con hielo seco y acetona y el depósito 3 con nitrógeno líquido.

La configuración 3 se empleó para la serie de experimentos número 6, cuyo objetivo era comprobar que el uso de la 2-pentanona es una buena opción para recoger las cetonas obtenidas en la reacción. En la tabla 10, se pueden observar los balances de materia referidos a esta serie de experimentos en la cual se alimentaba una muestra formada con un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua.

Tabla 10. Datos experimentales de la cetonización de una muestra formado por un 1% de ácidos carboxílicos y por un 99% H₂O.

	masa salida [g]	BM (fase _{org} +agua) [%peso]	BM _{teórico} [%peso]	BM/ BM _{teórico} [%]
Exp 6.1	9.31	97.06	99.71	97.34
Exp 6.2	9.42	98.21	99.71	98.49
Exp 6.3	9.43	98.32	99.71	98.59
Exp 6.4	9.47	98.73	99.71	99.01

En esta serie de experimentos se observan balances bastante adecuados ya que varían entre un 97 y un 99%. Por ello, como en los casos anteriores, es de esperar que los rendimientos de cetonas sean similares a las simulaciones anteriores. En la figura 30, se ha representado la conversión global y el rendimiento en función del tiempo.

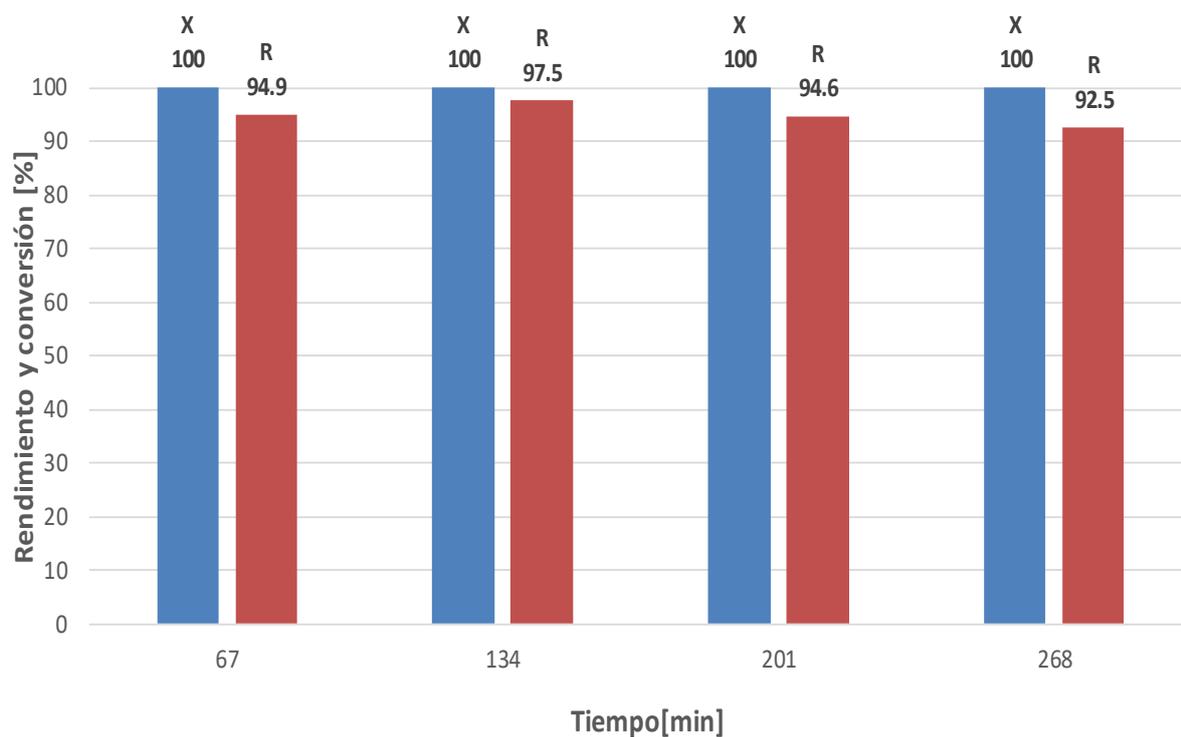


Figura 30. Conversión (X) y rendimiento global (R) en función del tiempo. Alimentando una muestra formada por un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.431 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400°C. Burbujeando la muestra de cetonas obtenida en el depósito 1 que contenía 2-pentanona.

Como era de esperar se alcanzan rendimientos entre un 95 y un 98 %. En la Figura 31, se ha representado los rendimientos a las diferentes cetonas en función del tiempo.

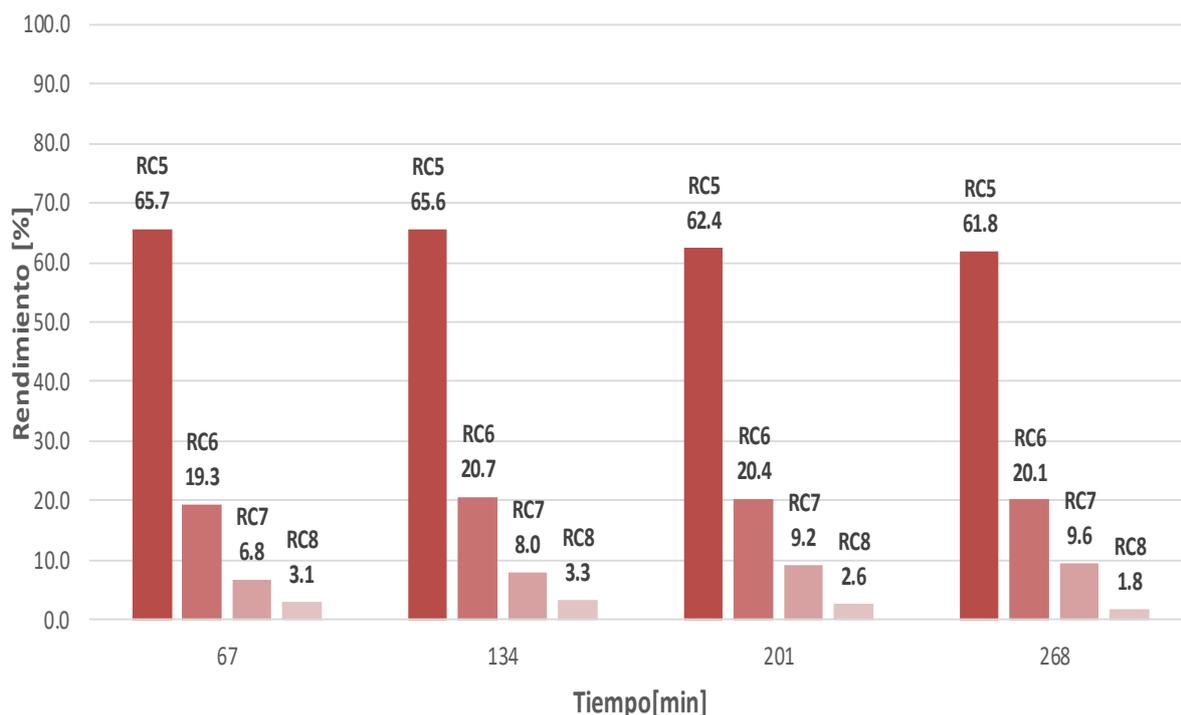


Figura 31. Rendimiento de las cetonas en función del tiempo. Alimentando una muestra formada por un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min, cogiendo muestras cada 67 min y con una WSHV=3.431 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400°C. Burbujeando la muestra de cetonas obtenida en el depósito 1 que contenía 2-pentanona.

En esta figura se vuelve a observar la misma tendencia que en los casos anteriores, el rendimiento de las cetonas C5 es de 70%, el de las cetonas C6 es de 20% y el de las cetonas C7 parece ligeramente inferior, pero sigue oscilando en valores cercanos al 10%.

Por otro lado, se observó que para corrientes muy diluidas enfriando el depósito 2 con hielo seco que, el tubo de acero que conectaba los dos primeros depósitos se obturaba debido a que el agua se congelaba obstruyendo el paso de los reactivos y aumentado de forma considerable la presión en el interior del reactor. Por ello, se realizó una cuarta configuración en la que se suprimió el depósito. En esta configuración los dos primeros depósitos son iguales y se burbujea en ambos la muestra de cetonas a la salida del reactor en 2-pentanona y enfriados con agua-hielo y conectado a un tercer depósito con una trampa de nitrógeno líquido.

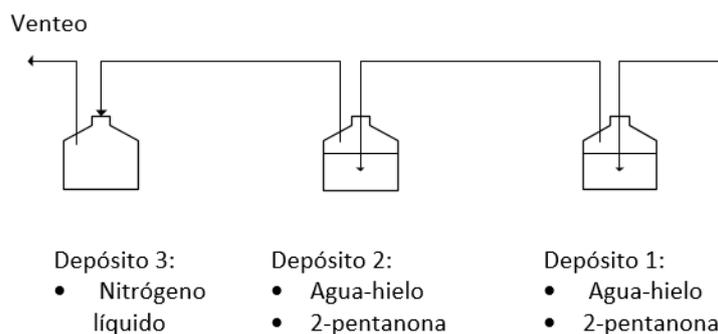


Figura 32. Configuración 4, donde se enfría el depósito 1 y 2 con una mezcla agua-hielo y el depósito 3 con nitrógeno líquido.

La configuración 4 se empleó en la serie de experimentos número 7, en este caso se pretendía reducir los costes de refrigeración manteniendo los elevados rendimientos. Para estas reacciones se prolongó el tiempo de reacción, para validar el diseño del reactor para mayores volúmenes de alimento.

En la tabla 11, se muestran los resultados obtenidos en la serie de experimentos 7.

Tabla 11. Datos experimentales de la muestra con 1% ácidos carboxílicos y un 99% H₂O.

	masa salida [g]	BM (fase _{org} +agua) [%peso]	BM _{teórico} [%peso]	BM/ BM _{teórico} [%]
Exp 7.1	18.63	97.12	99.71	97.39
Exp 7.2	28.44	97.12	99.71	99.12

Para esta serie de experimentos se observa que los balances de masa son bastante adecuados ya que varían entre un 97 y un 99%. Por ello, como en los casos anteriores, es de esperar que los rendimientos también sean similares a los anteriores.

En la figura 33, se ha representado la serie de experimentos 7, alimentando una mezcla con un 1% de muestra modelo y un 99% de agua, es decir, imitando las concentraciones reales que se obtendrían de un digestor anaerobio e intentando reducir al máximo los costes de refrigeración.

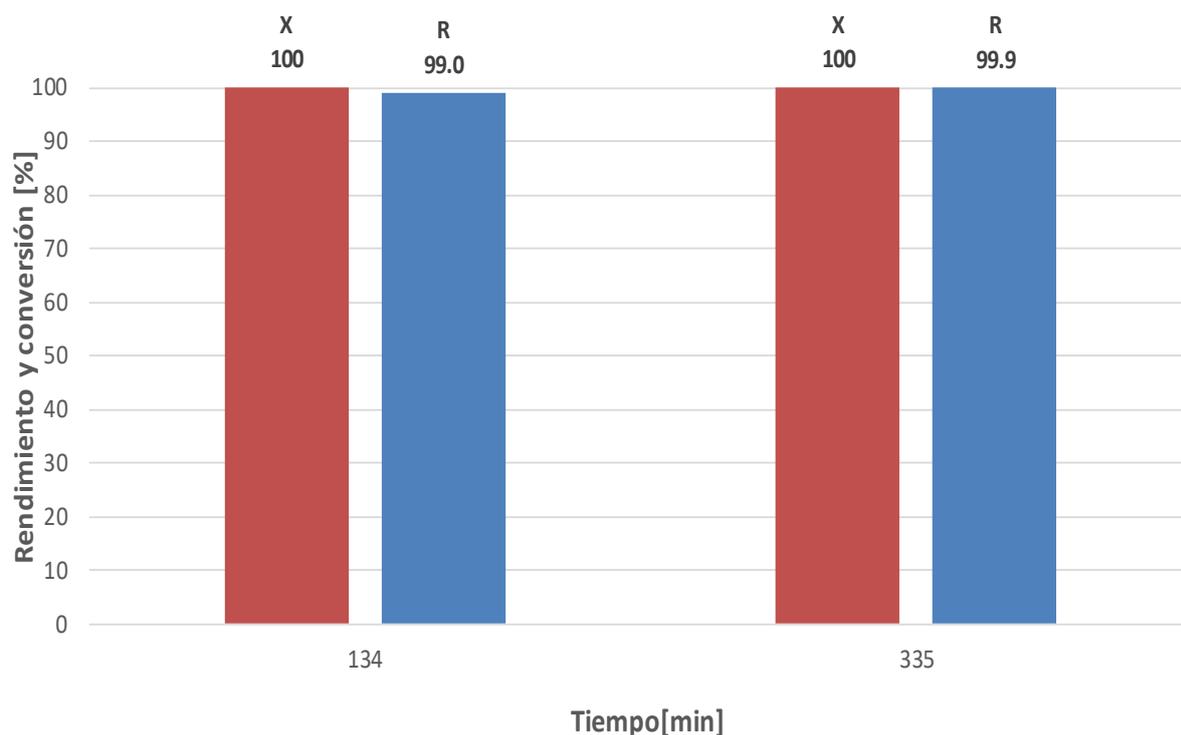


Figura 33. Conversión (X) y rendimiento global (R) en función del tiempo. Alimentando una muestra formada por un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min y con una WSHV=3.431 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400°C. La muestra obtenida de cetonas se burbujeaba en los depósitos 1 y 2 que contienen 2-pentanona y se refrigeraban únicamente con una mezcla agua-hielo.

Para esta serie de experimentos, tal y como era de esperar, operando a 400 °C se obtienen conversiones completas y se observan rendimientos cercanos al 99%. Estos resultados indican que en este proceso es mejor burbujear la muestra de producto en 2-pentanona que enfriar con hielo seco en un depósito posterior. Desde un punto de vista de laboratorio se obtienen los mismos resultados, sin embargo, desde un punto de vista industrial el proceso es mucho más económico y por lo tanto rentable. En la figura 34, se ha representado el rendimiento a las cetonas en función del tiempo.

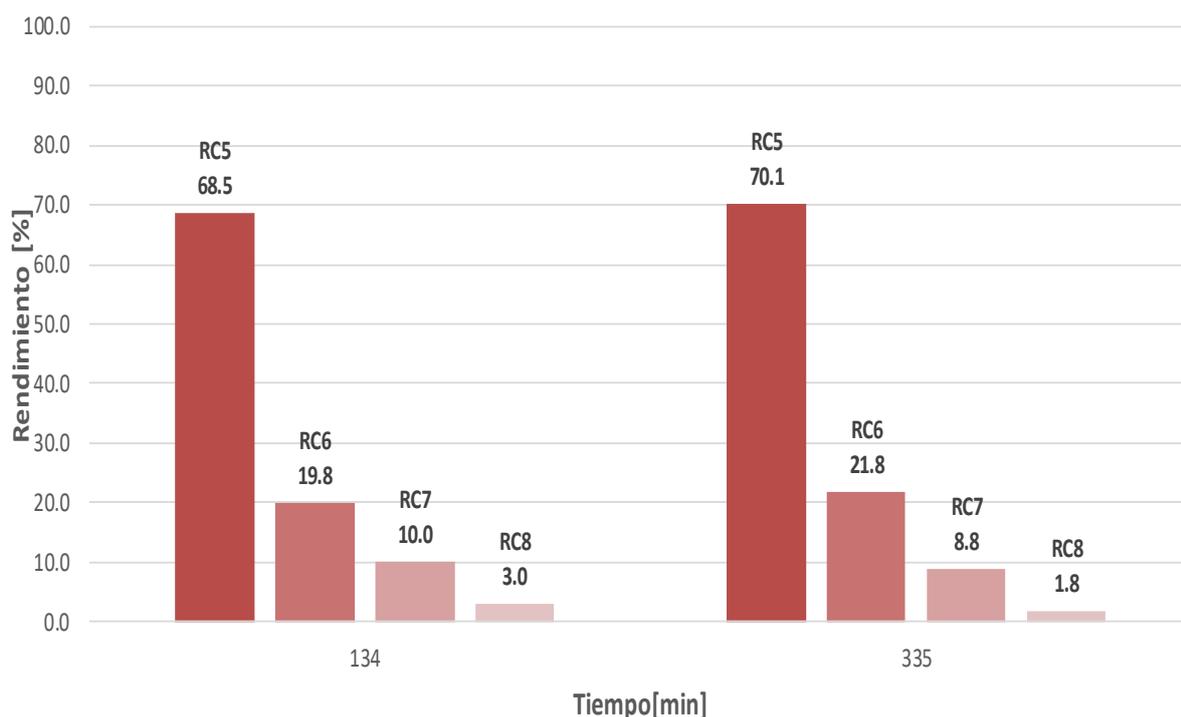


Figura 34. Rendimiento de cada una de las cetonas en función del tiempo. Alimentando una muestra formada por un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min y con una WSHV=3.431 h⁻¹. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400°C. La muestra obtenida de cetonas se burbujeaba en los depósitos 1 y 2 que contienen 2-pentanona y se refrigeraban únicamente con una mezcla agua-hielo.

Alimentado durante más tiempo se vuelven a observar los mismos rendimientos, un rendimiento de 70% para las cetonas de 5 átomos de carbono, de 20% para las cetonas de 5 carbonos y de un 10% para las cetonas de 7 carbonos.

La configuración 4 es óptima a nivel de laboratorio y a nivel industrial cuando la mezcla obtenida está muy diluida en agua. Sin embargo, sería interesante comparar la rentabilidad de esta configuración con la configuración 1, pero alimentando una mezcla 50/50. En la industria, la idea de evaporar agua resulta inconcebible, sin embargo, siempre se pueden aprovechar otras fuentes de energía residuales para llevar a cabo el proceso de evaporación del agua. Por otro lado, es muy importante la estabilidad del catalizador, ya que estos procesos son más rentables económicamente cuando se evitan procesos de regeneración o sustitución del catalizador.

Para el estudio de la estabilidad del catalizador se ha elegido la muestra formado por un 1% de muestra modelo y un 99% de agua, y los resultados se muestran en la figura 35.

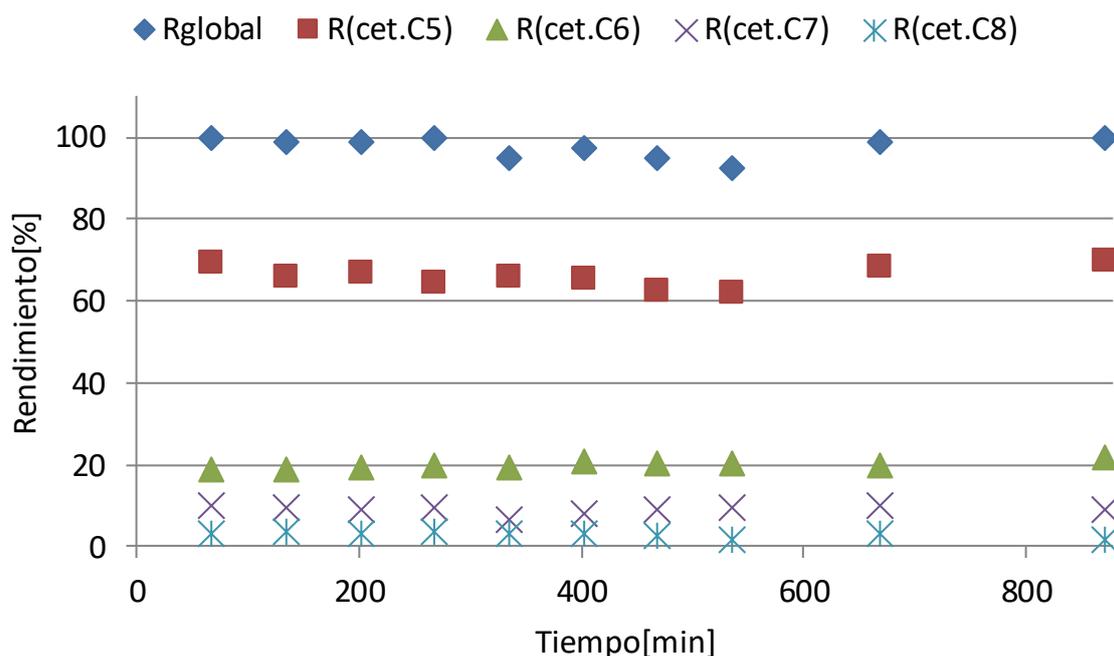


Figura 35. Estabilidad del catalizador ZrO_2 . Alimentando una muestra con un 1% de mezcla modelo y un 99% de agua, con un caudal de 0.143 mL/min y con una $WSHV=3.431\text{ h}^{-1}$. La temperatura de operación se mantuvo constante a 400°C .

En este caso, se pueden observar rendimientos globales cercanos a un 100%, de las cetonas de 5 carbonos rendimientos alrededor de un 70% y de las cetonas con 6 átomos de carbono un rendimiento que varía cerca del 20% que no cambian con el tiempo. Así, estos rendimientos se mantienen constantes durante más de 13 horas de reacción. Se puede concluir que el agua de la muestra no tiene ningún efecto sobre la estabilidad del catalizador. Es importante añadir que se ha debido cambiar la configuración del sistema de recolección de los productos debido principalmente a la dificultad de recuperar las cetonas, y no por problemas de estabilidad del catalizador ZrO_2 .

En ninguno de los casos se llegó a la pérdida de actividad del catalizador, por lo tanto, se puede concluir que este catalizador es para la reacción de descarboxilación cetónica de mezclas de ácidos carboxílicos diluidos o no en agua.

5. CONCLUSIÓN

Se ha llevado a cabo la cetonización catalítica de una mezcla modelo de ácidos grasos volátiles (AGVs) de composición similar a la obtenida en la digestión anaeróbica de residuos orgánicos mediante un proceso en continuo utilizando ZrO_2 como catalizador.

El estudio de la temperatura de reacción mostró que mientras a 350 °C no se logra la conversión completa de los ácidos carboxílicos, a temperaturas superiores, entre 375-400 °C, se consigue la conversión completa de los ácidos involucrados, obteniéndose los mejores rendimientos a las cetonas correspondientes: rendimiento global del 92%.

Este rendimiento global se pudo incrementar hasta un 99% mediante la optimización del sistema de condensación de las cetonas a la salida del reactor. El sistema de condensación estaba constituido por un primer depósito de recogida, refrigerado con una mezcla agua-hielo, conectado a un segundo depósito refrigerado con acetona-hielo seco.

El estudio de la influencia de la concentración de los ácidos carboxílicos sobre la conversión y el rendimiento a cetonas se estudió preparando diluciones acuosas de AGVs a concentraciones de 50%, 10% y 1%. Los resultados mostraron que es posible obtener en todos los casos conversiones de AGVs del 100% con rendimiento a cetonas del orden del 99%, con una distribución de cetonas muy similar en todos los casos. Hay que destacar que para cada caso se tuvo que optimizar el sistema de condensación.

La optimización del sistema de condensación de las cetonas producidas mostró que la mejor configuración era un sistema constituido por un primer y segundo depósito que contenía 2-pentanona y refrigerando con una mezcla de agua hielo conectados a un tercer depósito refrigerado con nitrógeno líquido.

Cabe señalar que con esta configuración del sistema de condensación se obtuvieron conversiones y rendimientos a cetonas muy elevados, particularmente para la muestra de AGVs diluida al 1%, cuya concentración es similar a la que se obtendría en un sistema real de digestión anaerobia.

Finalmente, el estudio de la estabilidad del catalizador con la muestra altamente diluida (1%), mostró que la actividad del ZrO_2 se mantenía durante más de 13 horas de reacción, por lo que podemos concluir que la presencia de agua, incluso a elevadas proporciones no modifica los centros activos del catalizador y por lo tanto el sistema catalítico es adecuado para esta transformación.

6. DISEÑO DE UN PROCESO DE VALORIZACIÓN DE AGVs PROCEDENTES DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE LA BIOMASA.

En base a los resultados obtenidos en el laboratorio, se pretende abordar el diseño preliminar de un proceso capaz de valorizar una corriente industrial de AGVs proveniente de un digestor anaerobio real.

Se considerará que del digestor anaerobio sale una mezcla de AGVs de 226 ton/día, con una concentración de AGVs de 14 kg/ton siendo el resto agua. Desde un punto de vista industrial, mezclas tan diluidas son muy difíciles de tratar. Aunque en el laboratorio se ha demostrado que se pueden tratar mezclas altamente diluidas (hasta las formadas por un 1% AGVs y un 99% de agua) para un reactor de lecho fijo a mayor escala no es rentable tratar tal cantidad de agua, pues esto haría aumentar los costes de construcción del reactor, costes energéticos, caída de presión, costes del catalizador, etc.

Para llegar a una mezcla compuesta por un 50% de AGVs y un 50% de agua, sería necesario un evaporador que eliminara más del 97% del agua, pudiendo también evaporar los AGVs, lo cual sería contraproducente. Además, supondría así un aumento considerable de los costes del proceso, volviéndolo inasequible para poder competir en el mercado actual. Por otro lado, como la reacción tiene lugar a 400 °C, al reactor se debe alimentar la mezcla en fase vapor, por lo que además del evaporador se requiere el uso de un vaporizador de la solución concentrada.

Una prometedora solución en este sentido sería concentrar estas disoluciones desde un punto de vista químico, evitando así los gastos prohibitivos de la instalación de un evaporador. En la actualidad, se está investigando como precipitar los AGVs en forma de sales [23], reconvirtiéndolas de nuevo en ácidos orgánicos con la acción de otro ácido como el H_2SO_4 . Esta operación permitiría eliminar parte del agua y la mayoría de las impurezas. Esta corriente concentrada, después de pasar por un vaporizador, se podría alimentar directamente al reactor de lecho fijo.

Existen procesos a escala piloto donde se han llevado a cabo operaciones similares como en el proceso Mix-Alco[23], donde se precipitaban los AGVs en forma de sales. Sin embargo, en este caso se alimentaban las sales de los ácidos orgánicos y se realizaba un proceso discontinuo, haciendo el proceso menos interesante.

Debido a las dificultades de esta etapa, que requiere un estudio experimental y de los gastos energéticos mucho más detallado, en este diseño preliminar se va a considerar que se alimenta directamente una mezcla en fase vapor a 400 °C compuesta por un 50% de AGVs y un 50% de agua. Es decir, de las 226 ton/día, que se obtienen en el proceso de digestión, entrarían al reactor de lecho fijo 3.25 ton/día de agua y 3.25 ton/día de AGVs.

Para realizar el diseño, en primer lugar, debe calcularse el volumen de lecho necesario para poder tratar 6,5 ton/día de mezcla y a partir de éste se determina el volumen del reactor. Por otro lado, como se ha visto a lo largo de este estudio, el sistema de condensación también es muy importante, por lo que se va a diseñar un condensador total capaz de recuperar las cetonas formadas. Una vez diseñados estos dos equipos se puede realizar un esbozo del proceso completo.

6.1. Diseño de un reactor de lecho fijo

Antes de realizar el diseño del proceso a mayor escala, es imprescindible conocer qué volumen de reactor se deberá emplear para procesar un caudal determinado de AGVs. Estos volúmenes se van a

obtener a partir de los datos obtenidos en el laboratorio y a partir de unos caudales predeterminados por el tipo de digester anaerobio empleado en la industria. Los datos del laboratorio que se han utilizado para calcular el volumen del reactor son los siguientes:

- Caudal de alimentación: $Q_{AGVs}=0.143$ mL/min
- Peso molecular global: $PM_{global}= 47.97$ g/mol
- Temperatura de operación: $T_{op}=673.15$ K
- Flujo másico: $m_{lab}=8.503 \cdot 10^{-3}$ kg/hr

Siendo las características del reactor y del lecho fijo las siguientes:

- Masa de catalizador: $m_{cat}=2.5$ g
- Masa de carburo de silicio: $m_{SiC}=5$ g
- Diámetro exterior: $d_{ext}=9.525$ mm
- Diámetro interior: $d_{int}=7.747$ cm
- Longitud del reactor: $L_{reactor}=20$ cm
- Longitud del lecho: $L_{lecho}=10$ cm

A partir de estos valores se especifica el volumen del reactor utilizado en el laboratorio, el volumen del lecho fijo y la relación geométrica entre la longitud del lecho y el diámetro interior que se va a mantener constante a lo largo del cálculo.

$$V_{reactor,lab} = \pi \cdot L_{reactor} \cdot \left(\frac{d_{ext}}{2}\right)^2 = 1.425 \cdot 10^{-5} m^3 \quad \text{Ec.21}$$

$$V_{lecho,lab} = \pi \cdot L_{lecho} \cdot \left(\frac{d_{int}}{2}\right)^2 = 4.714 \cdot 10^{-6} m^3 \quad \text{Ec.22}$$

$$relacion = \frac{L_{lecho}}{d_{int}} = 12.908 \quad \text{Ec.23}$$

Aparte de esta relación geométrica, se va a mantener constante el tiempo de residencia en el lecho. Como se ha comentado anteriormente, la reacción tiene lugar en fase gas, por lo tanto, antes de realizar el cálculo del tiempo de residencia es necesario calcular el caudal de gas que entra en el reactor.

$$Q_{gas_{lab}} = \frac{(m_{lab}/PM) \cdot R \cdot T_{op}}{P} = 163.172 \text{ mL/min} \quad \text{Ec.24}$$

$$\tau_{lecho} = \frac{V_{lecho}}{Q_{gas_{lab}}} = 1.733 \text{ s} \quad \text{Ec.25}$$

Se considera que se va a alimentar un caudal másico (m_2) de 6.497 ton/día de mezcla agua/AGVs. Calculando el caudal de gas que se alimentaría en este caso y manteniendo el tiempo de residencia, se

puede calcular el volumen del lecho. La masa de catalizador requerida en el reactor se calcula por medio la relación de masas de la ecuación 28.

$$Q_{gas_2} = \frac{(m_2/PM) \cdot R \cdot T_{op}}{P} = 0.087 \text{ m}^3/s \quad \text{Ec.26}$$

$$V_{2lecho} = \tau_{lecho} \cdot Q_{gas_2} = 0.15 \text{ m}^3 \quad \text{Ec.27}$$

$$m_{cat2} = m_2 \cdot \frac{m_{lab}}{m_{cat}} = 79.594 \text{ kg} \quad \text{Ec.28}$$

Una vez calculado el volumen del lecho fijo, por medio de la relación geométrica definida anteriormente, se obtiene una longitud de lecho de 3.169 m y un diámetro interior de 245.5 mm. Por motivos de diseño, se decide que la longitud del reactor va a ser un 30% superior a la longitud del lecho, es decir, 4.12 m.

En este tipo de reactores de lecho fijo y en reacciones en fase gas, es importante controlar la caída de presión, ya que esta variación de la presión supone cambios en otros parámetros que afectarían al rendimiento como puede ser la concentración de reactivo, el caudal, el tiempo de residencia, la conversión, etc. Por ello, mediante la ecuación de Ergun, se va a calcular la caída de presión.

$$\Delta P = L_{2Lecho} \cdot \left[150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot u}{(dp)^2} + 1.75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot u^2}{\varepsilon^2 \cdot dp} \right] = 2.535 \text{ bar} \quad \text{Ec.29}$$

Siendo:

- Longitud del lecho, $L_{2lecho} = 3.169 \text{ m}$
- La porosidad que se estima en $\varepsilon = 0.4$ [24]
- Diámetro de partícula, $dp = 0.8 \text{ mm}$
- La velocidad, $u = Q_{gas}/Seccion = 1.829 \text{ m/s}$
- La densidad del gas, $\rho = 0.868 \text{ kg/m}^3$
- La viscosidad, $\mu = 2.33 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}\cdot\text{m}$

Una vez conocida la caída de presión, se puede calcular la presión necesaria a la entrada sumando a la caída de presión, la presión a la salida que era de 1 bar.

$$P_{ent2} = \Delta P_2 + 1 \text{ bar} = 3.535 \text{ bar} \quad \text{Ec.30}$$

Por lo tanto, la presión de diseño por motivos de seguridad se considerará 2 bares mayor, es decir 5.535 bares. Una vez conocida la presión de diseño, y sabiendo que el material empleado para el reactor será el mismo que el del laboratorio (acero inoxidable 316L) es posible calcular el espesor de diseño basándose en las normas UNE-EN 13445-3 [25] que corresponde al diseño de recipientes a presión.

$$e_{diseño2} = \frac{P_{diseño} \cdot d_{int2}}{2 \cdot Rp_{02} \cdot z - P_{diseño}} + c = 10.38 \text{ mm} \quad \text{Ec.31}$$

$$e_{N2} = 11 \text{ mm} \quad \text{Ec.32}$$

Siendo:

- El límite elástico: $Rp_{02}=210 \text{ Mpa}$ [26]
- La velocidad de corrosión del acero 316L es inferior a 0.10 mm/año, entonces para 10 años el parámetro c es igual a 1 mm. Aunque se sumarán 10 mm por motivos de seguridad
- Para el factor de soldadura z se coge un valor de 0.85 por motivos de seguridad.

Se obtiene un reactor con una longitud de 4.12 m y un diámetro exterior de 267 mm. Un reactor tan alto y con una sección tan pequeña puede ser peligroso. Si se considera, además, que la caída de presión es bastante elevada, sería interesante proponer un diseño alternativo.

En primer lugar, se pensó en un reactor multitubular, sin embargo, en este tipo de reactor si aparece algún tipo de defecto en los tubos, las propiedades a la salida del reactor se verán muy afectadas, puesto que la sección de paso de los reactivos se modificaría influyendo en las propiedades del lecho (velocidad, temperatura, concentración de reactivos, rendimiento, conversión, etc.). Por ello, se ha decidido proponer un reactor axial como el mostrado en las siguientes figuras.

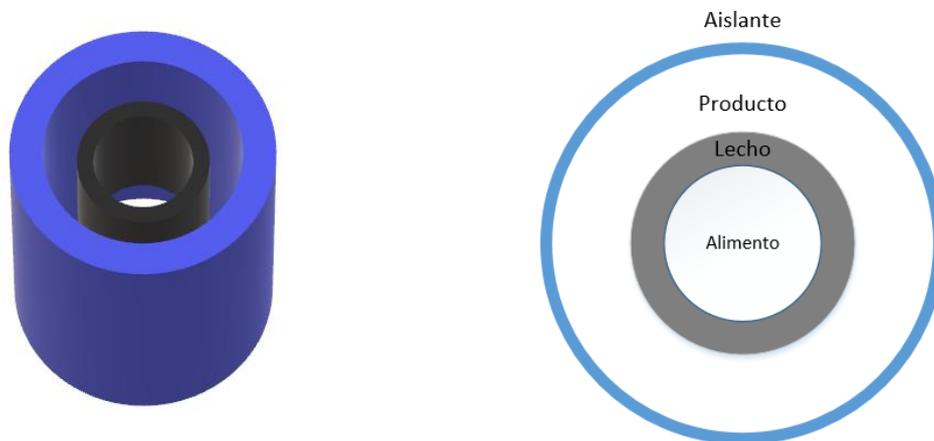


Figura 36. Vistas de la parte superior de reactor axial

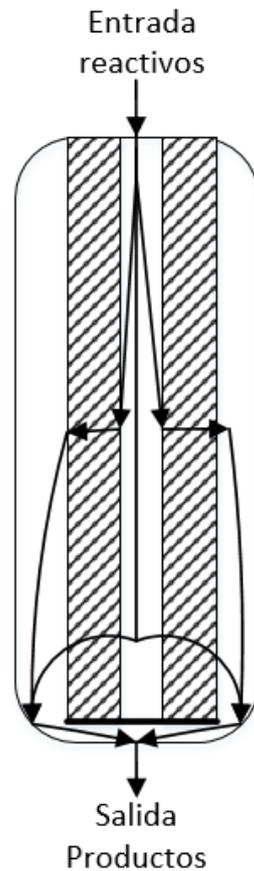


Figura 37. Vista lateral del reactor axial [27]

Como se puede observar en las figuras 36 y 37, el alimento, en este caso la mezcla de AGVs y agua, se introduce por la parte superior a través del anillo central. Una vez entra el alimento se dispersa hacia el lecho fijo, de forma más o menos uniforme, donde tiene lugar la reacción de descarboxilación cetónica. Los productos, en este caso la mezcla de cetonas y agua, salen por la parte exterior hacia el condensador. Además, este reactor se encuentra rodeado de un aislante (fibra de vidrio), para evitar en la medida de lo posible las pérdidas de calor.

Para el diseño del reactor se ha considerado que el flujo se reparte de manera uniforme a través del lecho.

Según la Norma UNE 60670, parte 4 "diseño y construcción", la velocidad máxima admisible de instalaciones receptoras de gas es de 20m/s, por ello en este caso se va a diseñar el reactor considerando que se impulsa un gas con una velocidad de 5m/s. A partir de esta velocidad y del caudal de gas (0.087 m³/s) se puede obtener la sección del anillo central (sección 1) y el diámetro de la misma.

$$seccion1 = \frac{Q_{gas}}{v_{ent}} = 0.017 m^2$$

Ec.33

$$d_1 = 148.5 \text{ mm} \quad \text{Ec.34}$$

Para que la caída de presión no sea muy elevada se pretende diseñar un lecho con un espesor de 10 cm (igual que el de laboratorio). La sección del lecho, o sección 2, se ha calculado como se muestra en las ecuaciones 33y 36.

$$seccion(1 + 2) = \pi \left(\frac{d_1 + 2e_{lecho}}{2} \right)^2 = 0.095 \text{ m}^2 \quad \text{Ec.35}$$

$$seccion2 = seccion(1 + 2) - seccion1 = 0.078 \quad \text{Ec.36}$$

Conocido el volumen del lecho requerido (0.15 m³) y conocido el espesor del lecho (10 cm), se puede calcular la longitud del lecho, se considera que es la misma que la del reactor puesto que el lecho ocupa prácticamente toda la longitud del reactor.

$$L_{reactor} = \frac{V_{lecho}}{\pi \cdot e_{lecho}^2 + \pi \cdot d_1 \cdot e_{lecho}} = 1.922 \text{ m} \quad \text{Ec.37}$$

Para comprobar el diseño, se vuelve a calcular la caída de presión.

$$\Delta P = e_{lecho} \cdot \left[150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot v}{(dp)^2} + 1.75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot v^2}{\varepsilon^2 \cdot dp} \right] = 0.332 \text{ bar} \quad \text{Ec.38}$$

Siendo:

- Espesor del lecho, $e_{lecho} = 10 \text{ cm}$
- La porosidad, $\varepsilon = 0.4$
- Diámetro de partícula, $dp = 0.8 \text{ mm}$
- La velocidad, $v = 5 \text{ m/s}$
- La densidad del gas, $\rho = 0.868 \text{ kg/m}^3$
- La viscosidad, $\mu = 2.33 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}\cdot\text{m}$

La caída de presión del reactor axial es de 0.332 bar, siendo muy inferior a la caída obtenida en el reactor anterior (2.535 bar), lo que supone un mayor control de la reacción de descarboxilación a lo largo de todo el reactor.

Para el anillo exterior, se ha considerado que la velocidad debe oscilar en torno a 10m/s, a partir del caudal y de este valor se ha calculado la sección de salida (86.58 cm²), siendo la distancia entre el lecho fijo y la pared del reactor de 7.74 mm. Para calcular el espesor de la pared del reactor se ha tenido en cuenta que el material empleado es acero 316L, se ha calculado la presión de diseño sumándole a la presión de entrada 2 bares por motivos de seguridad.

$$e_{aceroinox} = \frac{P_{diseño} \cdot d_{int}}{2 \cdot Rp_{02} \cdot z - P_{diseño}} + c = 5.34 \text{ mm} \quad \text{Ec.39}$$

$$e_N = 6 \text{ mm} \quad \text{Ec.40}$$

Siendo:

- El límite elástico: $Rp_{02}=210 \text{ Mpa}$ [26]
- La velocidad de corrosión del acero 316L es inferior a 0.10 mm/año , entonces para 10 años el parámetro c es igual a 1 mm . En este caso se sumarán 5 mm puesto que la presión a la cabeza es muy inferior al caso anterior.
- Para el factor de soldadura z se coge un valor de 0.85 por motivos de seguridad.

Para evitar las pérdidas de calor, se va a rodear el reactor de un aislante, se empleará fibra de vidrio con un espesor de 10 cm , siendo necesario un volumen de 0.129 m^3

6.2. Diseño del condensador

La mezcla de cetonas y agua que sale del reactor axial, se lleva a un condensador de coraza y tubos con un paso por coraza y uno por los tubos. Se va a considerar que se consigue una condensación total empleando agua como refrigerante.

Este diseño se ha realizado según el procedimiento detallado en el volumen 6 del Coulson & Richardson [28]. Las consideraciones previas que se han tenido en cuenta son:

- La temperatura de entrada de la mezcla de los vapores orgánicos con agua es de unos 400 °C ($T_{ent_{fc}}$).
- La temperatura de salida de la mezcla de los vapores orgánicos con agua es de 70 °C ($T_{sal_{fc}}$).
- La temperatura de entrada del refrigerante es de 20 °C (T_{ent_f}) mientras que la de la salida es de 50 °C (T_{sal_f}).

En primer lugar, es necesario calcular el calor intercambiado, para poder sacar el flujo másico requerido de refrigerante.

$$q = m_{fc} \cdot (Cp_{gas}(T_{ent_{fc}} - T_c) + L_c + Cp_{liq}(T_c - T_{sal_{fc}})) = 223.364 \text{ kW} \quad \text{Ec.41}$$

$$m_{ref} = \frac{q}{Cp_{liq}(T_{sal_f} - T_{ent_f})} = 1.781 \text{ kg/s} \quad \text{Ec.42}$$

Siendo:

- El flujo de vapor a condensar, $m_{fc}=6.497 \text{ ton/día}$.
- El calor específico del líquido, $Cp_{liq}=4.18 \text{ kJ/kgK}$ [29].
- El calor específico del gas, $Cp_{gas}=1.93 \text{ kJ/kgK}$ [29].
- La temperatura de condensación, $T_c=104 \text{ °C}$.
- El calor latente, $L_c= 2257 \text{ kJ/kg}$.

Una vez conocidos el calor y el flujo de refrigerante necesario, se empieza un proceso iterativo suponiendo un coeficiente global de intercambio de calor U de $900 \text{ W/m}^2\text{K}$ [28]. A partir de éste y de la diferencia media logarítmica de temperatura se puede estimar un área inicial para el condensador, sus dimensiones, y el número de tubos.

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{ent_{fc}} - T_{sal_f}) - (T_{sal_{fc}} - T_{ent_f})}{\ln\left(\frac{T_{ent_{fc}} - T_{sal_f}}{T_{sal_{fc}} - T_{ent_f}}\right)} = 154.17K \quad \text{Ec.43}$$

$$A_{ini} = \frac{q}{U \cdot \Delta T_{ml}} = 1.61 \text{ m}^2 \quad \text{Ec.44}$$

$$Nt = \frac{A_{ini}}{\pi \cdot D_o - 2e_{tubo}} = 17.501 \quad \text{Ec.45}$$

Para el cálculo del número de tubos se han seleccionados tubos de las siguientes características [28]:

- Diámetro exterior, $D_o=16 \text{ mm}$.
- Espesor del tubo, $e_{tubo}=1.6 \text{ mm}$

Con esto se puede calcular el coeficiente global para lo que se necesita el coeficiente individual del agua y el del vapor. Según Serth [30] el coeficiente de vapores que condensan en el exterior de tubos horizontales se puede determinar con la siguiente expresión:

$$h_{vap} = 1.52 \left(\frac{kl^3 \cdot \rho l^2 \cdot g}{4\mu l \cdot T} \right)^{1/3} = 9975 \text{ W/m}^2 \cdot K \quad \text{Ec.46}$$

Siendo:

- $T=m_{fc}/(L_{tubo} \cdot (N_{tubos})^{2/3})= 5.983 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$.
- $kl= 663 \cdot 10^{-3} \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [29]
- $\mu l=404.1 \cdot 10^{-6} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ [29]
- $\rho l=977.9 \text{ kg/m}^3$ [29]
- $n= 0.4$

Por otro lado, para calcular el coeficiente individual del agua a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ se puede utilizar la ecuación de Dittus-Boelter para fluidos que se calientan (Ec.49).

$$Re = \frac{4 \cdot m_{ref}/Nt}{\pi \cdot \mu_{L35} \cdot Di} = 1.368 \cdot 10^4 \quad \text{Ec.47}$$

$$Pr = \frac{Cp_{L35} \cdot \mu_{L35}}{k_{L35}} = 4.817 \quad \text{Ec.48}$$

$$h_{ref} = \frac{k_{L35}}{Di} \cdot 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^n = 4279 \text{ W/m}^2 \cdot K \quad \text{Ec.49}$$

Siendo:

- $k_{L35} = 623 \cdot 10^{-3} \text{ W/m} \cdot K$ [29]
- $\mu_{L35} = 719.1 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$ [29]
- $\rho_{L35} = 994.3 \text{ kg/m}^3$ [29]
- $Cp_{L35} = 4.174 \text{ kJ/kgK}$

A partir de la conductividad del acero 316 (17.5 W/mK [26]), de los dos coeficientes individuales calculados anteriormente y considerando un coeficiente de ensuciamiento global de 6000 W/m²K [28] se puede obtener un nuevo valor de U:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{vap}} + \frac{1}{h_{ens}} + \frac{e_{tubo} \cdot Do}{k_{acero} \cdot D_{ml}} + \frac{Do}{Di \cdot h_{ens}} + \frac{Do \cdot e_{tubo}}{D_{ml} \cdot k_{acero}} \quad \text{Ec.50}$$

De aquí se obtiene un U igual a 1150 W/m²K, por lo que se repite este proceso hasta que los valores de U_{supuesto} y U_{calculado} coincidan. En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 12. Cálculo iterativo del coeficiente global de intercambio de calor.

U _{supuesto} (W/m ² K)	U _{calculado} (W/m ² K)
900	1150
1150	1140

Finalmente, el condensador tiene las siguientes dimensiones:

- Área del condensador, A=1.26 m²
- Diámetro exterior de los tubos, Do=16 mm
- Diámetro interior de los tubos, Di=12.8 mm
- Número de tubos, Ntubos=15

6.3. Diseño de un proceso preliminar para la valorización de los AGVs procedentes de la digestión anaerobia de la biomasa.

Este diseño se pretende realizar como una ampliación de un proceso ya existente en el cual se produce biogás. Por lo tanto, se considera que los gastos de construcción (cimentación, elementos generales de seguridad, instalaciones auxiliares, etc.) se han tenido en cuenta antes de la realización de este diseño preliminar.

En la figura 38, se representa un diagrama de flujo del proceso, capaz de convertir la mezcla de agua y AGVs en una mezcla de cetonas.

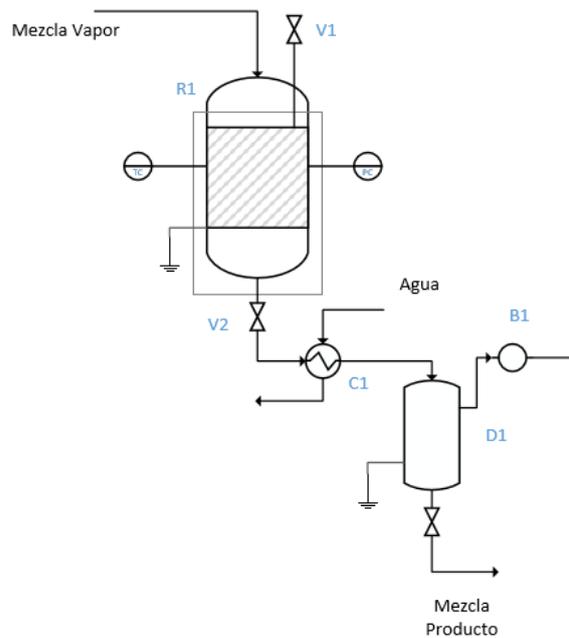


Figura38. Diagrama del proceso

La mezcla de AGVs y agua en fase vapor se alimenta a un reactor axial de lecho fijo de acero inoxidable 316L (R1), con un volumen de reactor de 0.213 m^3 y un volumen de lecho de 0.15 m^3 . Siendo las dimensiones del reactor las siguientes:

- El diámetro interno, $d_{\text{int}}=14.9 \text{ cm}$
- El espesor del lecho, $e_{\text{lecho}}=10 \text{ cm}$
- El espesor de salida, $e_{\text{sal}}=0.774 \text{ cm}$
- El espesor de la pared del reactor, $e_{\text{aceroinx}}=0.6 \text{ cm}$
- La longitud del reactor, $L_{\text{reactor}}=1.922 \text{ m}$

Además, por motivos de seguridad este reactor se encuentra provisto de una toma de tierra y una válvula de alivio (V1) con el fin de evitar sobrepresiones, accidentes eléctricos, incendios, etc. Asimismo, se equipa con un controlador de presión y otro de temperatura para verificar que la reacción se está dando en las condiciones adecuadas. Por otro lado, a la salida del reactor se ha implementado una válvula de retención (V2) que impide la inversión de la circulación del fluido.

A la salida del reactor, la mezcla de cetonas y agua en fase vapor se lleva a un condensador de acero inoxidable 316 con las siguientes características:

- Área del condensador, $A=1.26 \text{ m}^2$
- Diámetro exterior de los tubos, $D_o=16 \text{ mm}$
- Diámetro interior de los tubos, $D_i=12.8 \text{ mm}$
- Número de tubos, $N_{\text{tubos}}=15$

Finalmente, la mezcla producto ya condensada se lleva a un tanque de almacenamiento de 10 m^3 provisto de una toma tierra, una válvula de retención (V3), y una bomba de vacío para sacar del circuito los gases no deseados, principalmente CO_2 .

La salida de la válvula de alivio de presión V1 y la salida de la bomba de vacío estarán conectadas a un depósito de emergencia ya instalado en la planta.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] “BP Statistical Review of World Energy 2016 | 2016 | Notas de prensa | Prensa | BP España.” [Online]. Available: https://www.bp.com/es_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2016/bp-statistical-review-world-energy-2016.html. [Accessed: 16-Jun-2018].
- [2] “Calentamiento Global.” [Online]. Available: <https://calentamientoglobalclima.org/category/emisiones/page/2/>. [Accessed: 16-Jun-2018].
- [3] G. P. Romanelli, D. M. Ruiz, and G. A. Pasquale, “Química de la biomasa y los biocombustibles,” p. 113, 2016.
- [4] D. Stanikova, M. Surova, L. Ticha, M. Petrasova, D. Virgova, M. Huckova, M. Skopkova, D. Lobotkova, L. Valentinova, M. Mokaň, J. Stanik, I. Klimes, and D. Gasperikova, “Manual del biogás,” *Physiol. Res.*, vol. 64, no. 6, pp. 883–890, 2015.
- [5] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from waste and renewable resources*. 2008.
- [6] P. Weiland, “Biogas production: Current state and perspectives,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 4, pp. 849–860, 2010.
- [7] M. H. Gerardi, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. 2003.
- [8] P. Weiland, “Biomass digestion in agriculture: A successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany,” *Eng. Life Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 302–309, 2006.
- [9] R. Kleerebezem, B. Joosse, R. Rozendal, and M. C. M. Van Loosdrecht, “Anaerobic digestion without biogas?,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 14, no. 4, pp. 787–801, 2015.
- [10] C. B. Granda, M. T. Holtzapfel, G. Luce, K. Searcy, and D. L. Mamrosh, “Carboxylate platform: The MixAlco process part 2: Process economics,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 107–124, 2009.
- [11] V. Díaz Martínez, “La industria de los PHA: cuando el plástico es natural,” *BiotechSpain*, pp. 1–6, 2010.
- [12] B. Oliver-Tomas, “TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA A PRODUCTOS QUÍMICOS DE INTERÉS Y CARBURANTES,” 2017.
- [13] B. Oliver-Tomas, M. Renz, and A. Corma, “High Quality Biowaxes from Fatty Acids and Fatty Esters: Catalyst and Reaction Mechanism for Accompanying Reactions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 45, pp. 12870–12877, 2017.
- [14] B. Oliver-Tomas, M. Renz, and A. Corma, “Ketone Formation from Carboxylic Acids by Ketonic Decarboxylation: The Exceptional Case of the Tertiary Carboxylic Acids,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 52, pp. 12900–12908, 2017.
- [15] A. Pulido, B. Oliver-Tomas, M. Renz, M. Boronat, and A. Corma, “Ketonic decarboxylation reaction mechanism: A combined experimental and DFT study,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 1, pp. 141–151, 2013.
- [16] L. M. Orozco, M. Renz, and A. Corma, “Cerium oxide as a catalyst for the ketonization of aldehydes: Mechanistic insights and a convenient way to alkanes without the consumption of external hydrogen,” *Green Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1555–1569, 2017.
- [17] A. Corma, B. Oliver-Tomas, M. Renz, and I. L. Simakova, “Conversion of levulinic acid derived valeric acid into a liquid transportation fuel of the kerosene type,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 388–389, pp. 116–122, 2014.

- [18] B. O. Tomas and M. Renz, "Conversión de biomasa a productos químicos de interés y keroseno mediante descarboxilación cetónica e hidrodeseoxigenación – Máster en Química Sostenible – TESIS DE MÁSTER," 2012.
- [19] M. C. Muñoz, S. Gallego, J. I. Beltrán, and J. Cerdá, "Adhesion at metal-ZrO₂ interfaces," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 61, no. 7, pp. 303–344, 2006.
- [20] K. Tanabe, "Surface and catalytic properties of ZrO₂," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 3–4, pp. 347–364, 1985.
- [21] T. Yamaguchi, "Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support," *Catal. Today*, vol. 20, no. 2, pp. 199–217, 1994.
- [22] E. Woolfenden, "Gas Chromatography Principles, Techniques, and Applications," *Gas Chromatogr.*, 1970.
- [23] S. Taco Vasquez, J. Dunkleman, S. K. Chaudhuri, A. Bond, and M. T. Holtzaple, "Biomass conversion to hydrocarbon fuels using the MixAlco™ process at a pilot-plant scale," *Biomass and Bioenergy*, vol. 62, no. December 2010, pp. 138–148, 2014.
- [24] A. Nguyen and A. Van Nguyen, "Relationship between packing structure and porosity in fixed beds of equilateral cylindrical particles," *Cutis*, vol. 93, no. 1, pp. 43–46, 2014.
- [25] E. Standard, "Norma española UNE-EN 13445-3: Recipientes a presión no sometidos a llama (Parte 3, diseño)," 2010.
- [26] N. Isaías and Q. Mora, "Low Carbon," p. 3336, 2000.
- [27] "The radial reactor type for the catalytic dehydrogenation of hydrocarbons." [Online]. Available: <http://russianpatents.com/patent/215/2154523.html>. [Accessed: 02-Sep-2018].
- [28] J. M. Coulson, J. F. Richardson, J. R. Backhurst, and J. H. Harker, *Chemical Engineering Design*, 7th Editio. Elsevier B.V, 2005.
- [29] J. F. Coronel Toro, L. Perez, and L. M. De oliva, *Gráficas y Ecuaciones de Transmisión de Calor*, vol. 3. 2013.
- [30] R. wa Serth, *Process Heat Transfer: Principles and application*, no. April. Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [31] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 2013.
- [32] "CEPCI Updates: January 2018 (prelim.) and December 2017 (final) - Chemical Engineering." [Online]. Available: <https://www.chemengonline.com/cepci-updates-january-2018-prelim-and-december-2017-final/?printmode=1>. [Accessed: 05-Sep-2018].

PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO DE INVERSIÓN

Para la elaboración de este presupuesto se ha tenido en cuenta únicamente el diseño de la instalación, es decir, no van a estar incluidos los costes de explotación. Además, se ha considerado que se trata de una ampliación de un proceso ya existente, por ello, no se han tenido en cuenta los costes de terreno y edificios.

En primer lugar, se va a estimar el valor económico de los equipos instalados, que podrá ser amortizable según su vida útil. Para ello se ha calculado el coste actualizado de los equipos mediante los Índices CEPCI, teniendo en cuenta, además, el efecto de la capacidad y del tiempo de los equipos en el coste del mismo.

Asimismo, se ha determinado en este presupuesto el coste del catalizador, del relleno y del aislamiento.

Por otro lado, se ha incluido el coste del diseño en el cual se ha tenido en cuenta, el coste de la mano de obra y de las aplicaciones informáticas, donde se ha incluido la amortización correspondiente, previendo una vida útil de 6 años.

Los gastos generales hacen referencia a diversos gastos fijos en concepto de mantenimiento, limpieza, suministros y gastos de desplazamiento entre otros, se aplicará un porcentaje del 12%. Aunque se trata de un trabajo de Fin de Máster se ha considerado que hay beneficio industrial, aplicando un porcentaje del 6%.

1.1. Estimación del coste de los equipos

El cálculo del inmovilizado se basa en una serie de estimaciones para garantizar un coste aproximado y actualizado de cada uno de los equipos. Sin embargo, en este tipo de proyectos hay que tener en cuenta otros factores como:

- Maquinaria y aparatos.
- Gastos de instalación de la maquinaria
- Tuberías y válvulas
- Instrumentos de medida y control
- Instalación eléctrica
- Instalaciones auxiliares
- Honorarios de proyecto y de dirección de montaje
- Contrata de obras
- Gastos imprevistos

En este estudio económico se ha tomado como base el Método de las Correlaciones (Sinnot-Towler) [31], en el cual se estima el coste de compra de los aparatos a partir de:

- Índice de Costes de Plantas de Ingeniería Química (CEPCI),
- Una serie de fórmulas que tienen en cuenta el año, el material empleado y un parámetro característico de cada equipo.

El coste de los equipos, C_e , se puede calcular de la siguiente forma:

$$C_e = a + b \cdot S^n \quad \text{Ec.1}$$

Donde a y b son constantes características de cada equipo y S es el parámetro dimensional para estimar el coste del equipo. El precio obtenido se tiene que actualizar aplicando el índice CEPCI:

$$C_e^{\text{actual}} = C_e \cdot \frac{\text{CEPCI actual}}{\text{CEPCI referencia}} \quad \text{Ec.2}$$

Tabla 1. Índice CEPCI [32]

Año	Índice CEPCI
1988	342.5
2008	575.4
2016	541.7
2017	567.5

Estos precios de compra, además, están referidos al acero al carbono, por lo que hay que multiplicarlos por un factor relativo al coste de material.

Tabla2. Factor de coste del material

Material	f_m
Acero al carbono	1
Aluminio y bronce	1.07
Acero inoxidable AISI 304	1.3
Acero inoxidable AISI 316	1.3

$$C_e(\text{material}) = C_e \cdot f_m \quad \text{Ec.3}$$

Una vez calculado el coste de cada equipo se puede calcular el coste total de compra de los equipos, C, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$C = \sum C_e \quad \text{Ec.4}$$

En la Tabla 3, se han recopilado los costes de los equipos que se van a presupuestar, mediante el método de las correlaciones.

Tabla 3. Tabla con todos los costes de los equipos sumados

Descripción del equipo	S (parámetro característico)	Material	Coste actualizado
Reactor de lecho fijo	1.992 (m)	Acero inoxidable 316	8620 €
Condensador(intercambiador de carcasa y tubos)	1.332 (m ²)	Acero inoxidable 316	2428 €
Bomba de vacío rotativa en seco 6m ³ /hr	250 (W)	Acero al carbono	655 €
Tanque de almacenamiento	10 (m ³)	Acero al carbono	7938 €

Siendo el coste total de los equipos de 19641.36 €.

Para realizar el presupuesto es necesario tener en cuenta los costes directos asociados a la mano de obra, la instrumentación necesaria, equipos auxiliares, instrumentos de control. Para cada equipo se asignará la Mano de obra necesaria para su instalación, además del resto de coste directos en forma de porcentaje del coste total.

1.2. Coste de materias primas.

Una vez conocido el coste de los equipos es necesario determinar el coste del catalizador, del relleno y del aislante del reactor.

Del diseño conocemos los kilos de ZrO₂ y los kilos de SiC, por lo tanto, el coste del relleno del lecho se calculará sumando ambos valores. El precio del Óxido de circonio es de 85€/kg, obtenido de la Casa "ChemPur" puesto que era el único encontrado que cumplía con las especificaciones de diámetro y porosidad de partícula con una pureza del 99%. El carburo de silicio cuesta alrededor de 8.23€/ kg, obteniéndose de la empresa "Marphil", este precio se ha elegido puesto que era el más rentable.

$$C_{ZrO_2} = 85 \cdot 79.6 = 6.766 \text{ €} \quad \text{Ec.5}$$

$$C_{SiC} = 8.23 \cdot 159.2 = 1310.2 \text{ €} \quad \text{Ec.6}$$

En la Empresa "ISOVER", especialistas en asilamientos térmicos, se ha encontrado un coste de 87.5€/m³ para la fibra de vidrio y sabiendo que el volumen requerido es de 0.129m³, se puede calcular el coste de la siguiente forma:

$$C_{fibra} = 87.5 \cdot 0.129 = 11.29 \text{ €} \quad \text{Ec.7}$$

1.3. Presupuesto

Para la realización del presupuesto se ha utilizado la versión de prueba del programa Menfis. Este presupuesto se ha estructurado en 6 capítulos diferentes. Como se ha comentado anteriormente, se trata de un presupuesto de inversión y no se tienen en cuenta los costes de construcción de la planta, puesto que este diseño consiste en la ampliación de una instalación ya existente.

En el primer capítulo se han incluido los costes relativos al diseño del proceso, teniendo en cuenta la mano de obra y la amortización de los equipos y softwares informáticos empleados. En ambos casos se ha considerado una vida útil de 6 años, por lo tanto, se ha multiplicado el precio de cada uno por los 4 meses de utilización y se ha dividido por 72 meses (6 años).

Los capítulos 2 a 5 corresponden con la instalación de cada uno de los equipos del proceso, en ellos se ha incluido la mano de obra y un porcentaje de costes directos complementarios, que puede llegar a incluir la instalación, los elementos de control, tubería y cañerías, instalaciones auxiliares y de seguridad. Este porcentaje es distinto para cada equipo, puesto que no en todos hay que realizar las mismas operaciones.

- En el reactor axial, el tanque de almacenamiento y el condensador se ha considerado que este porcentaje es del 40%, e incluye los costes de la instalación, las válvulas y tuberías, instalaciones auxiliares, instalaciones de seguridad (toma de tierra) y de control, etc.
- Para la bomba de vacío se ha estimado un porcentaje de 10%.

Finalmente, el capítulo 6 corresponde al coste de las materias primas necesarias para la instalación del reactor

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

Número	Ud	Descripción	PRESUPUESTO	Precio	Subtotal	Importe
1		Diseño del proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles				
		Diseño del proceso para la valoración de AGVs, teniendo en cuenta únicamente los coste ralcionados al diseño.				
1.1	u	Mathcad (PTC versión estudiantes)		1.00	44.24 €	44.24 €
1.2	u	Paquete Office		1.00	62.42 €	62.42 €
1.3	h	Máster en Ingeniería Química		150.00	50.00 €	7,500.00 €
1.4	h	Tutor		10.00	50.00 €	500.00 €
1.5	h	Tutor2		10.00	50.00 €	500.00 €
1.6	u	Ordenador HP		1.00	33.33 €	33.33 €
Total Capítulo 1						8,639.99 €

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

Número	Ud	Descripción	PRESUPUESTO	Precio	Subtotal	Importe
2		Instalación de un reactor radial de Lecho Fijo Instalación de un reactor radial de 0.213 m3, de acero inoxidable 316L				
2.1	u	Reactor de radial de lecho fijo		1.00	8,620.00 €	8,620.00 €
2.2	h	Máster en Ingeniería Química		40.00	50.00 €	2,000.00 €
2.3	h	Técnico especializado en reactores		80.00	30.00 €	2,400.00 €
2.4	h	Operario de montaje		80.00	15.00 €	1,200.00 €
2.5	%	Costes directos complementarios		0.40	14,646 €	5,858.40 €
Total Capítulo 2						20,078.40 €

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

Número	Ud	Descripción	PRESUPUESTO	Precio	Subtotal	Importe
3		Instalación de un condensador total				
		Instalación de un condensador de carcasa y tubos de acero inoxidable 316, con un area de intercambio de 1.26 m2 , con 15 tubos con diámetro exterior de 16 mm y diámetro interior de 12.8mm				
3.1	u	Condensador total		1.00	2,427.76 €	2,427.76 €
3.2	h	Técnico especializado		10.00	30.00 €	300.00 €
3.3	%	Costes directos complementarios		0.40	2,727.76 €	1,091.10 €
Total Capítulo 3						3,818.86 €

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

Número	Ud	Descripción	PRESUPUESTO	Precio	Subtotal	Importe
4		Instalación de una Bomba de vacío Instalación de una bomba de vacío de 250 W acoplada al depósito de almacenamiento				
4.1	u	Bomba de vacío		1.00	655.40 €	655.40 €
4.2	h	Técnico especializado		8.00	30.00 €	240.00 €
4.3	%	Costes directos complementarios		0.10	895.00 €	89.50 €
Total Capítulo 4						984.90 €

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

Número	Ud	Descripción	PRESUPUESTO	Precio	Subtotal	Importe
5		Instalación de un tanque de almacenamiento Instalación de un tanque de almacenamiento de 10 m3, de acero al carbono.				
5.1	u	Tanque de almacenamiento		1.00	7,938.20 €	7,938.20 €
5.2	h	Técnico especializado		20.00	30.00 €	600.00 €
5.3	h	Operario de montaje		20.00	15.00 €	300.00 €
5.4	%	Costes directos complementarios		0.40	8,838.20 €	3,535.28 €
Total Capítulo 5						12,373.48 €

Diseño de un proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles procedentes de la digestión anaeróbica de la biomasa

Número	Ud	Descripción	PRESUPUESTO	Precio	Subtotal	Importe
6		Materias Primas Incluyen el catalizador, el relleno y el aislante				
6.1	kg	Oxido de Circonio		79.60	85.00 €	6,766.00 €
6.2	kg	Carburo de silicio		87.50	8.23 €	720.13 €
6.3	m ³	Fibra de vidrio		0.13	87.50 €	11.38 €
Total Capítulo 6						7,497.51 €
Total Presupuesto						53,393.14 €

RESUMEN DEL PRESUPUESTO

Código	Descripción	Importe	%
1	Diseño del proceso para la valorización de ácidos grasos volátiles	8,639.99	16.18 %
2	Instalación de un reactor radial de Lecho Fijo	20,078.40	37.60 %
3	Instalación de un condensador total	3,818.86	7.15 %
4	Instalación de una Bomba de vacío	984.90	1.84 %
5	Instalación de un tanque de almacenamiento	12,373.48	23.17 %
6	Materias Primas	7,497.51	14.04 %

TOTAL EJECUCIÓN MATERIAL..... 53,393.14 €

12 % Gastos Generales..... 6,407.18 €

6 % Beneficio Industrial..... 3,203.59 €

TOTAL PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA..... 63,003.91 €

21 % I.V.A. 13,230.82 €

TOTAL PRESUPUESTO DE BASE POR LICITACIÓN..... 76,234.73 €

Asciende el presupuesto proyectado, a la expresada cantidad de:
SETENTA Y SEIS MIL DOSCIENTOS TREINTA Y CUATRO EUROS CON SETENTA Y TRES
CÉNTIMOS

11 de Septiembre de 2018

LA PROPIEDAD

LA DIRECCIÓN TÉCNICA

LA CONSTRUCTORA

Fdo.:

Fdo.:

Fdo.: