



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Título del trabajo:

Procesamiento hidrotermal de residuos vínicos  
para la producción de biocombustibles.

English tittle:

Hydrothermal processing of wine industry  
wastes for the production of biofuels.

Autor/es

Pamela Lizeth Sandovalín Cangahuamín

Director/es

Isabel Suelves Laiglesia (Director)

Alejandro Ayala Cortés (Codirector)

Alberto Gonzalo Callejo (Ponente)

Titulación del autor

Máster Universitario en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2024



## RESUMEN

En los últimos años, el abuso en el uso de combustibles fósiles ha agravado los problemas medioambientales existentes como el aumento de gases de efecto invernadero, la lluvia ácida o el aumento de temperaturas, entre otros. Además, dada la naturaleza no renovable de los combustibles fósiles, eventualmente llegar  un desabastecimiento energético, como consecuencia es necesario considerar nuevas fuentes de energía más limpias para sustituirlos. La biomasa es una de las mejores alternativas para la producción de energía, principalmente en forma de biocombustibles además de productos químicos, de valor añadido dada su abundancia y renovabilidad. Entre los principales biocombustibles generados a partir de biomasa están el biodiésel y el bioetanol.

El bioetanol se obtiene mediante fermentación de los azúcares de distintos tipos de biomasa, tales como uva, remolacha azucarera, caña de azúcar y cereales y su uso principal es como combustible. Sin embargo, el etanol también forma parte de los solventes más usados en la industria moderna, en alimentación, como disolvente de colorantes, en la producción de bebidas alcohólicas, en cosmética y el sector farmacéutico, entre otros. En la industria vinícola, el principal residuo es el orujo de la uva, que está compuesto por semillas, hollejos y escobajo. Este alcohol se genera como un producto de la destilación, que se realiza para extraer el azúcar. A lo largo del proceso, se generan diferentes residuos líquidos y/o sólidos. Entre ellos, los residuos líquidos denominados vinazas, se caracterizan por tener alta carga de materia orgánica, que si se vierte sin un tratamiento previo puede causar contaminación en el medio ambiente.

Una alternativa muy interesante para la valorización de este tipo de biomasa, con alto contenido en humedad, es el tratamiento hidrotermal. Este procesamiento permite obtener distintos productos (biocarbón, bioaceite, gas y fase acuosa) utilizando agua como medio de reacción. En el presente trabajo se realizó un estudio paramétrico para la valorización de los diferentes productos, estudiando diferentes variables como temperatura (200, 250, 300, 350 y 400  C), concentración de vinaza (0, 25, 50, 75 y 100 %p), tiempo de residencia (0, 2, 3, 4 y 6 h) y presión inicial (0, 10 y 20 bar) y su influencia en los rendimientos y propiedades de los productos.

Los principales resultados revelaron que el uso de vinaza en la licuefacción y co-licuefacción con granilla de uva, permiten reducir la demanda de agua pura requerida para

el procesamiento hidrotermal, ya que actúa como reactivo y solvente. A partir de los rendimientos de los distintos productos obtenidos, se determinó que la variable más importante es la temperatura pues influye en las propiedades del biocarbón y bioaceite. Para este último se obtuvo un rendimiento máximo de 59,13 %p a una temperatura de 200 °C, una presión de 10 bar y una concentración de vinaza del 100 %p. El aumento de la temperatura puede generar reacciones secundarias produciendo una disminución en el rendimiento del bioaceite. Por otro lado, la concentración de vinaza también influye en la producción del bioaceite, es decir, la cantidad de agua de reacción tiene que ser mayor que la de vinaza, ya que favorece la hidrólisis, y con ello facilita la producción de bioaceite y se reduce la del gas.

En definitiva, el principal objetivo del presente trabajo es la valoración de residuos acuosos provenientes de la industria vinícola para su uso como solvente o reactivo, para la producción de biocombustibles. Generar productos a partir de la vinaza y analizar sus características generales mediante análisis elemental, cromatografía de gases, y con ello cuantificar su poder calorífico.

En relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) que se abordan en este trabajo fin de máster, se destacan los siguientes:

**ODS 7.** Garantizar el acceso a una energía asequible, segura y moderna para todos. Con la meta 7.a Aumentar la cooperación internacional para facilitar el acceso a la investigación y la tecnología relativa a la energía limpia.

**ODS 9.** Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización inclusiva y sostenible y fomentar la innovación. Con la meta 9.b. Apoyar el desarrollo de tecnologías, la investigación y la innovación nacionales en los países en desarrollo.

**ODS 12.** Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles. Con la meta 12.2. Lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales.

## Contenido

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Introducción.....   | 1  |
| 1.1   | Contexto actual .....   | 1  |
| 1.2   | Sector vitivinícola .....   | 3  |
| 1.2.1 | Producción de vinaza.....   | 5  |
| 1.3   | Procesos de conversión de la biomasa .....                            | 6  |
| 2     | Objetivos.....  | 11 |
| 3     | Metodología.....  | 12 |
| 3.1   | Materias primas.....  | 12 |
| 3.2   | Variables de operación.....   | 12 |
| 3.3   | Procesamiento hidrotermal .....                                       | 12 |
| 3.4   | Metodología analítica.....  | 17 |
| 4     | Resultados.....   | 19 |
| 4.1   | Procesamiento hidrotermal de vinaza .....                             | 19 |
| 4.2   | Licuefacción hidrotermal de vinaza: Influencia de la temperatura..... | 19 |
| 4.3   | Co-licuefacción hidrotermal de vinazas y granilla de uva.....         | 21 |
| 4.3.1 | Influencia de la temperatura .....                                    | 21 |
| 4.3.2 | Influencia de la presión.....   | 22 |
| 4.3.3 | Influencia del tiempo de residencia .....                             | 23 |
| 4.3.4 | Influencia de la concentración de vinazas .....                       | 24 |
| 4.4   | Caracterización de los productos .....                                | 25 |
| 4.5   | Composición de la corriente gaseosa .....                             | 29 |
| 4.5.1 | Licuefacción hidrotermal de las vinazas. ....                         | 30 |
| 4.5.2 | Co-licuefacción hidrotermal de vinazas y granilla de uva. ....        | 30 |
| 5     | Conclusiones.....   | 35 |
| 6     | Bibliografía.....   | 36 |

7 ANEXO ..... 41

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Consumo de biocombustibles en la UE en tonelada equivalente de petróleo (ktoe) [8]. .....   | 3  |
| Figura 2. Evolución de la producción de vino en España 2018-2022 [11]. .....  | 4  |
| Figura 3. Procesos de conversión de Biomasa. ....   | 7  |
| Figura 4. Procesos hidrotermales en un diagrama de Presión vs Temperatura del agua. ....  | 9  |
| Figura 5. Evolución en la publicación de artículos científicos publicados con las palabras “supercritical gasification”, “hydrothermal liquefaction” y “hydrothermal carbonization”. .... | 10 |
| Figura 6. Fracción sólida denominada Biocarbón. ....  | 14 |
| Figura 7. Fases definidas en embudo de decantador. ....   | 14 |
| Figura 8. Diagrama del proceso experimental. ....   | 15 |
| Figura 9. Licuefacción hidrotermal de vinazas: Influencia de la temperatura. ....   | 21 |
| Figura 10. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la temperatura. ....   | 22 |
| Figura 11. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la presión. ....   | 23 |
| Figura 12. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia del tiempo de residencia. ....  | 24 |
| Figura 13. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la concentración de vinaza. ....   | 25 |
| Figura 14. Diagrama de Van Krevelen de bioaceites. ....   | 28 |
| Figura 15. Diagrama de Van Krevelen de biocarbón. ....  | 29 |
| Figura 16. Licuefacción hidrotermal de vinaza: Influencia de la temperatura en la composición de los gases. ....  | 30 |
| Figura 17. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la temperatura en la composición de los gases. ....  | 31 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 18. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la concentración de vinaza en la composición de los gases. .... | 32 |
| Figura 19. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia del tiempo de residencia en la composición de los gases. ....      | 33 |
| Figura 20. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la presión inicial en la composición de los gases. ....         | 34 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1. Comparación de los diferentes parámetros operacionales evaluados de la licuefacción y co-licuefacción de vinaza y granilla. .... | 16 |
| Tabla 2. Análisis de la materia prima.....  | 19 |
| Tabla 3. Caracterización de los productos obtenidos tras el procesamiento hidrotermal. ....   | 26 |
| Tabla 4s. Resultados de rendimientos.....   | 41 |
| Tabla 5s. Composición de gases (% mol). ....  | 42 |



# 1 Introducción

## 1.1 Contexto actual

El crecimiento exponencial del consumo energético y de la población ha provocado un aumento considerable de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. La presencia de estos gases en la atmósfera hace que la temperatura media del planeta se incremente debido a la retención del calor, generando problemas medioambientales que ponen en riesgo nuestro entorno y nuestra salud [1].

El principal causante de este problema es el uso de combustibles de origen fósil en el sector del transporte, ya que estos representan casi el 80% de la energía empleada a nivel mundial estimándose que la tasa de carbono para 2050 se duplicaría, lo que a su vez aumentaría la temperatura media global en 2 °C. Esta situación ha provocado la necesidad de reducir el consumo de origen fósil y como consecuencia se buscan alternativas más eficientes y de origen renovable [2].

La Unión Europea (UE) tiene como objetivo conseguir que Europa sea climáticamente neutra en el 2050, y para ello, se ha propuesto reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 90% para el 2040 en comparación con los niveles de 1990 [3]. Para conseguir esos objetivos, la biomasa es la mejor alternativa por su abundancia, renovabilidad y su neutralidad en emisiones de CO<sub>2</sub>, dado que su combustión no contribuye al efecto invernadero, es decir, el carbono liberado es el mismo que las plantas absorben y liberan durante su crecimiento. Por tanto, usar esta materia prima para la obtención de biocombustibles, permitirá en un futuro la sustitución de los combustibles tradicionales derivados del petróleo, además de reducir el impacto medioambiental y tener mayor seguridad energética. Otros de los factores que influye en la búsqueda de esta alternativa es el agotamiento de las reservas fósiles y el encarecimiento de los precios del petróleo en los últimos años para satisfacer la demanda creciente.

La biomasa está formada principalmente por celulosa (40-60 %p), hemicelulosa (15-30 %p) y lignina (10-30 %p), la concentración de cada una dependerá de la especie y otros factores como el clima, tipo de suelo, etc. Por otro lado, los elementos que constituyen la biomasa: son el carbono (30-60 %p), hidrógeno (5-6 %p), oxígeno (30-40

%p) y ceniza. Adicionalmente también se halla en menor proporción (inferior a 1 %) nitrógeno, cloro y azufre [4]. Una de las principales diferencias en la composición de los combustibles fósiles y renovables es su contenido en oxígeno, siendo en las fuentes fósiles casi nula.

Con el objetivo de reducir el impacto ambiental en el sector del transporte, en los últimos años ha surgido el concepto de biorrefinería, en el cual promueve el uso de la biomasa para la producción de biocombustibles. Estos biocombustibles se clasifican en cuatro generaciones en función de su origen y la tecnología empleada para su producción. La primera generación usa cultivos agrícolas destinados al consumo humano como el maíz o caña de azúcar. La segunda generación emplea biomasa lignocelulósica procedente residuos agrícolas o forestales y/o subproductos industriales [1]. En cambio, la tercera generación se produce a partir de algas [5]. Finalmente, la cuarta generación utiliza organismos modificados genéticamente.

Entre los principales biocombustibles se encuentra el biodiésel y el bioetanol. El biodiésel se obtiene de aceites vegetales, grasas animales o aceites de cocina usados mediante reacciones de transesterificación y esterificación. Este biocombustible puede emplearse directamente o mezclarse con diésel tradicional sin realizar modificaciones adicionales en el motor.

En la actualidad, el bioetanol es el biocombustible más empleado y se obtiene de la caña de azúcar, remolacha y/o cereales. Los principales productores de bioetanol son Estados Unidos (EE. UU) con 59,7 miles de millones de litros y Brasil con 32,5 miles de millones de litros en 2022 a partir de maíz y caña de azúcar, respectivamente [6]. Mientras que en la EU su producción es de 5.570 millones de litros. Concretamente, en España la empresa Vertex Bioenergy en Babilafuente (Castilla y León), produce 250.000 metros cúbicos de etanol anuales a partir de cereales, en el que emplea el proceso de fermentación anaeróbica de azúcares de los cereales, produciendo biocombustible además de un aditivo para la gasolina (ETBE) [7]. En Europa, se utilizan mezclas con gasolina en bajas concentraciones de 5, 10 y 15% con características similares y alto poder calorífico, además de reducir las emisiones contaminantes.

Por otro lado, el consumo de biocombustibles en la EU ha aumentado en los últimos años. En la Figura 1 se observa que desde 2004 el consumo de biocombustibles ha mostrado un aumento significativo, alcanzando cierta estabilidad alrededor del 2011. En 2019 se registraron cerca de 18.000 ktoe (tonelada equivalente de petróleo), siendo el biodiésel el más usado con un 80,5%, el bioetanol con un 18% y el biogás con un 1,5% [8].

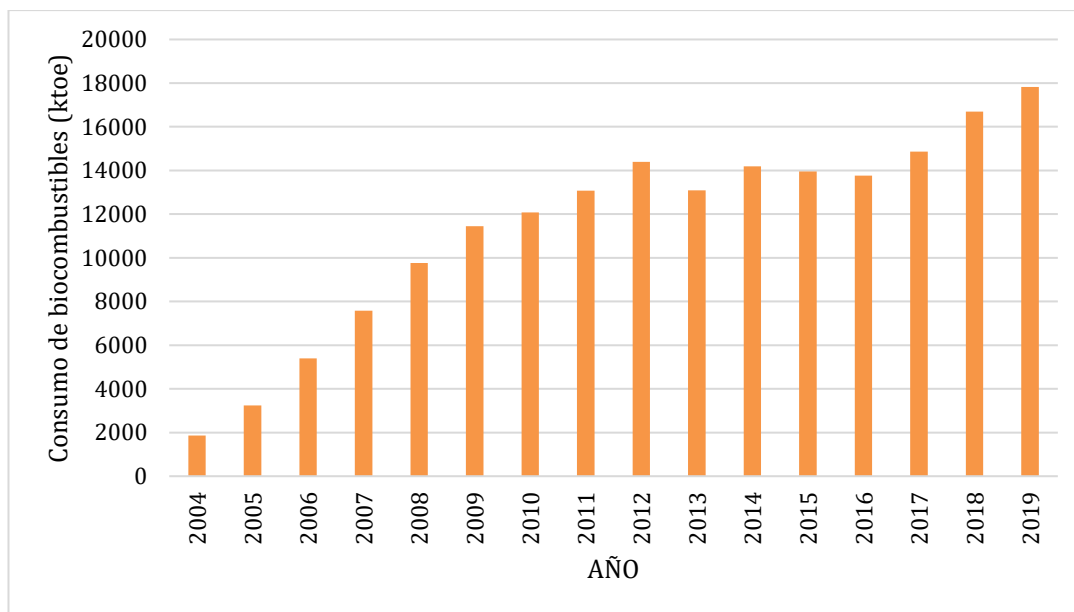


Figura 1. Consumo de biocombustibles en la UE en tonelada equivalente de petróleo (ktoe) [8].

## 1.2 Sector vitivinícola

A nivel mundial, España, con una producción de 28,3 millones de hectolitros se encuentra entre uno de los grandes productores de vino en 2023, concretamente en tercera posición, detrás de Francia con 48 millones de hectolitros e Italia con 38,3 millones de hectolitros [9].

El sector vitivinícola está muy condicionado con el cambio climático, ya que pone en riesgo la estabilidad y la calidad de la producción de la uva. El incremento de las temperaturas en los últimos años ha originado que se vivan episodios de intenso calor y largas sequías, produciendo gran estrés en la vid. Este estrés hídrico y térmico tienen un

impacto directo en la producción del vino, ya que la uva se cosecha antes de que alcance su maduración óptima [10]. A pesar de estos factores, en 2022 se superaron los 36,4 millones de hectolitros de vino producido en España [11]. La Figura 2 muestra el volumen de la producción de vino en España, en 2022 la producción de vino tuvo un descenso de un 5% respecto a la media anual de 38,25 millones de hectolitros. En 2018, se registró la mayor producción de vino en los últimos 5 años, alcanzando los 45 millones de hectolitros. Sin embargo, el año 2019 tuvo el peor registro con apenas 34 millones de hectolitros de vino, pero en 2020 se observa una recuperación de la producción dado que aumentó en más de 5 millones de hectolitros.

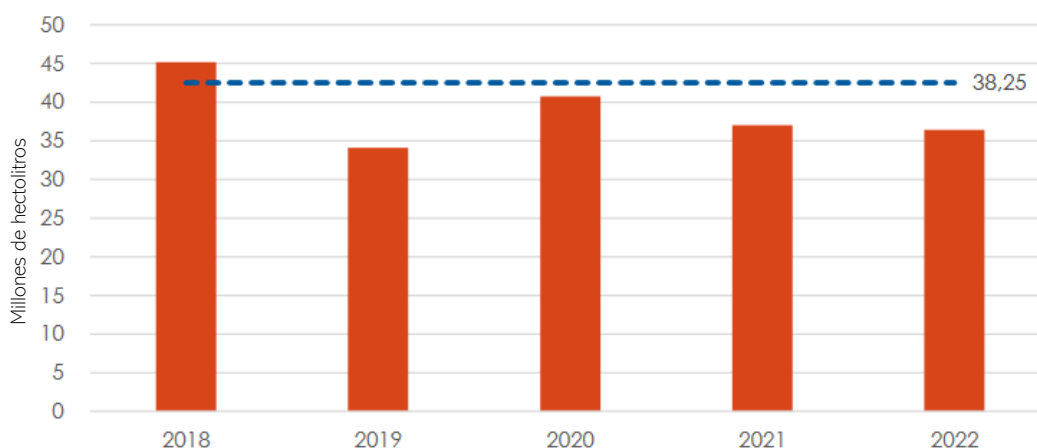


Figura 2. Evolución de la producción de vino en España 2018-2022 [11].

Cada vez son mayores los impactos climáticos que influyen en la calidad y producción de vino. Así mismo, se está alterando las regiones de cultivo, ocasionando una reducción de superficie de cultivo y/o desplazamiento a mejores zonas donde existan condiciones óptimas para su cultivo. Por tanto, se est n adaptando a estas nuevas condiciones climáticas, mediante el empleo de prácticas más sostenibles con el medio ambiente, reducción de pesticidas, fertilizantes y empleo de variedades más resistentes entre otros.

Por otro lado, en la producción del vino en España se producen entre dos y tres millones de toneladas al año de residuos o subproductos, de los cuales el 80-85% son residuos orgánicos. Estos residuos están compuestos principalmente por raspones (12%),

orujos (62%), lías (14%) y lodos (12%) [12]. El orujo de uva es, el principal, residuo sólido que se obtiene tras el prensado de la uva, contiene un 60-70 %p de humedad y representa entre el 20-25% de la uva prensada [13]. Está compuesto por las pieles y semillas (o granilla) de la uva. Las lías son el sólido precipitado en el fondo de los depósitos en los que tienen lugar la fermentación alcohólica, que son principalmente células de levadura [14]. Esta gran cantidad de residuos supone problemas tanto ambientales como económicos, ya que gestionarlos eficientemente es cada vez más costoso. La mayoría de los casos son tratados mediante procesos anaeróbicos generando lodos y biogás, el cual es empleado en el mismo proceso para reducir costes de energía. Por ello, con vistas al modelo de economía circular, es importante la revalorización de estos residuos mediante la obtención de productos de valor añadido.

### **1.2.1 Producción de vinaza**

Como se ha mencionado, el orujo es principal residuo de la producción de vino y es fuente de productos de alto valor como etanol, compuestos fenólicos, tartratos, malatos, ácido cítrico, aceites de semilla de uva, entre otros [15]. Según el Reglamento (CE) 491/2009 en Europa, el orujo y las lías producidas en el sector vitivinícola debe llevarse a las destilerías para recuperar el alcohol etílico [16]. El proceso de producción de alcohol genera como principal residuo, la vinaza, un subproducto alcohólico con alto contenido de materia orgánica.

En España, la principal materia prima para obtener este subproducto es a partir del vino o la remolacha azucarera. Mientras, en Sudamérica el principal productor de etanol de caña de azúcar es Brasil con una producción anual de 29.690 millones de litros (+11,9% en 2023) [17]. Independientemente de cuál sea la fuente de azúcares para la fermentación, todos los procesos para obtener etanol conllevan la generación de grandes cantidades de aguas residuales (vinazas), ya que se genera entre 10 y 15 litros por cada litro de alcohol producido. En función de la materia prima de partida, la vinaza se compone principalmente de un 93% de agua y un 7% de sólidos [18]. Se trata de una corriente con alta carga orgánica, con un pH bajo entre 3,5 y 5, una alta demanda bioquímica de oxígeno (DBO) entre 6-25 g/L, una alta demanda química oxígeno (DQO) entre 13,38 -31,6 g/L y alto contenido de sólidos entre 50-100g/L [19]. Estas

características pueden provocar salinización, sodificación y acidificación del suelo, por ello deben ser tratadas previamente.

La principal aplicación de la vinaza es la fertirrigación, es decir, se emplea como fertilizante a través del riego debido a su alto contenido orgánico. No obstante, es necesario tratar la vinaza antes de su uso, ya que contiene compuestos fitotóxicos, antibacterianos y recalcitrantes como fenoles, polifenoles y metales pesados que pueden ser perjudiciales para la fauna y el medio receptor. Además, el uso excesivo de esta técnica conlleva ciertos riesgos como la acumulación de nutrientes (calcio y potasio) en el suelo (sobrefertilización), que puede implicar a la lixiviación de sales a las aguas subterráneas y con ello a la eutrofización. También puede interferir en el proceso de fotosíntesis debido a la turbidez de la vinaza. Por otro lado, también tiene un efecto negativo en la ganadería ya que la vinaza en grandes cantidades en el suelo genera las condiciones ideales para la aparición de la mosca del establo. La presencia de este insecto produce estrés en las vacas provocando una disminución de leche y de peso del animal [18]. Por tanto, el uso de vinaza como fertilizante está limitado, por ello, es necesario buscar usos alternativos para su valorización que sean tanto económicamente viables como ambientalmente sostenibles. El principal inconveniente para ello es su alto contenido de humedad, de modo que se requiere un proceso de secado para su aprovechamiento energético. Por este motivo es una materia prima que puede ser adecuada para ser tratada hidrotermalmente con tratamientos que se describen en los siguientes apartados.

### **1.3 Procesos de conversión de la biomasa**

La biomasa puede ser transformada mediante diversos procesos obteniéndose una gran variedad de productos como biocombustibles (líquidos, sólidos o gaseosos), calor y productos químicos para la industria. Estos procesos de conversión de biomasa pueden clasificarse en procesos bioquímicos y termoquímicos. Los procesos bioquímicos utilizan microorganismos, como bacterias y/o levaduras, para transformar la biomasa, y se dividen en fermentación y digestión (anaerobia y aerobia). En la fermentación, la levadura convierte los azúcares de la biomasa en etanol, mientras que, en la digestión, se emplean

microorganismos para la degradación de compuestos orgánicos para producir calor, un digestado sólido y gases. Sin embargo, presentan ciertos inconvenientes como un bajo rendimiento del producto, falta de estabilidad y tiempos prolongados de operación [20]. Por otro lado, los procesos termoquímicos emplean calor para llevar a cabo la transformación de la biomasa. Estos procesos se consideran la mejor alternativa para la obtención de biocombustibles a partir de la biomasa, ya que son más rápido que los bioquímicos y presentan mayor eficiencia[21]. La velocidad de los procesos termoquímicos se debe a las altas temperaturas y a las reacciones involucradas en el proceso, mientras que los procesos bioquímicos son más lentos debido a la dependencia de la actividad biológica de los microorganismos. En la Figura 3 se presenta un esquema general de las distintas rutas de conversión de la biomasa.

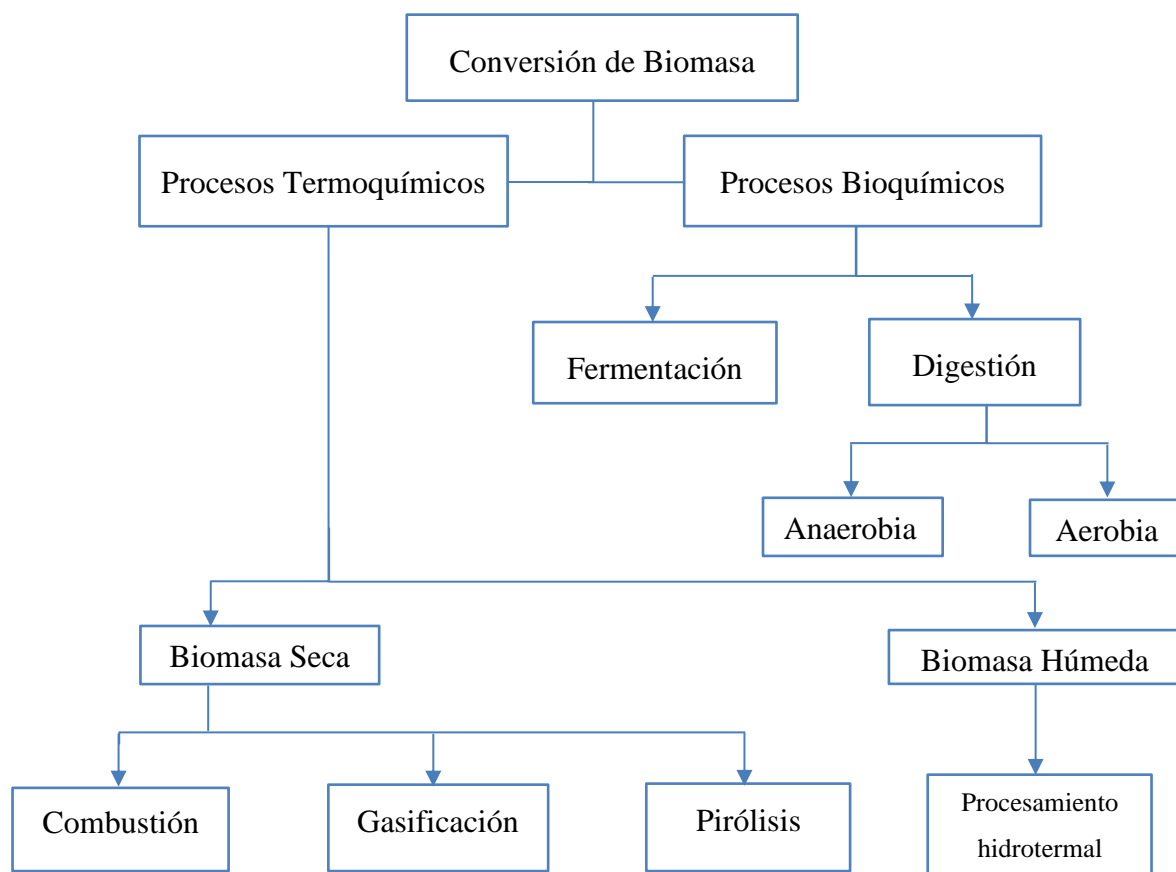


Figura 3. Procesos de conversión de Biomasa.

Los procesos termoquímicos se dividen en secos o húmedos según el contenido de agua en la biomasa empleada para los mismos. Los procesos termoquímicos secos emplean biomasa con un contenido de agua inferior al 10 %p y se clasifican en combustión, gasificación y pirólisis. La combustión se utiliza para la generación de calor y energía, como resultado de la reacción química entre la biomasa y el exceso de oxígeno, para producir principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en los gases. La gasificación es un proceso que consiste en la oxidación parcial de la biomasa mediante la presencia de oxígeno y/o vapor de agua a temperaturas elevadas (entre 500-800 °C) para favorecer la máxima producción de gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ ). Por último, la pirólisis tiene lugar a temperaturas relativamente bajas (entre 400-650 °C) y en ausencia de oxígeno. Los productos que se obtiene en este proceso son bioaceite, biocarbón y gas.

En cambio, en los procesos termoquímicos húmedos se emplean biomásas con alto contenido en agua (hasta 70 %p) [22], de modo que no es necesario una etapa previa de secado lo que supone un ahorro energético en el proceso [23]. El procesamiento hidrotermal se puede llevar a cabo a alta presiones (20 a 300 bar) y temperaturas entre 200 y 700°C. La biomasa sufre transformaciones fisicoquímicas durante el procesamiento hidrotermal ya que las propiedades del agua cambian en función de la temperatura y presión, creando así un ambiente reactivo y un medio idóneo para las reacciones de hidrólisis de la biomasa. Las reacciones que tienen lugar durante este procesamiento hidrotermal son la degradación y repolimerización para formar los principales productos: biocarbón, bioaceite, fase acuosa y gas.

Adicionalmente, el procesamiento hidrotermal se puede clasificar en tres subprocesos (Figura 4) según sus condiciones de operación (temperatura y presión): carbonización hidrotermal, licuefacción hidrotermal y gasificación de biomasa en agua supercrítica [21]. La carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés) se lleva a cabo a temperaturas de entre 180-260 °C y presiones de 2-6 MPa. Su principal objetivo es obtener un producto sólido rico en carbono (biocarbón) que por ejemplo se podría aplicar en el suelo para mejorar la fertilidad [24] y en la elaboración de carbón activado. Mientras que la licuefacción hidrotermal (HTL) tiene lugar en rangos de temperatura de 280-370 °C y presiones entre 10-25 MPa y su principal producto es un líquido (bioaceite) ya que, al trabajar a alta presión y temperatura, se favorece un ambiente altamente



reactivo, lo que provoca que los hidrocarburos sean más solubles en agua. Por último, a temperaturas elevadas, el agua se encuentra en condiciones supercríticas (374 C y 22 MPa) cambiando sus propiedades, y el proceso que tiene lugar se denomina gasificación en agua supercrítica (SCWG). Las condiciones de este proceso son temperaturas entre 400 - 700 C y presiones entre 25-30 MPa. El objetivo es incrementar la producción de gas, principalmente formado por hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano.

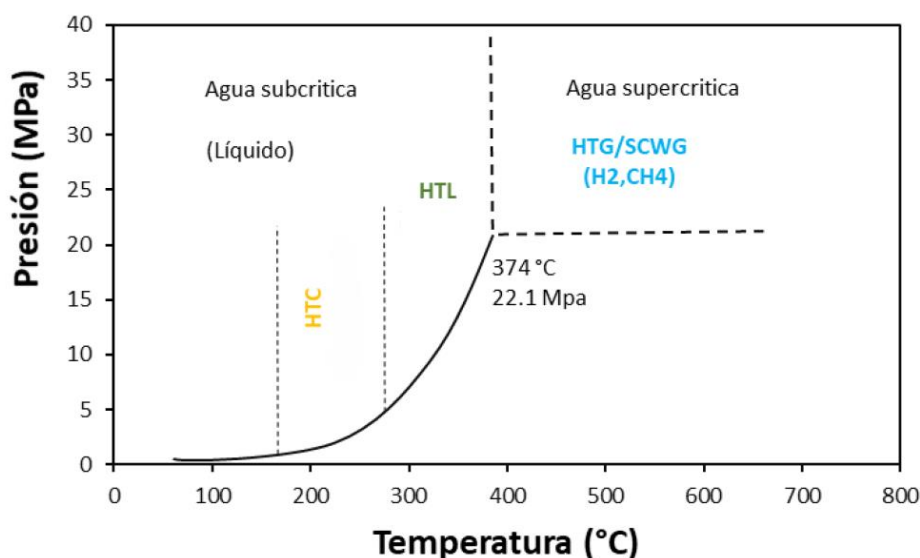


Figura 4. Procesos hidrotermales en un diagrama de Presión vs Temperatura del agua.

El procesamiento hidrotermal ha cobrado gran importancia en los últimos años. En la Figura 5 se observa como desde 2010 se ha incrementado exponencialmente el número de publicaciones científicas sobre el procesamiento hidrotermal llegando a un total cercano a 950 artículos por año (Scopus) en HTC [25]. En otras palabras, se observa que los estudios en carbonización hidrotermal tienen mayor repercusión en la investigación científica en comparación a la licuefacción hidrotermal. Desde 2021 se mantiene casi constante el número de publicaciones. Por último, sobre gasificación supercrítica existen pocas publicaciones desde 2010.

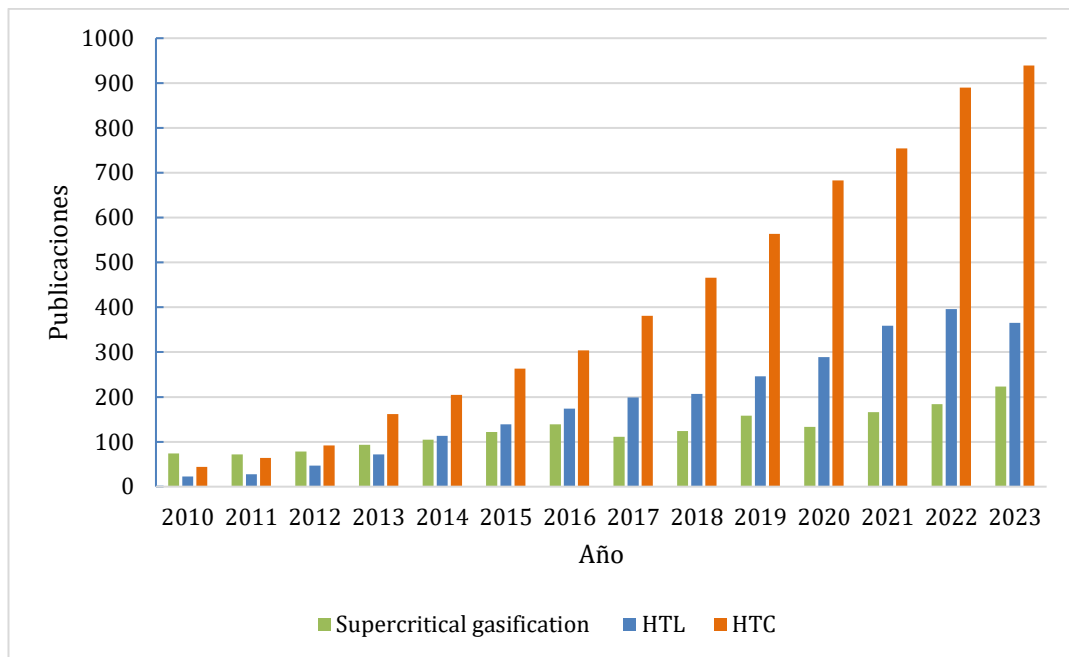


Figura 5. Evolución en la publicación de artículos científicos publicados con las palabras “supercritical gasification”, “hydrothermal liquefaction” y “hydrothermal carbonization”.

## 2 Objetivos

El objetivo general de este trabajo fin de máster (TFM) es la valorización de las aguas residuales vínicas provenientes de la destilación de alcohol (vinaza), como reactivo y solvente en el procesamiento hidrotermal para la generación de biocombustibles.

Los objetivos particulares del presente trabajo se basan en un estudio paramétrico detallado de las condiciones de operación y su efecto en los rendimientos de los productos y su composición. En concreto se han estudiado los siguientes aspectos:

- Influencia de la temperatura en la licuefacción de las vinazas.
- Influencia de la temperatura, tiempo de residencia, concentración de vinazas y presión inicial en la co-licuefacción de vinazas y granilla de uva.
- Caracterización de los productos mediante técnicas como análisis elemental, cromatografía de gases y contenido orgánico total (TOC) entre otros.

### **3 Metodología**

#### **3.1 Materias primas**

La vinaza y granilla de uva empleadas en el presente trabajo son residuos procedentes de la industria Destilerías San Valero, en Zaragoza. Los estudios se realizan en las instalaciones del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Con el objetivo de reducir posibles cambios en la muestra de vinaza, esta fue almacenada en una nevera.

#### **3.2 Variables de operación**

Tal y como se resume en la Tabla 1, las variables de operación seleccionadas para evaluar el rendimiento del proceso hidrotermal en este trabajo fueron la temperatura de reacción (200, 250, 300, 350 y 400 C), presión inicial de N<sub>2</sub> (0, 10 y 20 bar), tiempo de residencia (0, 2, 3, 4 y 6 h), concentración de vinaza (0, 25, 50, 75 y 100 %p), concentración de agua (0, 25, 50, 75 y 100 %p) y concentración de granilla (0 y 10 %p). Se utilizó en todos los casos una rampa de calentamiento promedio de 6,48 C/ min y una agitación constante de 1000 rpm.

#### **3.3 Procesamiento hidrotermal**

La licuefacción hidrotermal de vinazas se llevó a cabo en un reactor operado por lotes (Xiamen Ollital Technology) de 50 mL de acero inoxidable, con agitación magnética. Inicialmente, se realizó una campaña experimental evaluando la temperatura (200, 250, 300, 350 y 400 C) en la licuefacción hidrotermal de vinaza. Se introducían 25 g de vinaza y se cerraba el reactor. Seguidamente, en el reactor se realizan pruebas de fuga para garantizar la hermeticidad del recipiente, después, se introduce ntrgeno al reactor, se cierra y suelta, con el objetivo de retirar el oxígeno restante dentro del reactor y conseguir una atmósfera inerte. Finalmente, previo al experimento, se cargan 10 bar de ntrgeno y se pone en marcha la agitación a 300 rpm. Una vez llegada a la temperatura objetivo la reacción permanece durante 3 h y la agitación pasa a 1000 rpm, posteriormente el reactor se enfría rápidamente en agua fría hasta condiciones ambientales y se toma una muestra de gases para su análisis.

Al prever que la vinaza podría ser una solución con carga orgánica muy diluida, en una segunda etapa se consideró la co-licuefacción de la misma con granilla de uva. Los experimentos se realizaron en el mismo reactor, pero con una campaña experimental más amplia que analiza el 10 %p de biomasa (2,78 g de granilla de uva) y el 90 %p de fase acuosa compuesta por una concentración de vinaza (0, 25, 50, 75 y 100 %p) y una concentración de agua destilada (100, 75, 50, 25 y 0 %p), respectivamente en función del experimento. Una vez cargado el reactor se cierra y procede a crear una atmósfera inerte en el interior del reactor y para ello, el oxígeno es arrastrado mediante nitrógeno gas y una vez estabilizada la presión con 10 bar durante 5 minutos se inicia la reacción. Por otro lado, la reacción va acompañada con una refrigeración para evitar sobrecalentamientos y controlar la temperatura de reacción. Inicialmente, la velocidad de agitación es de 300 rpm, pero una vez alcanzada la temperatura deseada, pasa a 1000 rpm durante 3 h. Transcurrido el tiempo de reacción el reactor es enfriando rápidamente hasta llegar a condiciones ambientales y tomar una muestra de gases para su respectivo análisis.

Después del procesamiento hidrotermal el reactor se abre para recuperar el producto obtenido, una mezcla sólida-líquida, con la ayuda de dos disolventes en proporción 2:1 (cloroformo: etilacetato) [24]. Tras la filtración, la fracción de sólido recuperado se lleva a una estufa durante 24 h a 105 °C para su secado y posterior análisis elemental, esta fracción sólida es denominada biocarbón ( Figura 6). Por otro lado, el líquido filtrado de la mezcla heterogénea del reactor consiste en una mezcla de agua y compuesto orgánicos e inorgánicos solubles [26], el cual es traspasado a un embudo de decantación. Para lograr la separación de fases, el embudo es agitado energicamente durante unos minutos y se deja reposar en torno a 10 min (Figura 7). Con un balón de destilación se recoge la fase orgánica, donde está contenido el bioaceite, y se lleva al rotavapor a 70°C durante unos minutos para separar el bioaceite del solvente, hasta obtener una sustancia viscosa de color marrón oscuro, al que se le denominará bioaceite. Este proceso permite eliminar los disolventes empleados para recuperar la fracción de bioaceite. A continuación, se traspasa a una cámara de vacío a 60 °C hasta que su contenido en humedad alcance un peso constante. Por otro lado, la fase superior, fase acuosa, también se lleva al rotavapor y se traspasa a otro tubo falcón y se conserva en un frigorífico hasta su posterior análisis. El bioaceite obtenido se evalúa para determinar el rendimiento del tratamiento hidrotermal

bajo las condiciones de cada experimento, que dependerá de los parámetros físicos y operativos (la biomasa, disolventes, temperatura, tiempo de residencia y presión).



Figura 6. Fracción sólida denominada Biocarbón.

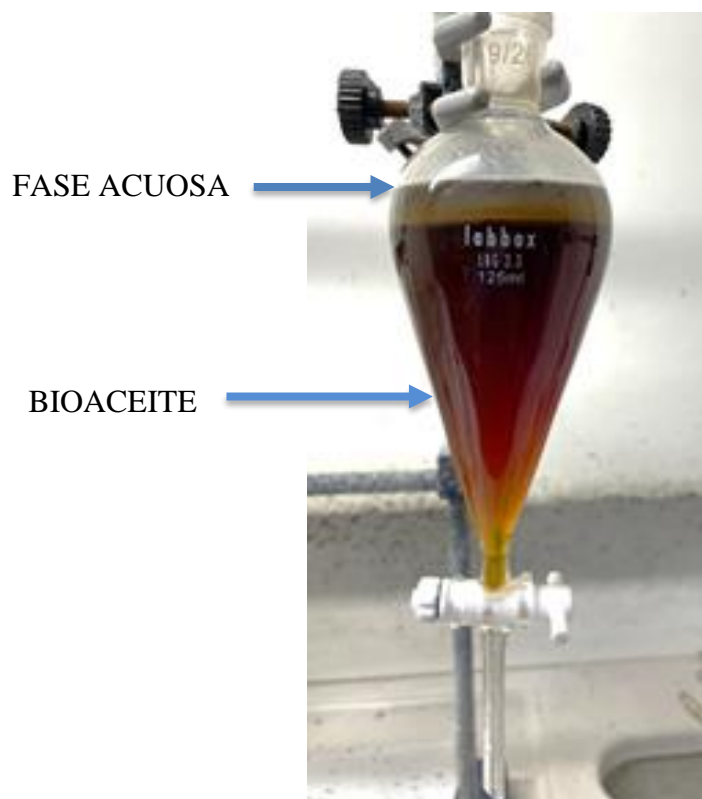


Figura 7. Fases definidas en embudo de decantador.

El proceso experimental descrito se resume en la Figura 8. Los productos finales se muestran en color azul.

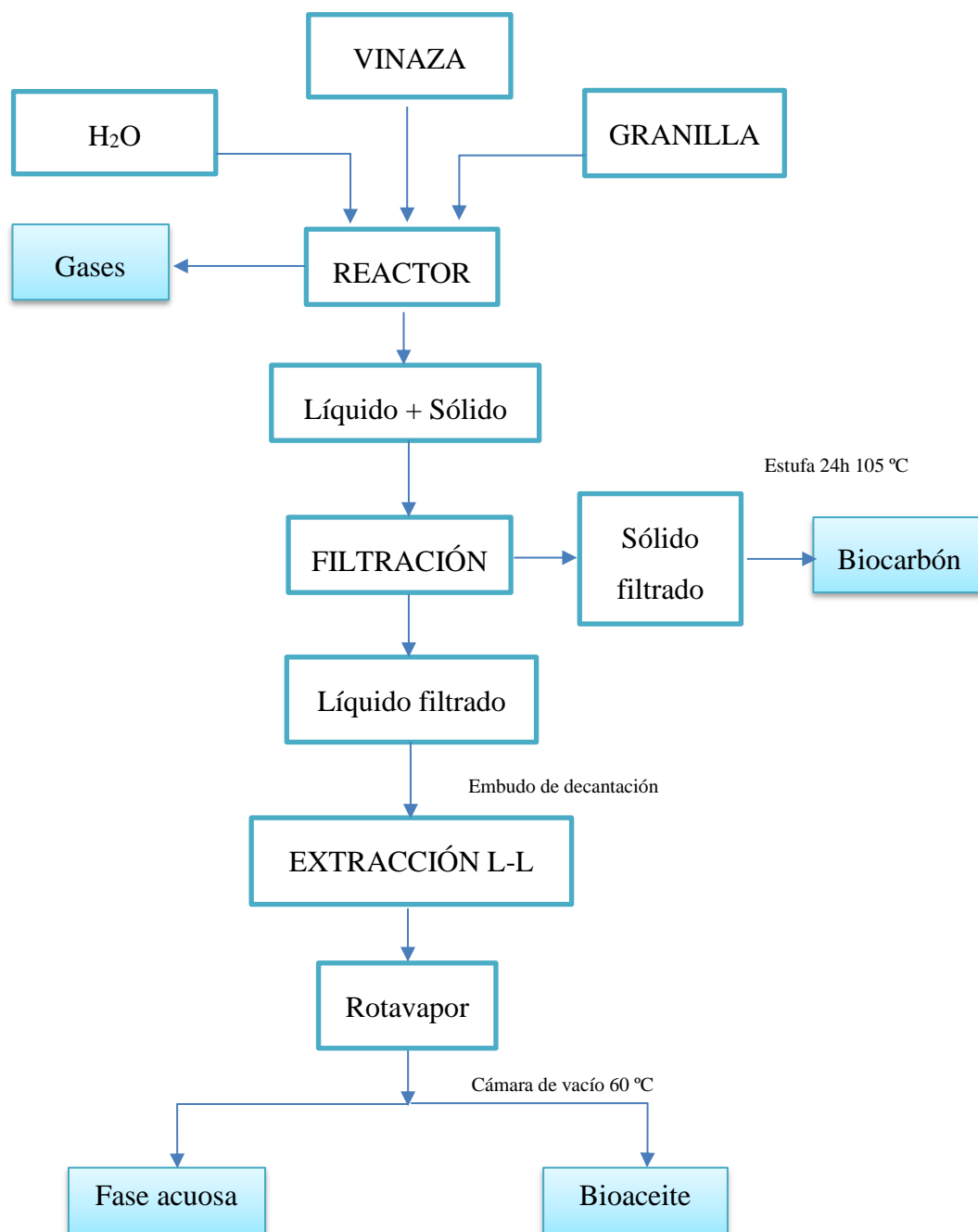


Figura 8. Diagrama del proceso experimental.

Los experimentos llevados a cabo se recogen en la Tabla 1, los experimentos relativos a la licuefacción hidrotermal de vinaza se denominan VIN. Para la co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla, los que estudian el efecto de la concentración de vinaza se denominan VWT, para el tiempo de residencia  $V_t$ , para la presión  $V_P$  y la temperatura  $V_T$ .

Tabla 1. Comparación de los diferentes parámetros operacionales evaluados de la licuefacción y co-licuefacción de vinaza y granilla.

| #  | Nombre  | T    | Pi    | t   | Concentración<br>de vinaza | H <sub>2</sub> O | Granilla |
|----|---------|------|-------|-----|----------------------------|------------------|----------|
|    | ( C)    | ( C) | (bar) | (h) | (%p)                       | (%p)             | (%p)     |
| 1  | VIN 200 | 200  | 10,4  | 3   | 100                        | 0                | 0        |
| 2  | VIN 250 | 250  | 10,8  | 3   | 100                        | 0                | 0        |
| 3  | VIN 300 | 300  | 10,7  | 3   | 100                        | 0                | 0        |
| 4  | VIN 350 | 350  | 10,9  | 3   | 100                        | 0                | 0        |
| 5  | VIN 400 | 400  | 10,1  | 3   | 100                        | 0                | 0        |
| 6  | VT 200  | 200  | 10,4  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 7  | VT 250  | 250  | 10,6  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 8  | VT 300  | 300  | 10,9  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 9  | VT 350  | 350  | 10,8  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 10 | VT 400  | 400  | 10,4  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 11 | VP 0    | 350  | 0,35  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 12 | VP 10   | 350  | 10,7  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 13 | VP 20   | 350  | 20,5  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 14 | Vt 0    | 350  | 10,3  | 0   | 50                         | 50               | 10       |
| 15 | Vt 120  | 350  | 10,8  | 2   | 50                         | 50               | 10       |
| 16 | Vt 180  | 350  | 10,7  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 17 | Vt 240  | 350  | 10,7  | 4   | 50                         | 50               | 10       |
| 18 | Vt 360  | 350  | 10,9  | 6   | 50                         | 50               | 10       |
| 19 | VWT 0   | 350  | 10,8  | 3   | 0                          | 100              | 10       |
| 20 | VWT 25  | 350  | 10,7  | 3   | 25                         | 75               | 10       |
| 21 | VWT 50  | 350  | 10,7  | 3   | 50                         | 50               | 10       |
| 22 | VWT 75  | 350  | 10,8  | 3   | 75                         | 25               | 10       |
| 23 | VWT 100 | 350  | 10,6  | 3   | 100                        | 0                | 10       |



### 3.4 Metodología analítica

El tratamiento hidrotermal junto con la materia prima, vinaza y granilla de uva, ha permitido obtener los siguientes productos: biocarbón, bioaceite, fase acuosa y gas. Por consiguiente, la cuantificación de sus respectivos rendimientos ( $Y_i$ ) se determinan con las ecuaciones (1), (2), (3) y (4), como se definen a continuación:

El rendimiento de biocarbón  $Y_{biocarbón}$  se obtiene como el cociente entre la masa del biocarbón seco recuperado ( $m_{biocarbón}$ ) y la masa de la materia prima, es decir, la masa de vinaza empleada ( $m_{vinaza}$ ) por la fracción de sólido contenido en la misma ( $XVinaza_{seca}$ ) junto con la masa de la granilla de uva ( $m_{granilla}$ ).

$$Y_{Biocarbón}(\%) = \frac{m_{Biocarbón}(g)}{m_{vinaza}(g) * XVinaza_{seca} + m_{granilla}(g)} \cdot 100 \quad (1)$$

El rendimiento de bioaceite  $Y_{bioaceite}$  se obtiene como el cociente entre la masa de bioaceite a peso constante y la masa de la materia prima.

$$Y_{Bioaceite}(\%) = \frac{m_{Bioaceite}}{m_{vinaza}(g) * XVinaza_{seca} + m_{granilla}(g)} \cdot 100 \quad (2)$$

El rendimiento de gas  $Y_{gas}$  se obtiene como la resta del cociente entre la masa del reactor antes y después de la reacción, y la unidad.

$$Y_{Gas}(\%) = \left( 1 - \frac{m_{Reactor \text{ antes de la rxn}}}{m_{Reactor \text{ después de la rxn}}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

El rendimiento de la fase acuosa  $Y_{Fase \text{ acuosa}}$  se determina por diferencia.

$$Y_{Fase \text{ Acuosa}}(\%) = 100 - (Y_{Gas} + Y_{Biocarbón} + Y_{Bioaceite}) \quad (4)$$

Para la composición de los gases se cuantifica con la ecuación (5).

$$Composici n \text{ gas } (vol\%) = \frac{mol \text{ gas } i}{total \text{ mol gas}} \cdot 100 \quad (5)$$

Por otro lado, el poder calorífico del biocarbón y el bioaceite son determinados mediante la ecuación (6), fórmula empírica desarrollada por Channiwala y Parikh [27]. Y, la recuperación energética del bioaceite es establecida por la ecuación (7).

$$HHV \left( \frac{MJ}{kg} \right) = 0,3491C + 1,1783H - 0,1034O - 0,0151N + 0,1005S - 0,0211 \text{ Ceniza} \quad (6)$$

$$\text{Energy Recovery, } ER(\%) = \frac{HHV_{\text{producto}}}{HHV_{\text{granilla}}} \cdot Y_{\text{Bioaceite}} \cdot 100 \quad (7)$$

Por último, la conversión es cuantificada mediante la ecuación (8):

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{(m_{\text{vinaza}}(g) \cdot X_{\text{Vinaza}_{\text{seca}}} + m_{\text{granilla}}(g)) - m_{\text{Biocarbón}}(g)}{m_{\text{vinaza}}(g) \cdot X_{\text{Vinaza}_{\text{seca}}} + m_{\text{granilla}}(g)} \quad (8)$$

Para analizar la composición del gas producido durante la reacción se emplea un cromatógrafo de gas Claru 590 GC, que tiene un detector de ionización de llama de amplio alcance (FID) y un inyector capilar de alto rendimiento con disminución de la reactividad. Luego, el rendimiento del gas es determinado como la cantidad total de los principales gases presentes en la muestra como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. También se genera otros compuestos, pero en una cantidad inferior en comparación con los anteriores mencionados. Por otro lado, el análisis elemental del bioaceite y el biocarbón recuperados de los experimentos se realiza en el equipo analizador elemental LECO serie 628, con el que se determina el %C, %H y %N presente en cada muestra. Los análisis elementales también permiten calcular los ratios molares H/C y O/C mediante las siguientes ecuaciones (9) y (10), para el diagrama de Van Krevelen, que permite comparar las características químicas de los diferentes experimentos con diferentes combustibles.

$$\frac{H}{C} = \frac{\frac{\%H}{M_H}}{\frac{\%C}{M_C}} \quad (9)$$

$$\frac{O}{C} = \frac{\frac{\%O}{M_O}}{\frac{\%C}{M_C}} \quad (10)$$

Donde  $M_i$  es el peso atómico de hidrógeno, oxígeno y carbono, respectivamente.

## 4 Resultados

### 4.1 Procesamiento hidrotermal de vinaza

La Tabla 2 muestra los resultados de la caracterización de vinaza y la granilla de uva. El contenido orgánico total de vinaza es de 1011mg/L. Paralelamente, para determinar la cantidad de sólido presente en la vinaza se seca una muestra a 105 C hasta peso constante. La fracción sólida en la vinaza representa 3,48% siendo el resto agua 95,52% y 0,99% materia volátil. La composición de la granilla de uva muestra una biomasa rica en carbono, hasta un 52 %p.

Tabla 2. Análisis de la materia prima

| Granilla    |       | Vinaza           |       |
|-------------|-------|------------------|-------|
|             | %p    |                  | %p    |
| C           | 52,16 | Fracción sólida  | 3,48  |
| H           | 7,08  | H <sub>2</sub> O | 95,52 |
| N           | 1,69  | TOC (mg/L)       | 1011  |
| S           | 0,13  | Volátiles        | 0,99  |
| O           | 38,94 |                  |       |
| Humedad     | 7,51  |                  |       |
| Cenizas     | 2,86  |                  |       |
| HHV (MJ/kg) | 22,57 |                  |       |

### 4.2 Licuefacción hidrotermal de vinaza: Influencia de la temperatura

La temperatura es factor muy importante en el proceso, ya que se necesita proporcionar suficiente energía al sistema para que se lleve a cabo la reacción y así obtener los productos deseados. La rotura de enlaces en la biomasa se lleva a cabo a elevadas temperaturas, pero también puede dar lugar a formación de reacciones secundarias, lo que influiría que el rendimiento del bioaceite sea inferior. A continuación, se representan los resultados obtenidos de cada experimento, según el apartado 3.3 y la Tabla 4s (ANEXO). Se dividen en dos secciones, la primera referida al grupo de experimentos que se realizaron sin granilla de uva, es decir, solo con vinaza y la segunda sección al resto de experimentos que se llevaron a cabo con ambas materias primas, vinaza y granilla de uva.

En la Figura 9 se representan los valores obtenidos de los distintos rendimientos empleado solamente vinaza como materia prima de partida (experimentos 1-5, Tabla 1). Los resultados muestran la influencia de la temperatura en los distintos productos obtenidos. La temperatura favorece la producción de gases, y con ello su rendimiento, al aumentar esta variable se produce un ligero incremento entre experimentos. Por otro lado, la producción de bioaceite también se ve afectada al aumentar la temperatura, ya que de 200 a 250 °C se produce un descenso de un 6% entre experimentos y a 400 °C su producción disminuye drásticamente hasta alcanzar un valor inferior al 4 %p. El rendimiento a biocarbón es bajo para todo el grupo de experimentos, pero se observa que aumenta hasta 300 °C (6,8 %p), y después sufre un descenso hasta llegar a un valor mínimo de 1,77% a 400 °C. En cuanto a su fase acuosa, se observa que llega a aumentar hasta un 90 %p a 400°C, mientras que a menores temperaturas apenas es del 30 %p. De modo que, los máximos rendimientos para biocarbón (6,9 %p) y bioaceite (59,1 %p) están a 300 y 200 °C respectivamente.

En la literatura consultada, se ha establecido que la producción de bioaceite aumenta hasta alrededor de 300 °C y luego disminuye o se estabiliza, debido a que la termodinámica del proceso es desfavorable [28]. Es decir, a bajas temperaturas dominan las reacciones de descomposición (endotérmicas) y a altas temperaturas dominan los procesos de repolimerización (exotérmicas). Por otro lado, la producción de bioaceite se ve favorecida hasta que alcanza una temperatura, en este caso 400 °C, donde la licuefacción hidrotermal da paso a la gasificación supercrítica o gasificación hidrotermal [29] (punto crítico del agua 374° C y 22,1 MPa).

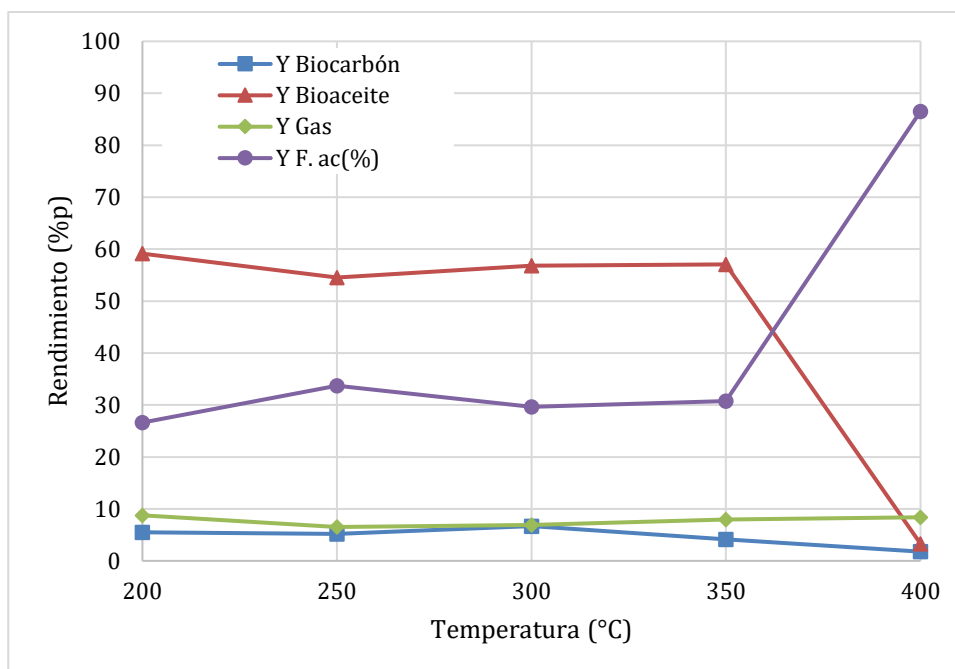


Figura 9. Licuefacción hidrotermal de vinazas: Influencia de la temperatura.

### 4.3 Co-licuefacción hidrotermal de vinazas y granilla de uva

#### 4.3.1 Influencia de la temperatura

En la Figura 10 se observa la influencia de la temperatura en los rendimientos de distintos productos obtenidos tras la co-licuefacción de vinaza y granilla (experimentos 6-10). Temperaturas inferiores (200 y 250 °C) dan lugar a mayores rendimientos en biocarbón, es decir, a 200 °C tiene casi un 50 %p mientras que a 400 °C apenas llega al 20 %p. En cambio, se produce mayor rendimiento de gas a 250 °C con un valor 23,60 %p que va disminuyendo hasta alcanzar los 12,74 %p a 350 °C, y seguidamente vuelve a incrementar su valor hasta los 19,20 %p a 400 °C. Sin embargo, la producción de bioaceite llega a su máximo de 25 %p a los 300 °C, una vez alcanzado el pico tiende a disminuir hasta casi el 14 %p a 400 °C.

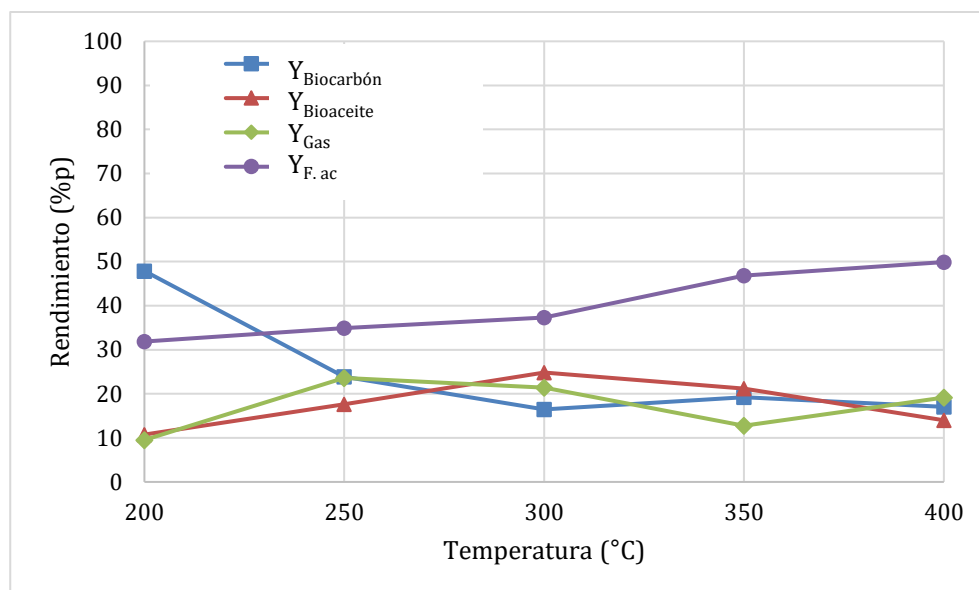


Figura 10. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la temperatura.

#### 4.3.2 Influencia de la presión

En la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos 11-13, observándose como el rendimiento del biocarbón es mayor a una presión casi nula con un valor de casi el 50 %p. A medida que se incrementa la presión en el interior del reactor la producción de biocarbón disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor de 20 %p, y al aumentar la presión a 20 bar el rendimiento a biocarbón permanece constante. Por otro lado, el bioaceite sufre un incremento paulatino a medida que se eleva la presión, se produce un salto de un 5%, desde la presión más baja (0,35 bar) a la más elevada (20 bar) llegando a alcanzar un 25,71 %p. Por último, la producción de gas también se ve reflejada en el rendimiento ya que se obtiene el máximo valor de 26 %p a mayor presión, pero a 10 bar el rendimiento es el mínimo con un valor de 10 %p.

Incrementar la presión promueve la efectividad de la conversión de vinaza mientras se encuentre en rangos de temperatura moderados, ya que al superar los 400  C el agua pasa a tener condiciones supercríticas y tiene poco impacto en el bioaceite, es decir, al aumentar la presión se incrementa la densidad y con ello se promueven más las reacciones que tienen lugar.

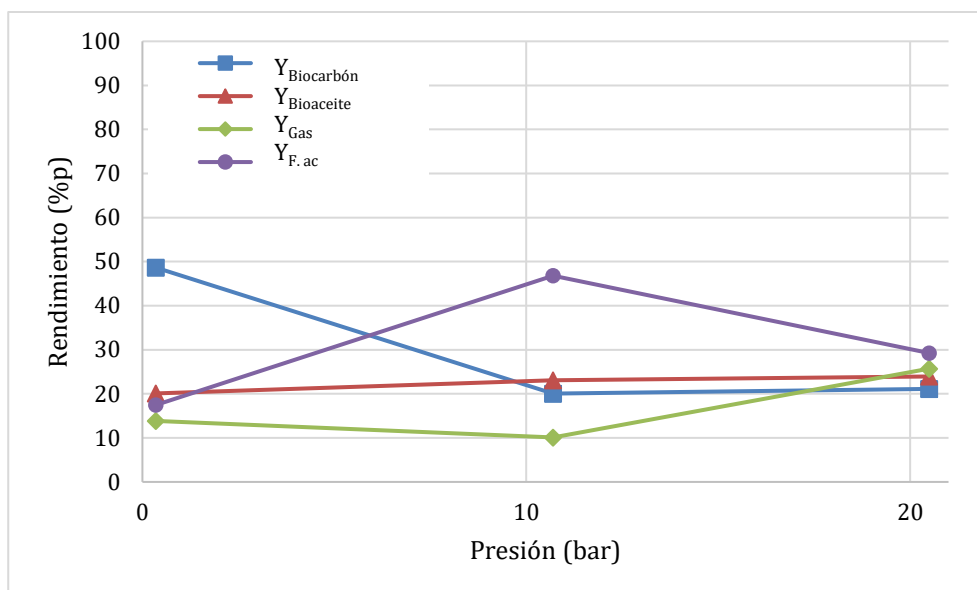


Figura 11. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la presión.

#### 4.3.3 Influencia del tiempo de residencia

A continuación, se estudia el efecto del tiempo de residencia en la producción de los productos, los experimentos son llevados a cabo a 350  C y 10 bar (experimentos 14-18). En la Figura 12, se observa como el tiempo influye en la producción de gases ya que a mayor tiempo (360 min) mayor es el rendimiento con un valor del 19 %p. Por otro lado, la producción de biocarbón apenas varía en función del tiempo de residencia, ya que se mantiene entorno al 20 %p siendo el máximo 21,51 %p a 360 min. En cambio, el bioaceite presenta un ligero aumento de 20,12 %p a 23,94 %p desde 0 a 120 min, después disminuye paulatinamente hasta 19,25 %p a 240 min , y finalmente a 360 min vuelve a aumentar entorno a los 24 %p, máximo rendimiento de biocarbón. Es decir, al aumentar el tiempo de residencia también se incrementan las reacciones secundarias provocando que aumente el rendimiento en el bioaceite. La fase acuosa es superior al 35 %p con un máximo de 52,46 %p a 0 min y un mínimo de 35,58 %p a 360 min. Por otro lado, el poder calorífico tiene un ligero aumento en 0 a 120 min con un valor de 35 a 23MJ/kg.

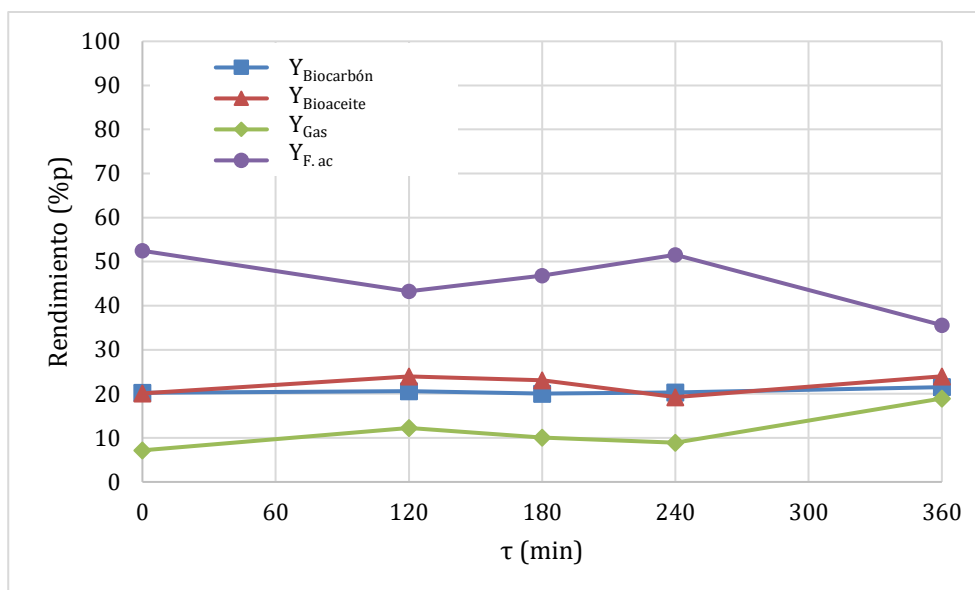


Figura 12. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia del tiempo de residencia.

#### 4.3.4 Influencia de la concentración de vinazas

En la Figura 13 se recogen los resultados obtenidos para los experimentos 19-23 realizados a la misma temperatura de 350  C y presión de 10 bar. La concentración de vinaza influye ligeramente en la producción de biocarbón al aumentar la variable, ya que con una concentración nula se obtiene más producto (22,3 %p) que con la máxima concentración. Por otro lado, el máximo rendimiento (24,22%) en bioaceite se obtiene con una concentración del 25%, pero a medida que aumenta la concentración este rendimiento disminuye progresivamente hasta llegar a 17,89%. No obstante, dicho rendimiento aumenta casi 8% cuando la concentración se incrementa de 0 a 25%. En cuanto a la producción de gases, su rendimiento aumenta conforme aumenta la concentración de vinaza, incluso se llegan a producir más cuando la concentración es del 75% con valor de casi el 13%, pero cuando la concentración es máxima el rendimiento cae bruscamente hasta un 5%. Por último, el rendimiento de la fase acuosa es opuesto al rendimiento de los gases, es decir, con una concentración de 75% se obtiene el rendimiento más bajo con un valor inferior al 50%.



La concentración de vinaza promueve la formación de bioaceite a expensas de la del biocarbón, debido a una menor cantidad de agua en el medio de reacción disponible para las reacciones de despolimerización e hidrólisis [30].

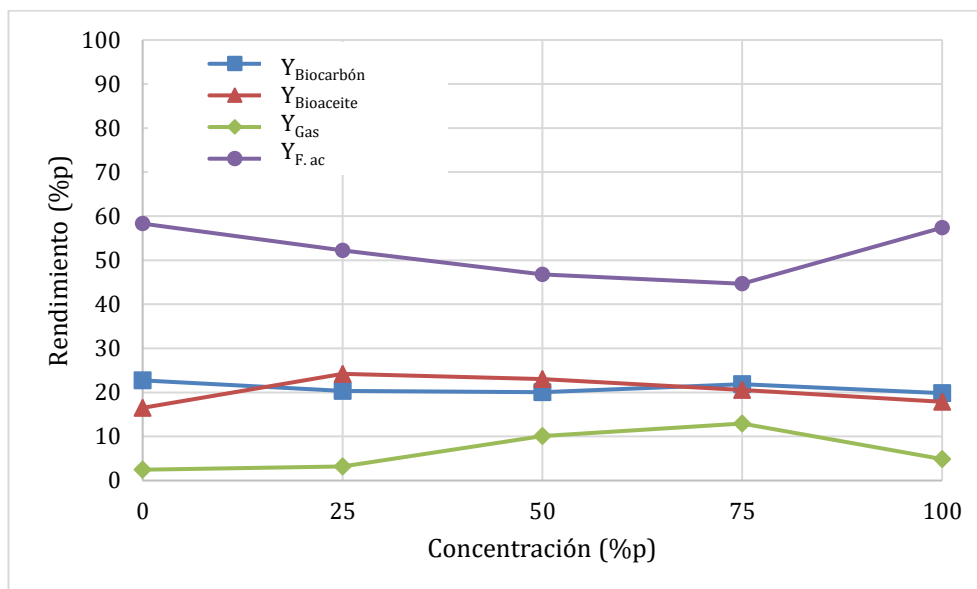


Figura 13. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la concentración de vinaza.

#### 4.4 Caracterización de los productos

A continuación, la Tabla 3 recoge los resultados obtenidos del procesamiento hidrotermal. Los análisis elementales tanto del biocarbón como del bioaceite son muy ricos en carbono (mayor de 50 %p) pero, el bioaceite es mayor con valores superiores a 70 %p. Lo mismo sucede con el contenido de hidrógeno, puesto que es mayor en el bioaceite, casi el doble. En cambio, el contenido de nitrógeno en ambos es muy similar en torno a 2 %p, y también existe una ligera presencia de azufre valores entre 0,1-0,3 %p. Por otro lado, a partir de estos análisis se determina el poder calorífico ya que estn relacionados directamente con la cantidad de carbono generado, estos valores oscilan entre 8-37 MJ/kg. En cuanto al TOC referido al análisis de la fase acuosa, presenta un mayor contenido en el experimento 2 y uno menor en el experimento 10 con unos valores de 40200 y 6600 mg/L respectivamente. En algunos casos no se realizaron estos análisis debido a que no se generaba fase acuosa tras emplear previamente el rotavapor para eliminar los solventes empleados.

Tabla 3. Caracterización de los productos obtenidos tras el procesamiento hidrotermal.

| #  | Nombre  | Conv. | TOC    | ER  | HHV     | C                        | H      | O       | N     | S         |
|----|---------|-------|--------|-----|---------|--------------------------|--------|---------|-------|-----------|
|    | (C)    | (%)   | (mg/L) | (%) | (MJ/kg) | Biocarbón/Bioaceite (%p) |        |         |       |           |
| 1  | VIN 200 | 95    | -      | 27  | 10      | - / 31                   | - / 5  | - / 62  | - / 2 | - / -     |
| 2  | VIN 250 | 95    | 40200  | 20  | 8       | - / 25                   | - / 5  | - / 68  | - / 1 | - / -     |
| 3  | VIN 300 | 93    | -      | 25  | 10      | - / 30                   | - / 5  | - / 63  | - / 1 | - / -     |
| 4  | VIN 350 | 96    | -      | 26  | 10      | - / 30                   | - / 5  | - / 63  | - / 1 | - / -     |
| 5  | VIN 400 | 98    | 14269  | -   | -       | - /                      | - / -  | - / -   | - / - | - / -     |
| 6  | VT 200  | 52    | 13500  | 11  | 36      | 58 / 74                  | 5 / 11 | 35 / 14 | 2 / 1 | 0,1 / 0,3 |
| 7  | VT 250  | 76    | 14200  | 21  | 37      | 66 / 75                  | 5 / 11 | 26 / 13 | 2 / 1 | 0,1 / -   |
| 8  | VT 300  | 84    | 12200  | 29  | 37      | 67 / 75                  | 4 / 9  | 26 / 14 | 3 / 2 | 0,2 / 0,2 |
| 9  | VT 350  | 81    | 13200  | 25  | 35      | 70 / 77                  | 4 / 9  | 23 / 12 | 3 / 2 | 0,2 / 0,2 |
| 10 | VT 400  | 83    | 6600   | 16  | 36      | 71 / 77                  | 3 / 9  | 23 / 12 | 2 / 2 | 0,2 / -   |
| 11 | VP 0    | 51    | 18100  | 23  | 36      | 69 / 75                  | 4 / 9  | 24 / 14 | 3 / 2 | 0,1 / 0,3 |
| 12 | VP 10   | 80    | 22405  | 26  | 35      | 68 / 76                  | 4 / 10 | 26 / 12 | 2 / 2 | 0,1 / 0,1 |
| 13 | VP 20   | 79    | 11300  | 27  | 37      | 68 / 77                  | 4 / 9  | 26 / 12 | 3 / 2 | 0,2 / 0,1 |
| 14 | Vt 0    | 80    | 20783  | 22  | 35      | 65 / 75                  | 4 / 9  | 28 / 14 | 2 / 2 | 0,1 / 0,1 |
| 15 | Vt 120  | 79    | 16300  | 28  | 35      | 69 / 77                  | 4 / 9  | 24 / 12 | 3 / 2 | 0,1 / 0,1 |
| 16 | Vt 180  | 80    | 22405  | 26  | 36      | 68 / 76                  | 4 / 10 | 26 / 12 | 2 / 2 | 0,1 / 0,1 |
| 17 | Vt 240  | 80    | 18400  | 23  | 37      | 71 / 76                  | 4 / 9  | 22 / 12 | 3 / 2 | 0,1 / 0,3 |
| 18 | Vt 360  | 78    | 12300  | 28  | 36      | 69 / 76                  | 4 / 9  | 25 / 12 | 2 / 2 | 0,2 / 0,3 |
| 19 | VWT 0   | 77    | 18182  | 19  | 29      | 69 / 76                  | 4 / 8  | 25 / 14 | 2 / 2 | 0,1 / 0,2 |
| 20 | VWT 25  | 80    | 10511  | 28  | 34      | 69 / 74                  | 4 / 9  | 24 / 15 | 2 / 2 | 0,1 / -   |
| 21 | VWT 50  | 80    | 22405  | 26  | 35      | 68 / 76                  | 4 / 10 | 26 / 12 | 2 / 2 | 0,1 / 0,1 |
| 22 | VWT 75  | 78    | 14146  | 25  | 37      | 69 / 77                  | 4 / 9  | 23 / 12 | 3 / 2 | 0,2 / 0,2 |
| 23 | VWT 100 | 80    | 12806  | 20  | 36      | 66 / 77                  | 4 / 8  | 27 / 12 | 3 / 3 | 0,2 / 0,2 |

Por último, las relaciones atómicas calculadas a partir de los análisis elementales son representadas en el diagrama de Van Krevelen ( Figura 14), mediante el cual se evalúa

la composición de los bioaceites obtenidos en el procesamiento hidrotermal. Se puede observar que el carbono aumenta mientras que el hidrógeno y oxígeno disminuyen al aumentar la temperatura, el tiempo de residencia, la concentración de vinazas y la presión. Además, en la Figura 14 se comparan los resultados obtenidos con combustibles fósiles, crudo de petróleo y carbón líquido [31], y con otros bioaceites procedentes de distinta biomasa, como por ejemplo el agave o maíz [32]. Las diferencias que existen entre los distintos bioaceites de diferentes biomásas pueden deberse a la naturaleza lignocelulósica de la propia biomasa.

Por otro lado, tanto los bioaceites obtenidos en el presente trabajo como los procedentes del agave se encuentran en una misma zona, a excepción de los experimentos 6 y 7 a 200 y 250 °C respectivamente, dado que la relación atómica H/C es elevada por el hidrógeno. La posición de los bioaceites hacia la izquierda indican que son buenos candidatos para ser biocombustibles, pero presentan inconveniente para su uso directo, ya que su contenido en oxígeno es alto y posee un bajo poder calorífico en comparación con los combustibles fósiles, y para ello, los bioaceites tienen que mejorar su estabilidad [32]. Los bioaceites obtenidos contienen menor cantidad de oxígeno que la biomasa inicial debido a las reacciones (deshidratación y descarboxilación) que tienen lugar en el procesamiento hidrotermal. También se observa como la composición de la granilla de uva se encuentra dentro de la zona de biomasa. Así mismo, se realiza una comparativa con otros bioaceites, obtenidos en otros trabajos, procedentes del bagazo de agave y mazorca de maíz [32]. Los resultados son coherentes con los de la comparativa, ya que se encuentran en la misma zona (izquierda) del diagrama.

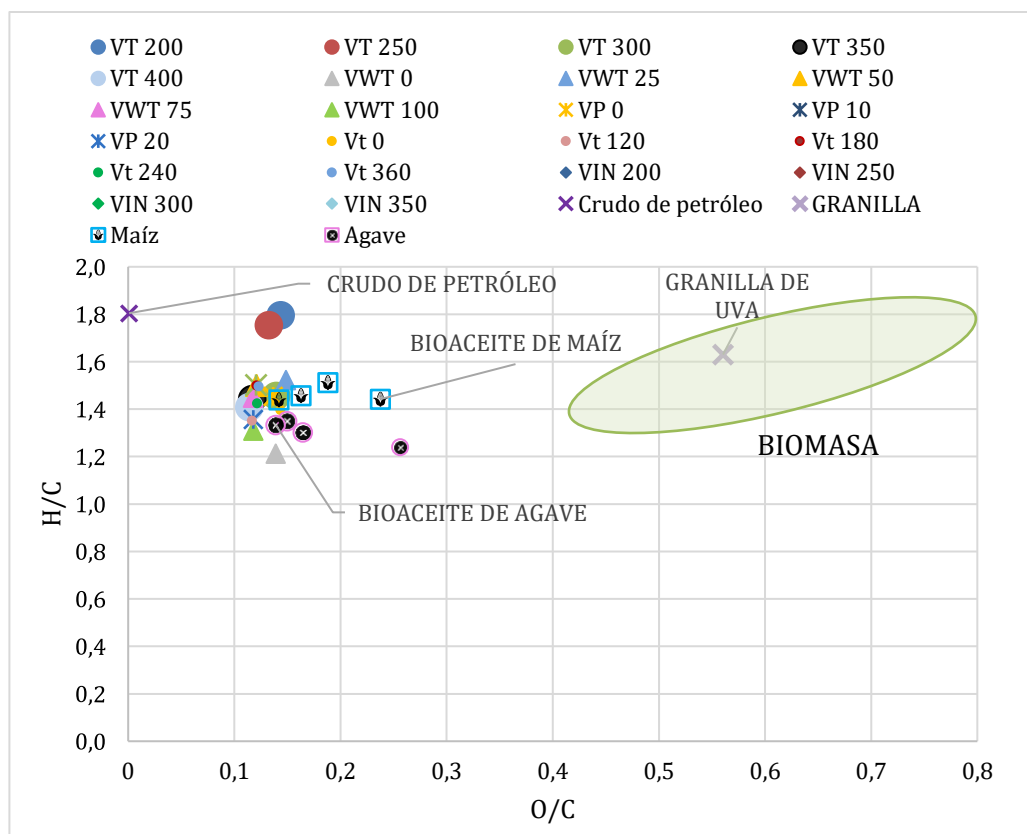


Figura 14. Diagrama de Van Krevelen de bioaceites.

En cuanto al poder calorífico de los bioaceites, estos varían entre 8-10 MJ/kg para los obtenidos tras licuefacción de vinaza y entre 34-37 MJ/kg para la co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla. Las diferencias se deben fundamentalmente al distinto contenido en carbono, ya que en la licuefacción hidrotermal de vinaza el carbono varía entre 25-31 %p y en la co-licuefacción entre 66-77 %p. Por otro lado, el poder calorífico de los biocarbones, apenas varían entre licuefacción y co-licuefacción con unos valores entre 22-27 MJ/kg, ya que el contenido de carbono y oxígeno son muy similares en todos los experimentos pese a tener distintas condiciones de operación para su obtención.

A continuación, las relaciones atómicas de los biocarbones obtenidos son representados en un diagrama de Van Krevelen (Figura 15). A excepción del experimento 6 denominado 200 °C, el resto de los biocarbones están situados en una misma zona. La composición elemental es similar a la del lignito o turba. El lignito es un carbón de bajo rango al tener un contenido de carbono y poder calorífico (<69 %p y 21 MJ/kg) muy bajos en comparación a la antracita (86-98 %p y >33,5 MJ/kg) según la clasificación

básica de carbones bajo la norma ASTM (American Standard Testing and Materials)[33]. Los carbones de bajo rango tienden a ser más reactivos por su estructura y alto contenido en oxígeno ya que cuanto más bajas sean las relaciones de atómicas, mayor es el grado de carbonización de los productos.

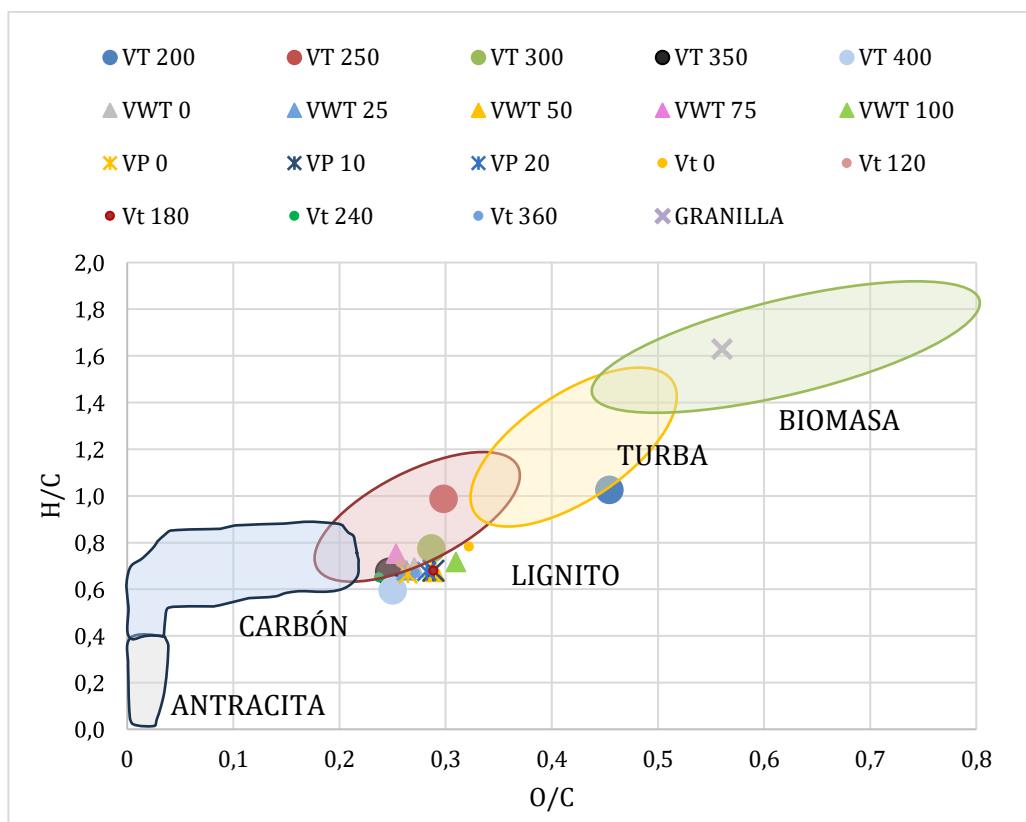


Figura 15. Diagrama de Van Krevelen de biocarbón.

#### 4.5 Composición de la corriente gaseosa

Los productos gaseosos pueden ser favorecidos o no debido a la relación agua: biomasa, ya que a bajas relaciones se ven favorecidas las reacciones de hidrólisis y despolimerización, mientras que a altas relaciones promueven las reacciones de descomposición térmica favoreciendo la producción de gas [34]. A continuación, en los siguientes apartados se representan los gases mayoritarios de cada experimento libres de nitrógeno y oxígeno.

#### 4.5.1 Licuefacción hidrotermal de las vinazas.

##### 4.5.1.1 Influencia de la temperatura en la composición.

La temperatura afecta de manera significativa a la composición de los gases, ya que al aumentar esta variable incrementa la producción de gas. La relación agua: biomasa, es 0:100, puesto que se emplea solo vinaza. En la Figura 16, se observa como el dióxido de carbono aumenta al aumentar la temperatura de reacción de 200 a 250 C, junto con descensos de la cantidad de hidrógeno, monóxido de carbono y metano. Entre 350 y 400 C se producen un ligero incremento hasta alcanzar casi el 60% mol. Por otro lado, la cantidad de monóxido de carbono apenas supera los 10% mol. Sin embargo, la producción de metano se ve favorecida conforme aumenta la temperatura, ya que a 350 C se ha formado un 2% y a 400 C se incrementa hasta un 14%.

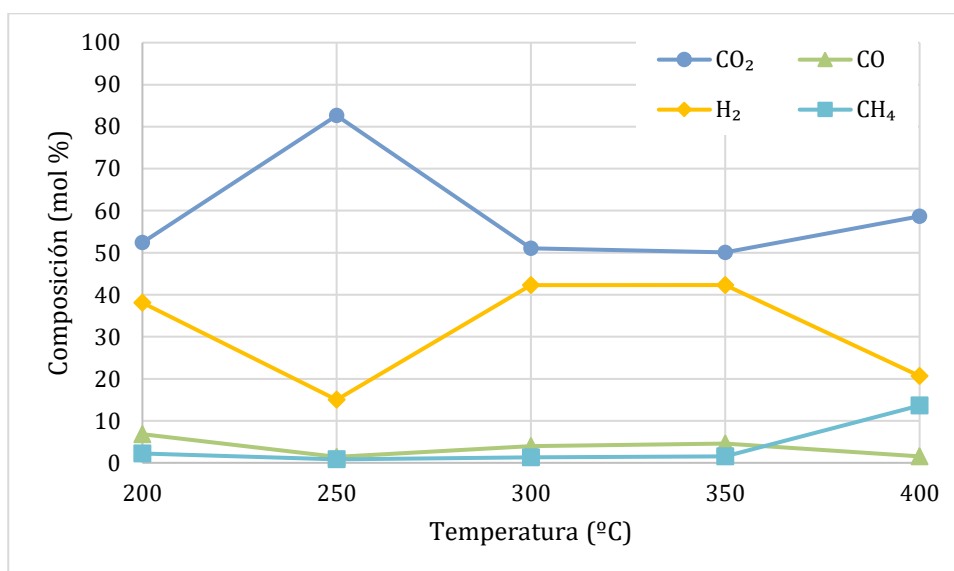


Figura 16. Licuefacción hidrotermal de vinaza: Influencia de la temperatura en la composición de los gases.

#### 4.5.2 Co-licuefacción hidrotermal de vinazas y granilla de uva.

##### 4.5.2.1 Influencia de la temperatura en la composición.

En esta ocasión la relación agua: biomasa es 50:50 y la temperatura favorece la producción de gases tanto en los procesos de gasificación como por hidrólisis. En la Figura 17, la producción de dióxido de carbono llega a su máximo valor de 93,3% mol a

200 C y después decrece abruptamente a 75,6% mol a 250 C, tiende a estabilizarse entre 300 y 350 C, pero en 400 C disminuye hasta 68,3% mol. En cuanto al monóxido de carbono tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura hasta los 350 C, una vez superado esa temperatura empieza a disminuir su producción. El hidrógeno tiene picos máximos en 250 y 400 C de 16% mol y mínimos en 350 C con un valor 1,6% mol. Por otro lado, la producción de metano, aunque es pequeña, se incrementa al aumentar la temperatura ya que pasa de 0,03% mol en 200 C a un valor máximo de 1,8% mol en 350 C y disminuir a 1,7% mol en 400 C. Al aumentar la temperatura de 350 a 400 C tiende a aumentar el contenido de hidrógeno y reduce la concentración de dióxido de carbono, sin modificar apenas las concentraciones de monóxido de carbono y metano en la corriente gaseosa.

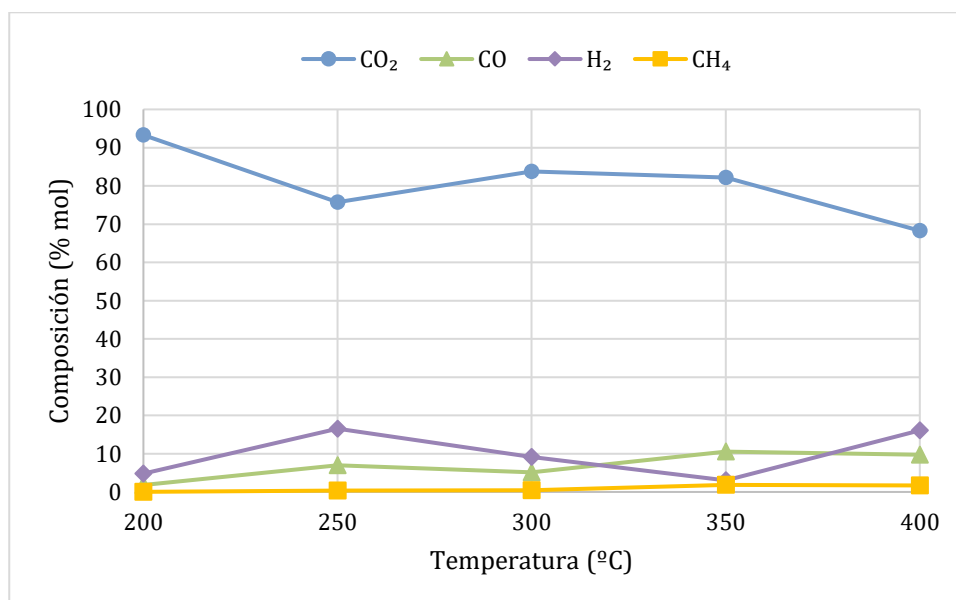


Figura 17. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la temperatura en la composición de los gases.

#### 4.5.2.2 Influencia de la concentración de vinaza en la composición.

En esta ocasión, la relación agua: biomasa tiene gran importancia en la composición gaseosa, ya que al aumentar la cantidad de agua empleada las reacciones de descarboxilación son favorecidas, mediante el incremento de la producción de dióxido de carbono. En la Figura 18, el dióxido de carbono varía ligeramente de 80% mol, apenas varía un 5% mol. En cambio, el monóxido de carbono se incrementa conforme se

incrementa la concentración de las vinazas hasta el 50 %p, donde se contempla una bajada de 2% mol respecto al anterior valor para después aumentar hasta un 12% mol con la máxima concentración de vinaza. Gráficamente no se observa el descenso del metano ya que sus valores son muy pequeños en comparación de otros.

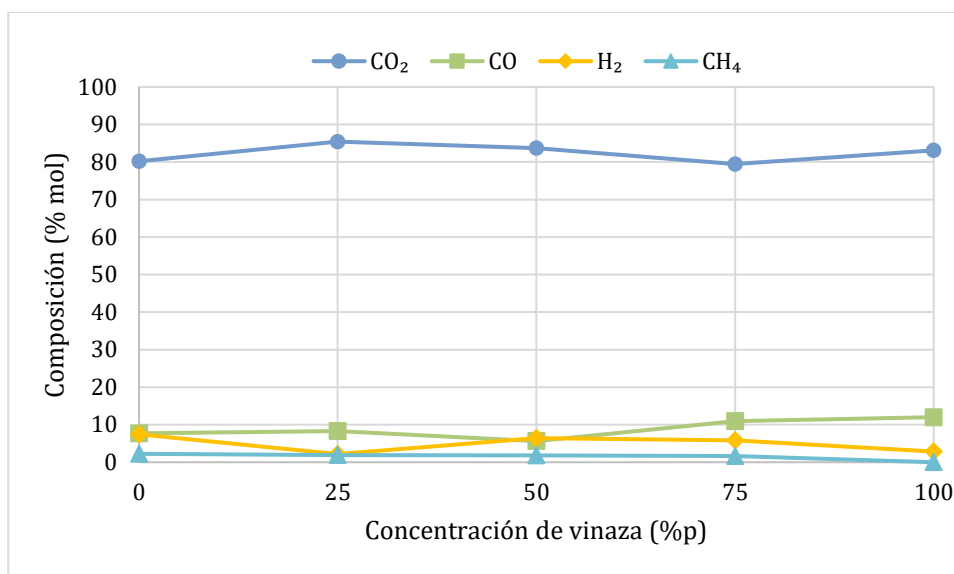


Figura 18. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la concentración de vinaza en la composición de los gases.

#### 4.5.2.3 Influencia del tiempo de residencia en la composición.

En la Figura 19 se muestra como la cantidad de dióxido de carbono se incrementa abruptamente de 0 a 120 min ya que pasa de 75 a 85% mol, y después parece que se estabiliza a medida que incrementa el tiempo ya que apenas existe variación. Por otro lado, el monóxido de carbono disminuye con la concentración (10% mol a 0 min), pero se produce una pequeña subida a 240 min de un 2% mol y vuelve a disminuir conforma avanza el eje de abscisas hasta alcanzar un valor de 2%. Sin embargo, el metano sufre un aumento a medida que se eleva el tiempo de residencia, ya que pasa 0 a 2% mol al mayor tiempo de residencia.



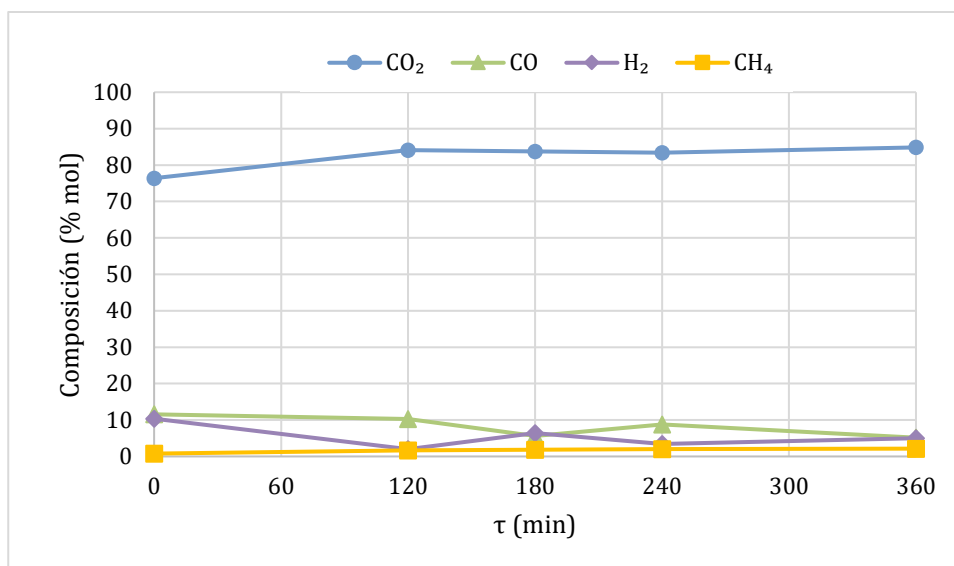


Figura 19. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia del tiempo de residencia en la composición de los gases.

#### 4.5.2.4 Influencia de la presión inicial en la composición:

En la Figura 20 se observa un descenso de la producción de dióxido de carbono al aumentar la presión de inicio, ya que pasa de 89% mol (0,35 bar) a 81% mol (20 bar). También se observa que a 10 bar se produce una mayor producción de monóxido de carbono respecto a las demás presiones, es decir un pico con un valor de 6% mol. En cuanto, al metano apenas se produce cambios con la variación de presión.

El efecto de la presión tiene mayor significado a bajas temperaturas ya que al aumentarlas supone una reducción de la concentración de dióxido de carbono y un incremento del hidrógeno.

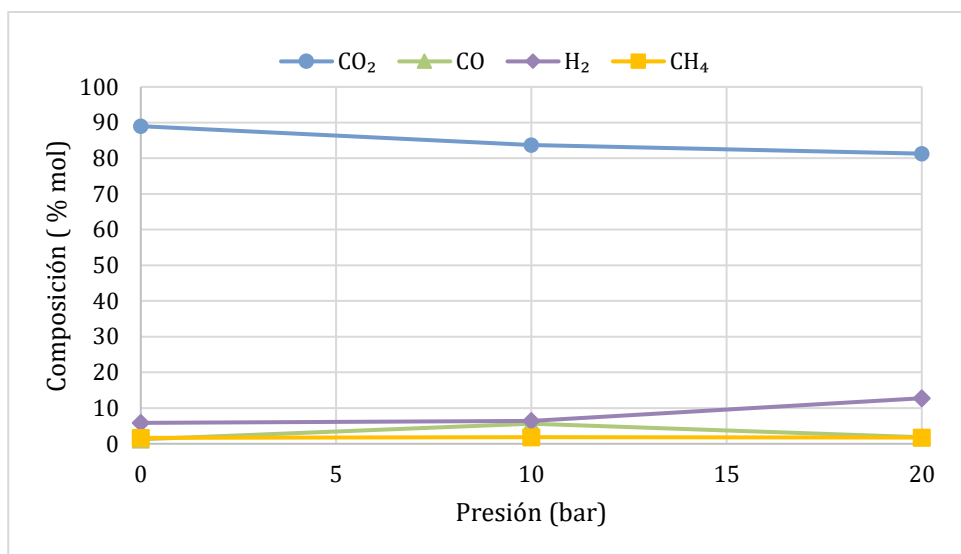


Figura 20. Co-licuefacción hidrotermal de vinaza y granilla: Influencia de la presión inicial en la composición de los gases.

## 5 Conclusiones

El procesamiento hidrotermal de las vinazas y granilla de uva se presenta como una alternativa para la obtención de biocombustibles frente al problema medioambiental por el uso de combustibles convencionales. En este trabajo se ha estudiado el proceso para la obtención de bioaceite y biocarbón.

Con los resultados obtenidos se observa que esta combinación de biomasa tiene potencial para producir bioaceites. Se obtienen mayores rendimientos de bioaceite (59 %p) en la licuefacción hidrotermal de vinazas hasta los 350  C, sin embargo, al ser una muestra tan diluida de carbono se requiere mezclarla con otra biomasa. En la co-licuefacción de las vinazas y granilla de uva en ese mismo rango de temperatura se obtiene un rendimiento del 24 %p con una concentración de vinaza del 25 %p, para un tiempo de residencia de 120 min se obtiene un rendimiento de bioaceite de 24 %p, para una presión de 20 bar el rendimiento es de 24 %p y para una temperatura de 300  C se obtiene un rendimiento de 25 %p dado que a 350  C disminuye. Es decir, que la temperatura afecta de forma negativa al rendimiento de la producción de bioaceite, pero favorece el rendimiento de la fase gas. El tiempo de residencia también influye en la producción de bioaceite y desfavorece la producción de sólido.

Por otro lado, al estudiar los bioaceites producidos en el diagrama de Van Krevelen se observó que estos est n en el mismo rango que investigaciones llevadas a cabo con otras biomاسas, lo que muestra que el uso de vinazas como agua de proceso en el procesamiento hidrotermal de biomasa es efectiva para producir biocombustibles con un requerimiento menor de agua pura.

## 6 Bibliografía

- [1] A. Demirbas, “Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review,” *Appl Energy*, vol. 86, no. SUPPL. 1, pp. S108–S117, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.APENERGY.2009.04.036.
- [2] U. Nations, “El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible | Naciones Unidas”, Accessed: Aug. 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.un.org/es/chronicle/article/el-papel-de-los-combustibles-fosiles-en-un-sistema-energetico-sostenible>
- [3] “La Acción por el clima y el Pacto Verde.” Accessed: Aug. 14, 2024. [Online]. Available: [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/climate-action-and-green-deal\\_es](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/climate-action-and-green-deal_es)
- [4] R. Natalia Afanasjeva, L. C. Castillo, and J. C. Sinisterra, “Journal of Science with Technological Applications,” *J. Sci. Technol. Appl*, vol. 3, pp. 27–43, 2017, doi: 10.34294/j.jsta.17.3.22.
- [5] D. Trejo Zamudio and J. Fernando García Trejo Claudia Gutiérrez Antonio, “Conversión de residuos a biocombustibles”.
- [6] “Cifras de la producción de etanol y biodiésel y materias primas utilizadas - Salva la Selva.” Accessed: Sep. 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.salvalaselva.org/exitos-y-noticias/10861/cifras-de-la-produccion-de-etanol-y-biodiesel-y-materias-primas-utilizadas>
- [7] “La mitad del bioetanol producido en España sale de la planta de Vertex Bioenergy en Babilafuente « Energía de Castilla y León.” Accessed: Sep. 03, 2024. [Online]. Available: <https://energiacastillayleon.com/2024/03/14/la-mitad-del-bioetanol-producido-en-espana-sale-de-la-planta-de-vertex-bioenergy-en-babilafuente/>
- [8] “All Biofuels barometers Archives - EurObserv’ER.” Accessed: Sep. 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.eurobserv-er.org/category/all-biofuels-barometers/#>

- [9] “Vino: principales productores mundiales en 2023 | Statista.” Accessed: Aug. 25, 2024. [Online]. Available: <https://es.statista.com/estadisticas/511879/produccion-del-vino-en-el-mundo-por-pais/>
- [10] F. S. Barbosa, A. J. Scavarda, M. A. Sellitto, and D. I. Lopes Marques, “Sustainability in the winemaking industry: An analysis of Southern Brazilian companies based on a literature review,” *J Clean Prod*, vol. 192, pp. 80–87, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.04.253.
- [11] “Informe relevancia económica y social del sector vitivinícola en España\_2023 | Enhanced Reader.”
- [12] “Generación y Gestión de Residuos del Sector,” 2011, Accessed: Sep. 15, 2024. [Online]. Available: [www.haprowine.eu](http://www.haprowine.eu)
- [13] “Revista Vida Rural, ISSN: 1133-8938 | Enhanced Reader.”
- [14] “Prospección de residuos y subproductos del sector vitivinícola en Castilla y León.  
.”
- [15] “Vista de Orujo de Uva: Más que un Residuo, una Fuente de Compuestos Bioactivos.” Accessed: Sep. 17, 2024. [Online]. Available: <https://epistemus.unison.mx/index.php/epistemus/article/view/283/300>
- [16] “Reglamento (CE) no 491/2009 del Consejo, de 25 de mayo de 2009, que modifica el Reglamento (CE) no 1234/2007 por el que se crea una organización común de mercados agrícolas y se establecen disposiciones específicas para determinados productos agrícolas (Reglamento único para las OCM) | Enhanced Reader.”
- [17] “Brasil prevé una producción histórica de caña de azúcar - EFEAgro.” Accessed: Sep. 02, 2024. [Online]. Available: <https://efeagro.com/brasil-azucar/>
- [18] H. K. Jeswani, A. Chilvers, and A. Azapagic, “Environmental sustainability of biofuels: A review: Environmental sustainability of biofuels,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 476, no. 2243, 2020, doi: 10.1098/RSPA.2020.0351.

- [19] M. Tena, B. Luque, M. Perez, and R. Solera, “Enhanced hydrogen production from sewage sludge by cofermentation with wine vinasse,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 32, pp. 15977–15984, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.04.075.
- [20] J. A. Okolie *et al.*, “Waste biomass valorization for the production of biofuels and value-added products: A comprehensive review of thermochemical, biological and integrated processes,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 159, pp. 323–344, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.PSEP.2021.12.049.
- [21] A. Ayala-Cortés *et al.*, “Solar hydrothermal processing of agave bagasse: Insights on the effect of operational parameters,” *Renew Energy*, vol. 192, pp. 14–23, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.RENENE.2022.04.059.
- [22] J. I. Villafán-Vidales, “Renewable and Sustainable Energy Reviews,” p. 110575, 2021.
- [23] “A two-stage processing of cherry pomace via hydrothermal treatment followed by biochar gasification,” *Renew Energy*, vol. 179, pp. 248–261, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.RENENE.2021.06.130.
- [24] J. Remón, G. Zapata, L. Oriol, J. Luis Pinilla, and I. Suelves, “A novel ‘sea-thermal’, synergistic co-valorisation approach for biofuels production from unavoidable food waste (almond hulls) and plastic residues (disposable face masks),” *Chemical Engineering Journal*, vol. 449, p. 137810, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137810.
- [25] “Scopus - Analyze search results.” Accessed: Aug. 25, 2024. [Online]. Available: <https://www-scopus-com.cuarzo.unizar.es:9443/term/analyzer.uri?sort=plf-f&src=s&sid=3aaa6febf6d67f59cca6d6c9966d15d&sot=a&sdt=a&sl=27&s=TITLE-ABS-KEY%28hydrothermal%29&origin=resultslist&count=10&analyzeResults=Analyze+results>
- [26] A. Dimitriadis and S. Bezergianni, “Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review,”

- Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, pp. 113–125, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.120.
- [27] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels,” *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063, May 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [28] R. B. Madsen and M. Glasius, “How Do Hydrothermal Liquefaction Conditions and Feedstock Type Influence Product Distribution and Elemental Composition?,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, no. 37, pp. 17583–17600, Sep. 2019, doi: 10.1021/ACS.IECR.9B02337/ASSET/IMAGES/LARGE/IE9B02337\_0002.JPG.
- [29] M. Kumar, A. Olajire Oyedun, and A. Kumar, “A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 1742–1770, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.270.
- [30] J. Rem on, F. Ravaglio-Pasquini, L. Pedraza-Segura, P. Arcelus-Arrillaga, I. Suelves, and J. Luis Pinilla, “Caffeinating the biofuels market: Effect of the processing conditions during the production of biofuels and high-value chemicals by hydrothermal treatment of residual coffee pulp,” 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127008.
- [31] L. Qu *et al.*, “A review of hydrodeoxygenation of bio-oil: model compounds, catalysts, and equipment,” *Green Chemistry*, vol. 23, no. 23, pp. 9348–9376, Nov. 2021, doi: 10.1039/D1GC03183J.
- [32] A. Ayala-Cortés *et al.*, “Upgrading of biomass-derived solar hydrothermal bio-oils through catalytic hydrodeoxygenation in supercritical ethanol,” *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 6, p. 111395, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.111395.
- [33] A. Urien Pinedo, “Obtención de biocarbones y bicom bustibles mediante pirólisis de biomasa residual.”
- [34] J. Remón, R. Sevilla-Gasca, E. Frecha, J. L. Pinilla, and I. Suelves, “Direct conversion of almond waste into value-added liquids using carbon-neutral

catalysts: Hydrothermal hydrogenation of almond hulls over a Ru/CNF catalyst,”  
*Science of The Total Environment*, vol. 825, p. 154044, Jun. 2022, doi:  
10.1016/J.SCITOTENV.2022.154044.



## 7 ANEXO

En este apartado se muestran los resultados operacionales de los distintos experimentos.

Tabla 4s. Resultados de rendimientos.

| #  | Nombre  | Y Biocarbón | Y Bioaceite | Y Gas | Y F. ac(%) |
|----|---------|-------------|-------------|-------|------------|
|    |         | %p          |             |       |            |
| 1  | VIN 200 | 5,48        | 59,13       | 8,77  | 26,62      |
| 2  | VIN 250 | 5,20        | 54,54       | 6,52  | 33,74      |
| 3  | VIN 300 | 6,69        | 56,80       | 6,89  | 29,62      |
| 4  | VIN 350 | 4,17        | 57,07       | 7,98  | 30,78      |
| 5  | VIN 400 | 1,77        | 3,29        | 8,42  | 86,52      |
| 6  | VT 200  | 47,88       | 10,74       | 9,52  | 31,86      |
| 7  | VT 250  | 23,87       | 17,61       | 23,60 | 34,92      |
| 8  | VT 300  | 16,45       | 24,82       | 21,41 | 37,31      |
| 9  | VT 350  | 19,25       | 21,20       | 12,74 | 46,81      |
| 10 | VT 400  | 17,01       | 13,97       | 19,12 | 49,89      |
| 11 | VP 0    | 48,64       | 20,09       | 13,82 | 17,46      |
| 12 | VP 10   | 20,05       | 23,06       | 10,09 | 46,80      |
| 13 | VP 20   | 21,14       | 23,93       | 25,71 | 29,22      |
| 14 | Vt 0    | 20,25       | 20,12       | 7,17  | 52,46      |
| 15 | Vt 120  | 20,61       | 23,94       | 12,22 | 43,23      |
| 16 | Vt 180  | 20,05       | 23,06       | 10,09 | 46,80      |
| 17 | Vt 240  | 20,30       | 19,25       | 8,89  | 51,56      |
| 18 | Vt 360  | 21,51       | 23,97       | 18,94 | 35,58      |
| 19 | VWT 0   | 22,73       | 16,50       | 2,46  | 58,31      |
| 20 | VWT 25  | 20,35       | 24,22       | 3,19  | 52,24      |
| 21 | VWT 50  | 20,05       | 23,06       | 10,09 | 46,80      |
| 22 | VWT 75  | 21,87       | 20,53       | 12,94 | 44,66      |
| 23 | VWT 100 | 19,84       | 17,89       | 4,85  | 57,42      |

Tabla 5s. Composición de gases (% mol).

| #     | Nombre  | Hexane | n-pentane | 2-Butene<br>cis | n-Butane | 2-Butene<br>trans | 1,3-<br>Butadiene | 1-Butene | Isobutylene | Isobutane | Propane | Propylene | Ethane | CO <sub>2</sub> | Ethylene | CO     | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
|-------|---------|--------|-----------|-----------------|----------|-------------------|-------------------|----------|-------------|-----------|---------|-----------|--------|-----------------|----------|--------|----------------|-----------------|
| % mol |         |        |           |                 |          |                   |                   |          |             |           |         |           |        |                 |          |        |                |                 |
| 1     | VIN 200 | 0,410  | 0,000     | 0,001           | 0,010    | 0,000             | 0,000             | 0,000    | 0,014       | 0,022     | 0,014   | 0,001     | 0,000  | 52,425          | 0,000    | 6,816  | 38,089         | 2,197           |
| 2     | VIN 250 | 0,000  | 0,002     | 0,011           | 0,012    | 0,011             | 0,002             | 0,009    | 0,023       | 0,008     | 0,010   | 0,025     | 0,000  | 82,651          | 0,000    | 1,418  | 14,996         | 0,823           |
| 3     | VIN 300 | 0,000  | 0,093     | 0,033           | 0,006    | 0,036             | 0,009             | 0,043    | 0,170       | 0,539     | 0,408   | 0,150     | 0,000  | 51,013          | 0,000    | 3,970  | 42,251         | 1,280           |
| 4     | VIN 350 | 0,000  | 0,007     | 0,055           | 0,005    | 0,109             | 0,044             | 0,235    | 0,114       | 0,020     | 0,082   | 0,543     | 0,183  | 50,088          | 0,135    | 4,555  | 42,307         | 1,520           |
| 5     | VIN 400 | 0,003  | 0,039     | 0,295           | 0,004    | 0,339             | 0,030             | 0,498    | 0,173       | 0,105     | 0,559   | 1,596     | 1,016  | 58,702          | 0,503    | 1,522  | 20,653         | 13,633          |
| 6     | VT 200  | 0,000  | 0,039     | 0,003           | 0,005    | 0,004             | 0,001             | 0,005    | 0,009       | 0,002     | 0,005   | 0,012     | 0,000  | 93,303          | 0,000    | 1,816  | 4,766          | 0,030           |
| 7     | VT 250  | 0,001  | 0,052     | 0,008           | 0,046    | 0,009             | 0,002             | 0,017    | 0,019       | 0,036     | 0,084   | 0,042     | 0,000  | 75,720          | 0,000    | 6,999  | 16,540         | 0,368           |
| 8     | VT 300  | 0,000  | 0,039     | 0,024           | 0,043    | 0,030             | 0,008             | 0,064    | 0,075       | 0,002     | 0,096   | 0,231     | 0,865  | 83,747          | 0,075    | 5,121  | 9,132          | 0,403           |
| 9     | VT 350  | 0,000  | 0,049     | 0,053           | 0,095    | 0,074             | 0,038             | 0,194    | 0,133       | 0,026     | 0,227   | 0,674     | 0,521  | 82,230          | 0,223    | 10,542 | 3,025          | 1,846           |
| 10    | VT 400  | 0,001  | 0,103     | 0,087           | 0,000    | 0,124             | 0,006             | 0,175    | 0,121       | 0,109     | 0,840   | 0,561     | 1,753  | 68,294          | 0,215    | 9,714  | 16,095         | 1,701           |
| 11    | VP 0    | 0,064  | 0,070     | 0,049           | 0,138    | 0,069             | 0,004             | 0,162    | 0,112       | 0,040     | 0,286   | 0,506     | 0,575  | 88,990          | 0,177    | 1,243  | 5,858          | 1,658           |
| 12    | VP 10   | 0,161  | 0,072     | 0,044           | 0,126    | 0,065             | 0,008             | 0,174    | 0,101       | 0,031     | 0,277   | 0,599     | 0,541  | 83,725          | 0,192    | 5,628  | 6,401          | 1,855           |
| 13    | VP 20   | 0,001  | 0,089     | 0,055           | 0,162    | 0,080             | 0,004             | 0,177    | 0,123       | 0,049     | 0,325   | 0,522     | 0,599  | 81,293          | 0,159    | 1,824  | 12,766         | 1,697           |
| 14    | Vt 0    | 0,039  | 0,023     | 0,018           | 0,026    | 0,025             | 0,023             | 0,070    | 0,076       | 0,009     | 0,060   | 0,295     | 0,144  | 76,398          | 0,088    | 11,561 | 10,364         | 0,782           |
| 15    | Vt 120  | 0,057  | 0,050     | 0,045           | 0,000    | 0,060             | 0,050             | 0,080    | 0,119       | 0,021     | 0,194   | 0,642     | 0,443  | 84,123          | 0,203    | 10,241 | 2,005          | 1,667           |
| 16    | Vt 180  | 0,161  | 0,072     | 0,044           | 0,126    | 0,065             | 0,008             | 0,174    | 0,101       | 0,031     | 0,277   | 0,599     | 0,541  | 83,725          | 0,192    | 5,628  | 6,401          | 1,855           |

Procesamiento hidrotermal de residuos vínicos para la producción de biocombustibles.

Memoria

2023-2024

|    |         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |       |        |       |       |
|----|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| 17 | Vt 240  | 0,001 | 0,054 | 0,057 | 0,018 | 0,077 | 0,016 | 0,199 | 0,143 | 0,025 | 0,244 | 0,694 | 0,575 | 83,367 | 0,233 | 8,780  | 3,469 | 1,990 |
| 18 | Vt 360  | 0,001 | 0,098 | 0,061 | 0,160 | 0,085 | 0,017 | 0,229 | 0,140 | 0,039 | 0,330 | 0,667 | 0,707 | 84,851 | 0,232 | 5,153  | 5,012 | 2,142 |
| 19 | VWT 0   | 0,073 | 0,088 | 0,041 | 0,152 | 0,062 | 0,022 | 0,210 | 0,127 | 0,041 | 0,287 | 0,559 | 0,561 | 80,174 | 0,238 | 7,685  | 7,434 | 2,245 |
| 20 | VWT 25  | 0,063 | 0,048 | 0,041 | 0,083 | 0,058 | 0,043 | 0,174 | 0,112 | 0,021 | 0,203 | 0,617 | 0,489 | 85,430 | 0,219 | 8,313  | 2,174 | 1,913 |
| 21 | VWT 50  | 0,161 | 0,072 | 0,044 | 0,126 | 0,065 | 0,008 | 0,174 | 0,101 | 0,031 | 0,277 | 0,599 | 0,541 | 83,725 | 0,192 | 5,628  | 6,401 | 1,855 |
| 22 | VWT 75  | 0,000 | 0,044 | 0,050 | 0,081 | 0,066 | 0,042 | 0,170 | 0,121 | 0,021 | 0,200 | 0,619 | 0,477 | 79,453 | 0,200 | 10,935 | 5,824 | 1,646 |
| 23 | VWT 100 | 0,001 | 0,051 | 0,000 | 0,086 | 0,000 | 0,051 | 0,193 | 0,000 | 0,021 | 0,213 | 0,659 | 0,507 | 83,114 | 0,218 | 12,002 | 2,823 | 0,000 |