

Estudio de la hidrólisis del bagazo con ácido sulfúrico concentrado utilizando dos variantes de una sola etapa y una sola etapa modificada para la obtención de etanol y análisis técnico-económico de dicho proceso

A study of single-step hydrolysis of bagasse with concentrated sulphuric acid for obtaining ethanol and in a modified single step and corresponding technical-economic analysis

Boutros Fouad Sarrouh,¹ Josefina Jover,² Erenio González³

RESUMEN

En este trabajo se realiza a escala de laboratorio el proceso de hidrólisis ácida del bagazo utilizando ácido sulfúrico concentrado en una sola etapa y en una etapa modificada. En el estudio se analizó la influencia de tres variables independientes: tiempo de reacción, porcentaje de sólidos del bagazo y la temperatura sobre el proceso en una sola etapa. La máxima conversión obtenida para la hidrólisis en una etapa fue de 87,65% de azúcares fermentables utilizando ácido sulfúrico al 70%, 2% de sólidos y una temperatura de 50°C durante 1 hora de reacción. A partir de estos resultados se realizó el proceso modificado obteniéndose una conversión máxima de 97,5% de azúcares fermentables a una dilución del ácido al 30%. Se realizó además un análisis técnico-económico de ambas variantes partiendo de los resultados experimentales obtenidos en cada proceso; los valores fueron calculados para una futura planta con capacidad de producir 800 HL de alcohol/día. Los índices VAN Y PRD indicaron que la hidrólisis ácida concentrada en una sola etapa (variante 1) con un VAN de 8310659.27 y un PRD de tres años es más factible que el proceso modificado (variante 2) con un VAN de 3293318.69 y un PRD de siete años.

Palabras clave: hidrólisis bagazo con ácido concentrado, etanol, costo, factibilidad económica.

ABSTRACT

This work deals with acid hydrolysis of bagasse in just one step and in a modified step using concentrated sulphuric acid. The study analysed the influence of three independent variables on the single-step process (reaction time, solid percentage of bagasse and temperature). The highest conversion obtained in single-step hydrolysis was 87.65% fermentative sugars, using 70% sulphuric acid with 2% solids at 50°C for 1 hour. The modified process was carried out based on these results; 97.5% maximum conversion of fermentative sugars was achieved using 30% acid dilution. Concentrated sulphuric acid single-stage hydrolysis of bagasse and in a single modified stage were subjected to technical-economic analysis. Starting from the results obtained experimentally of the process at laboratory level and elevated to a possible plant with a capacity to produce 800 HL alcohol/day. VAN and PRD indices indicated that single-stage concentrated acid hydrolysis (variant 1) having 8,310,659.27 VAN and 3 year PRD was more feasible than the modified process (variant 2) having 3,293,318.69 VAN and 7 year PRD.

Key words: bagasse hydrolysis with concentrated acid, ethanol, cost, economic feasibility.

Recibido: febrero 23 de 2005

Aceptado: octubre 14 de 2005

1M. Sc. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química-Farmacia, Universidad Central de las Villas, Cuba, e-mail: boutros_sarrouh@yahoo.com

2 Dr. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química-Farmacia, Universidad Central de las Villas, Cuba, e-mail: jjover@uclv.edu.cu

3 Dr. Sc. Centro de Análisis de Procesos, Facultad de Química-Farmacia, Universidad Central de las Villas, Cuba, e-mail: erenio@uclv.edu.cu

Introducción

La hidrólisis ácida de los lignocelulósicos ha sido la tecnología más utilizada para la obtención de azúcares fermentables, que posteriormente son convertidos a etanol (Cunningham y López, 1994, y Lope et al., 2002). Cuba cuenta con el bagazo de la caña de azúcar como su principal residuo lignocelulósico, que puede ser aprovechado para desarrollar esta tecnología (Lope et al., 2002).

Este trabajo tuvo como objetivo estudiar a escala de laboratorio la hidrólisis del bagazo en una sola etapa y en una etapa modificada utilizando ácido sulfúrico concentrado con el propósito de alcanzar una elevada conversión de bagazo a azúcares fermentables (Clausen y Gaddy, 1998, y Farone y Cuzens, 1999). Para el análisis económico del proceso de la hidrólisis del bagazo utilizando ácido sulfúrico concentrado en una sola etapa (variante 1) y una sola etapa modificada (variante 2) también se realiza un estudio del mercado, un estudio de la capacidad de la planta Perucho Figueredo, un balance de masa y energía para todos los equipos que se utilizan en el proceso de la hidrólisis ácida concentrada con el propósito de calcular el costo de los equipamientos y por lo tanto el de inversión de ambas variantes (Badger Engineers, 1989; Solar Energy Research Institute, 1998; Chem Systems, 1983; Max y Klaus, 1968) y así, llegar a hacer una comparación de la factibilidad económica de las dos variantes del proceso.

Materiales y métodos

Materia prima

El bagazo se tomó como materia prima lignocelulósica para efectuar la hidrólisis ácida concentrada. El mismo se molió hasta un tamaño de 2 mm (Cunningham y López, 1994, y Lope et al., 2002). Su humedad se determinó utilizando una estufa balanza infrarroja del tipo Sartorius y se realizaron los cálculos del porcentaje sólidos y de humedad.

Determinación de azúcares totales y porcentaje de conversión

Los azúcares totales se determinaron utilizando el método fotocalorimétrico de azúcares. Los datos para la curva de calibración de los azúcares totales se procesaron en el programa estadístico Statgraphics Plus 4.1 y la ecuación resultante del modelo ajustado de esta curva:

$$\text{Absorbancia} = 0.0362836 + 8.7807 \times \text{conc} \quad (1)$$

A partir de esta expresión en cada muestra se pudo calcular la concentración de azúcares y por tanto se determinó el % de conversión de la celulosa y hemicelulosa a azúcares fermentables según la siguiente ecuación (2):

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Cantidad de azúcares calculados}}{\text{Cantidad de azúcares teóricos}} \times 100 \quad (2)$$

Método hidrólisis del bagazo con ácido sulfúrico concentrado en una sola etapa

En este proceso (Cunningham y López, 1994, y Lope et al., 2002), se partió de una solución de ácido sulfúrico concentrado al 93% que se diluyó al 70%. A esta solución final se le adicionó el bagazo, se mezcló bien y se dejó reaccionar, manteniéndolo a una temperatura fija. Las muestras se tomaron a los 10 min, 20 min, 40 min, 60 min y 90 min, se filtraron y se les midió la absorbancia. Los experimentos preliminares se llevaron a cabo a tres temperaturas (30°C, 50°C y 70°C) y a tres porcentajes de sólidos (2, 5 y 10%) para analizar de forma preliminar el comportamiento de estas variables sobre el proceso y luego poder aplicar un diseño experimental para realizar un análisis de tendencia.

Método hidrólisis ácida concentrada del bagazo en una sola etapa modificada

Según el análisis de tendencia realizado y los resultados obtenidos para el proceso en una sola etapa se tomaron las mejores condiciones de trabajo donde se lograron los mayores porcentajes de conversiones para realizar el proceso modificado (Cunningham y López, 1994, y Lope et al., 2002). Se preparó una solución de ácido sulfúrico concentrado al 70%, la cual fue añadida a 2 g de bagazo (2% de sólidos) y se mezclaron bien, se dejaron reaccionar, manteniendo la temperatura a 50°C. La primera muestra se tomó a los 20 minutos y se filtró. Después de este tiempo el H₂SO₄ concentrado al 70% se diluyó a 40%, 35% y 30% respectivamente. Se elevó la temperatura a 80°C y se dejó reaccionar. A los 30 min se tomó la segunda muestra para cada dilución del ácido y luego se tomaron otras a los 40 min y 60 min, se filtraron y se midió la absorbancia.

Análisis técnico-económico

Se determina trabajar 300 días al año mediante la integración material y energética del central con las plantas de derivados. Sobre la base de la disponibilidad de caña hasta el año 2006, la capacidad de la planta quedó fijada en 800 HL/día, es decir 240.000 HL/año.

Se calcula la inversión total para cada variante y se realizó un análisis de sus indicadores dinámicos con el objetivo de efectuar una comparación técnica-económica entre ambas variantes de un mismo proceso (Badger Engineers, 1989; Solar Energy Research Institute, 1998; Chem Systems, 1983; Max y Klaus, 1968).

Discusión de los resultados

Los mejores resultados en los experimentos preliminares fueron obtenidos a la temperatura de 50°C y a bajos porcentajes de sólidos. El mayor porcentaje de conversión se obtuvo utilizando H₂SO₄ al 70%, 2% de sólidos en el baga-

zo y una temperatura de 50°C durante 60 minutos de reacción. A partir de estos resultados preliminares se realizó un diseño factorial 2^k con el propósito de efectuar un análisis de tendencia del proceso de hidrólisis en una sola etapa y estudiar la influencia de las variables sobre el porcentaje de conversión desde el punto de vista estadístico. Las tres variables de entrada (k=3) fueron la temperatura, el porcentaje de sólidos y el tiempo. La variable respuesta fue el porcentaje de conversión. Se realizaron dos réplicas para cada experimento y los resultados se procesaron en el programa Statgraphics Plus 4.1. A continuación se ofrece la matriz del diseño experimental (Tabla 1):

Tabla 1. Matriz del diseño experimental

Exp.	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	% sólidos	% conversión
1	70	60	5	73,6
2	70	20	2	80,7
3	70	20	5	67,0
4	50	60	2	87,3
5	70	60	2	84,76
6	50	60	5	74,7
7	50	20	5	50,94
8	50	20	2	77,2
9	70	20	5	63,3
10	50	60	5	72,8
11	50	20	5	53,3
12	70	20	2	78,26
13	50	20	2	78,6
14	70	60	2	84,0
15	50	60	2	88,37
16	70	60	5	74,7

El análisis de varianza para la conversión arrojó un coeficiente de correlación ajustado a 97.17%, para un nivel de confianza del 95%. Todas las variables independientes del proceso resultaron ser significativas, y también se obtuvo la ecuación del modelo matemático del proceso:

$$\% \text{ Convesión} = 82.603 + 0.139667 \times \text{temp} + 0.71625 \times \text{tiempo} - 15.6538 \times \text{solido} - 0.0110406 \times \text{temp} \times \text{tiempo} + 0.127542 \times \text{temp} \times \text{solid} + 0.0658125 \times \text{tiempo} \times \text{solido} \quad (3)$$

Partiendo de este modelo matemático se realizó un análisis de las interacciones de las variables y su nivel de influencia en dicho proceso. A continuación se ofrece la Figura. 1 para el análisis de la influencia de las diferentes variables (porcentaje de sólidos, temperatura, tiempo) sobre el porcentaje de conversión.

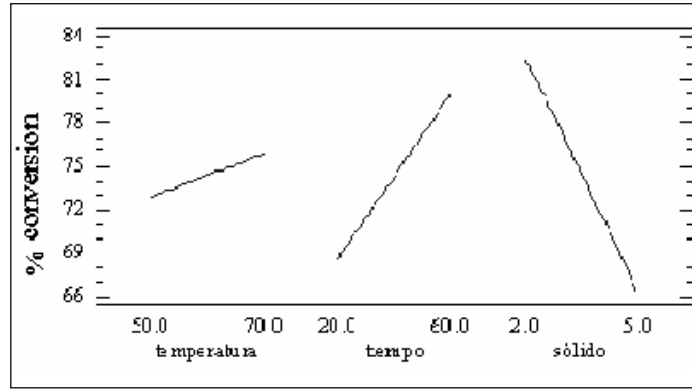


Figura. 1 La influencia de las variables independientes sobre el porcentaje de conversión

En la Figura 1 se observa que un aumento en el porcentaje de sólidos conlleva a una disminución del porcentaje de conversión, lo que puede explicarse porque a mayor cantidad de bagazo (alto porcentaje sólidos) en un volumen fijo de ácido sulfúrico se dificulta la acción del ácido para penetrar en las fibras del bagazo (Cunningham y López, 1994; Gunasekaran y Chandra, 2000). La disminución de superficie de contacto entre el ácido y el bagazo no asegura una hidrólisis efectiva del bagazo (Lope et al., 2002).

La dependencia del porcentaje de conversión con el tiempo es proporcional durante el transcurso de la reacción hasta llegar a un valor donde la conversión disminuye debido a que los productos de degradación de la glucosa comienzan a formarse. Por otra parte, en la Figura 1 se observa que la temperatura dentro del rango de trabajo (50°C - 70°C) tiene menor influencia que el tiempo y el porcentaje de sólidos, ya que las diferencias entre las mayores conversiones obtenidas entre 50°C y 70°C son relativamente pequeñas (73%-76%). A la temperatura de 70°C la reacción se acelera, pero el porcentaje de conversión se afecta por la formación de productos de degradación de la glucosa. Los resultados obtenidos a partir de la hidrólisis ácida concentrada del bagazo en una sola etapa modificada se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 2. Se muestran los resultados obtenidos de las tres variantes empleadas (A, B y C) partiéndose de la mejor condición obtenida en el diseño anterior (2% de sólidos, 70% de ácido sulfúrico y 50°C).

Tabla 2. Comparación entre el porcentaje de conversión en las variantes A, B y C.

Tiempo	70-40% (A) % conversión.	70-35% (B) % conversión.	70-30% (C) % conversión.
20 min	77,14	78,6	78,0
30 min	78,2	83,5	87,4
40 min	85,1	92,94	96,6
60 min	91,47	94,4	97,5

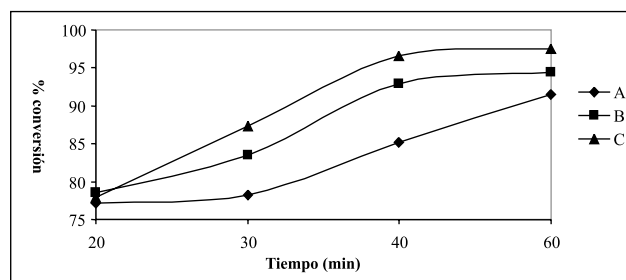


Figura 2, A = ácido diluido al 40%, B = ácido diluido al 35%, C = ácido diluido al 30%

En la Tabla 2 y la Figura 2 puede observarse que a una mayor dilución de ácido sulfúrico aumenta la conversión del bagazo a azúcares totales fermentables, esto puede explicarse porque al añadir agua al proceso estamos favoreciendo la hidrólisis de los oligosacáridos de bajo peso que se forman y también se evita la repolimerización de los mismos, lo que al final se traduce en un mayor rendimiento de la hidrólisis (Gunasekaran y Chandra, 2000; Lope et al., 2002; Clausen y Gaddy, 1998; Farone y Czuzens, 1999).

Cálculo de la inversión total

La inversión total de cualquier proceso consiste en la inversión de capital fijo para equipos y facilidad en planta, además del fondo del trabajo capital que se utiliza para el pago de salarios, así como la mano de obra y otros (Badger Engineers, 1989; Solar Energy Research Institute, 1998; Chem Systems, 1983; Max y Klaus, 1968). Se seleccionó para la molienda un molino de dos rodillos, el cual es muy efectivo para la conversión de celulosa a glucosa. Como hidrolizador se tomó una batería de reactores discontinuos, en los que la fase líquida se trasvasa de reactor en reactor en contracorriente con la fase sólida (Gunasekaran y Chandra, 2000; Lope et al., 2002). La principal desventaja del proceso de la hidrólisis ácida concentrada del bagazo es la necesidad de recuperar y reciclar el ácido para viabilizar económicamente el proceso. Para este fin se utiliza un evaporador al vacío (0.5 atm) del tipo evaporador de película descendiente que puede operarse con diferencias de temperaturas muy pequeñas entre el medio de calentamiento y el líquido hirviendo, y ellos también tienen tiempos de contacto de producto muy cortos, típicamente sólo unos segundos por paso (Gunasekaran y Chandra, 2000; Lope et al., 2002; Badger Engineers, 1989) teniendo en cuenta que el central azucarero Perucho Figueredo ya consta con una infraestructura adecuada para la realización de este proceso; también, con una serie de tanques, filtros, centrífugas y fermentadores que se pueden utilizar para la fermentación de los azúcares resultantes del proceso de hidrólisis a etanol.

Después de la selección adecuada de los equipos del proceso se comienza la recopilación de datos e información necesaria para aplicar balances de masa y energía y de esta forma poder calcular los valores de las corrientes de entrada y de salida del proceso y por siguiente los volúmenes de los equipos seleccionados, con el fin de calcular sus correspondientes costos siguiendo el métodos de monografías (Solar Energy Research Institute, 1998; Chem Systems, 1983; Max y Klaus, 1968), la capacidad del equipo contra el costo, y teniendo en cuenta la actualización del índice del costo (Max y Klaus, 1968). A continuación se muestra en las Tablas 3 y 4 el valor de la inversión de las dos variantes del proceso.

Tabla 3. El costo total de inversión para el proceso de una sola etapa (variante 1)

Costos Total de Inversión	Valor (\$)
Adquisición del Equipamiento	694520.5479
Costos Directos Total	1993273.973
Costos Indirectos Total	458383.5616
Capital Fijo Invertido	375041.0959
CAPITAL TOTAL INVERTIDO	3340643.836

Tabla 4. El costo total de inversión para el proceso de una sola etapa modificada (variante 2)

Costos Total de Inversión	Valor (\$)
Adquisición del Equipamiento	1100547.945
Costos Directos Total	3158572.603
Costos Indirectos Total	726361.6438
Capital Fijo Invertido	594295.8904
CAPITAL TOTAL INVERTIDO	5293635.616

Sobre la base de estos valores, los cálculos del costo de producción, como se muestra en la Tabla 5, y los cálculos de flujo de caja como se muestra en las Figuras 3 y 4 para ambas variantes, se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 5. Costo de producción del alcohol para las dos variantes

	Costo Variante 1	Costo Variante 2
	\$/año 800HI	\$/año 800HI
I. GASTOS DE FABRICACION	4698777.09	5310325.27
A. Costos Directos	3970815.378	4472594.696
B. Cargos Fijos	478515.53	544906.4304
II. GASTOS GENERALES	517360.08	565456.49
Costo Total de Producción (I + II)	4311334.102	4712137.444
Costo Unitario de Producción	18.0 \$/HI	19.6 \$/HI
Costo de Venta del Etanol	29 \$/HI	29\$/HI

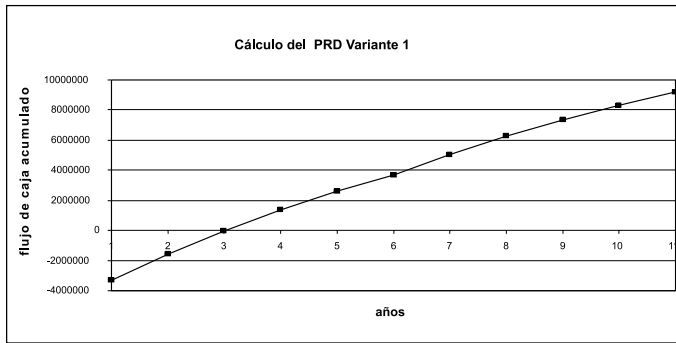


Figura 3. Correspondiente al cálculo del flujo de caja de la primera variante

Para la Variante 1: VAN = 8310659.27, TIR = 60% y PRD = 3 años.

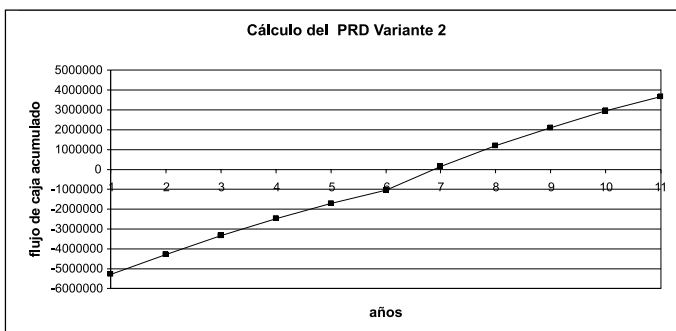


Figura 4. Correspondiente al cálculo del flujo de caja de la segunda variante.

Para la Variante 2: VAN = 3,293318.69, TIR = 25% y PRD = 7 años

Conclusiones.

Cuando se realiza la hidrólisis del bagazo empleando ácido sulfúrico concentrado al 70% en una sola etapa, se obtienen los mejores resultados con 2% de sólidos a 50°C y hasta 60 min de reacción.

Con el proceso de hidrólisis ácida del bagazo en una sola etapa modificada, se obtienen mayores porcentajes de Los mejores porcentajes de conversiones de bagazo a azúcares fermentables se logran cuando se utiliza el

proceso de una sola etapa modificado con la dilución del ácido sulfúrico concentrado de 70% a 30% con un aumento de la temperatura de 50°C a 80°C y con un tiempo de reacción hasta completar 1 hora.

Los grandes volúmenes de equipos que se utilizan en el proceso modificado de la hidrólisis ácida concentrada en una sola etapa para efectuar la hidrólisis del bagazo hacen que el proceso sea más costoso que el proceso de una sola etapa a pesar de su mejoramiento del porcentaje de conversión a azúcares fermentables.

Bibliografía

Badger Engineers, Inc. "Economic feasibility study of an acid-based ethanol plant". SERI subcontract, No, ZX-3-030-96-2, Badger Engineers, Inc, One Broadway, Cambridge, MA 02142, 1989.

Clausen E.; Gaddy, J. "Concentrated sulfuric acid process for converting lignocellulosic materials to sugars". US Patent, No. US188673A, Fayetteville, Ark, 472701, Feb. 23, 1998.

Cunningham, R.; López, G. "Etanol de lignocelulósicos: tecnología y perspectivas", Santiago de Compostela, Universidad, Servicio de publicación e intercambio científico (Santa Fe, Argentina), Programa CYTED, 1994.

Chem Systems Inc. "Process design and economics for ethanol from corn stover via dilute hydrolysis". DOA subcontract, No. BK-9-8281-01, Tarrytown, NY, Feb. 1983.

Farone, William A.; Cuzens, John E. "Method of producing sugars using strong acid hydrolysis of cellulosic and hemicellulosic materials", US Patent, No. US5,562,777, Arkenol, Inc. (Las Vegas, NV), October 8, 1999.

Gunasekaran P. and K. Chandra Raj, "Ethanol fermentation technology". Department of Microbial Technology, School of Biological Sciences, Madurai Kamaraj University, Madurai 625 021, India, 2000.

Lope G. Tabil, A. Opoku, Sudhagar Mani. "Ethanol from agricultural crop residues-An overview". Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan, September 2002.

Max, S. Peters; Klaus, D. Timmerraus. "Plant design and economics for chemical engineers". Second edition, 1968.

Solar Energy Research Institute. "Fuel alcohol technical and economic evaluation". Draft, Golden, Co. February 1998.