

ETANOL DE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS: UTILIZACION DE LA HEMICELULOSA.

PARTE II: ANALISIS ECONOMICO

Ing. Quím. Mario Daniel Ferrari
Dr. Edison Neirotti
Ing. Quím. Carlos A. Albornoz
Ing. Quím. Edison A. Saucedo

RESUMEN

En esta segunda parte del trabajo se estudia el impacto económico de la integración de la fermentación de la xilosa en procesos de obtención de etanol de materiales lignocelulósicos, utilizando los datos experimentales propios.

Una revisión previa de tecnologías permitió identificar cuatro procesos que usan la hidrólisis ácida de la celulosa y uno que usa la hidrólisis enzimática, todos ellos de potencial interés industrial, que podrían incorporar una etapa de fermentación de la xilosa. Dos procesos usan ácido sulfúrico diluido a alta temperatura: reactor de percolación simple y batería de reactores de percolación en serie con flujos en contracorriente (BRP). Los otros dos usan ácido concentrado pero a baja temperatura: ácido sulfúrico y ácido clorhídrico (en fase líquida) respectivamente. El proceso enzimático usa una etapa de sacarificación y fermentación simultáneas (SFS).

El rendimiento promedio de etanol de estos procesos es 220 litros por tonelada de madera que representan el 44% del máximo teórico. De acuerdo a los datos experimentales observados, el rendimiento puede aumentarse al 60% de la cantidad teórica integrando la fermentación de la xilosa. El etanol a partir de la hemicelulosa representaría el 25% del total producido.

La utilización de la hemicelulosa, vía fermentación de la xilosa, tiene una fuerte incidencia en el costo de producción del etanol. Se estimó una reducción en dicho costo del 17-31% (promedio 26%), según el proceso considerado.

Los créditos por ventas de subproductos (furfural y electricidad) son también factores básicos en el costo. No obstante el aumento en el rendimiento por utilización de la xilosa permite que el costo del etanol sea menos dependiente de la venta de subproductos.

Los procesos que presentaron menores costos fueron el BRP y el SFS: U\$S 237 y U\$S 305 el metro cúbico de etanol anhidro respectivamente, considerando la fermentación de la xilosa y la venta de subproductos.

El análisis efectuado concluye que la incorporación de nuestros resultados experimentales a los procesos actuales de obtención de etanol de lignocelulósicos,

constituye un aporte altamente significativo tanto desde el punto de vista tecnológico como económico.

PALABRAS CLAVES: etanol, combustible, materiales lignocelulósicos, *Eucalyptus globulus*, celulosa, hemicelulosa, xilosa, hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática, análisis económico.

1.0 INTRODUCCION

Los procesos de obtención de etanol a partir de lignocelulósicos se han desarrollado en base a la hidrólisis de la celulosa a glucosa y su posterior fermentación a etanol. La fermentación de la xilosa, principal azúcar derivado de la hidrólisis de la hemicelulosa de las maderas duras y de residuos agrícolas, aumenta la concentración y el rendimiento como consecuencia de incorporar un azúcar adicional para la obtención de etanol. En esta parte del trabajo se evalúa el efecto de integrar la fermentación de xilosa sobre el costo de producción del etanol de lignocelulósicos. En particular se trata de evaluar la significación económica de los resultados experimentales obtenidos usando una materia prima nacional, con gran potencial para la producción de etanol para combustible.

NOTA: Este artículo está basado en un trabajo más extenso que obtuvo el "Premio Nacional de Ingeniería" (1993) organizado por la Academia Nacional de Ingeniería.

Autor para la correspondencia: Ing. Quím. Mario Daniel Ferrari, Centro de Investigaciones Tecnológicas, División Investigación y Desarrollo, Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland (ANCAP), Pando, Canelones, C.P. 91000, Uruguay.

Teléfonos: 0392-2021 y 0392-2053 **Telex:** ANCAP UY 23168 **Telefax:** 598-2-921136

2.0 DESCRIPCION DE LOS PROCESOS

Un proceso de producción de etanol, con utilización de la hemicelulosa consta de las siguientes etapas básicas:

- Pretratamiento de la materia prima
- Hidrólisis de la celulosa a glucosa, también denominada sacarificación de la celulosa
- Hidrólisis de la hemicelulosa
- Fermentación de la glucosa
- Fermentación de los azúcares de la hemicelulosa, básicamente xilosa en las maderas duras y residuos agroindustriales; xilosa y manosa en las maderas blandas
- Destilación del etanol

Los procesos enzimáticos incluyen una etapa de producción microbiana de la enzima. Ambos tipos de proceso pueden incluir una etapa de recuperación del agente catalítico.

Existe una gran interacción entre estas etapas por lo que es muy difícil su estudio individual, en forma independiente una de la otra. En varios procesos la configuración óptima es aquella en que algunas de estas etapas tienen lugar en forma simultánea (en un mismo equipo) o acoplada (varios ciclos de recirculación de materiales entre dos o más equipos diferentes) (1).

Los primeros procesos de hidrólisis ácida fueron propuestos a principios del presente siglo (37). El mayor desarrollo sobre la hidrólisis ácida tuvo lugar en los años 40 (4,8,11,16,21,28,30,37), donde se elucidaron los mecanismos de hidrólisis usando ácidos diluidos y se propusieron modelos cinéticos que dieron lugar a los primeros diseños de reactores. Desde entonces se han desarrollado varios procesos. Solo algunos, han superado la etapa conceptual llegando a ser experimentados a escala piloto e incluso a ser explotados comercialmente. En la Figura 1 se muestra un diagrama de flujo simplificado para la obtención de etanol utilizando un proceso ácido para la hidrólisis de la celulosa.

En la hidrólisis ácida es necesario maximizar la relación velocidad de hidrólisis/velocidad de descomposición de glucosa. En los procesos que usan ácidos diluidos y altas temperaturas los azúcares generados deben ser removidos rápidamente de la zona de reacción antes que la degradación sea significativa. En cambio los que usan ácidos concentrados operan a baja temperatura y la degradación es más fácil de controlar.

Los procesos de hidrólisis ácida que son potencialmente más adecuados para integrar una etapa de fermentación de la xilosa son aquellos que realizan una hidrólisis de la hemicelulosa en una etapa independiente (prehidrólisis) de modo de evitar la exposición de dicho azúcar a las severas condiciones de la hidrólisis principal. Por razones de economía, la hidrólisis de la hemicelulosa se efectúa utilizando una solución residual de azúcares y ácido. Esto permite aprovechar tanto el ácido como el calor remanente y evitar una dilución excesiva de los azúcares. El resultado es una mezcla que contiene glucosa y xilosa. La fermentación de

ambas puede efectuarse en una misma etapa usando la levadura *Pichia stipitis* exclusivamente o en conjunto con la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Cuatro procesos pueden ser potencialmente aptos para la inclusión de la fermentación de la xilosa. Dos de ellos usan ácido sulfúrico a alta temperatura: reactor de percolación simple y batería de reactores de percolación en serie con flujos en contracorriente. Los dos restantes operan con ácido concentrado pero a baja temperatura: ácido sulfúrico y ácido clorhídrico respectivamente.

A pesar que los primeros estudios sobre el modo de acción de las celulasas datan de los años 50, los primeros procesos de hidrólisis enzimática para la producción de etanol son propuestos recién hacia fines de los años 70 (9,13,23,26,29,38). Esto coincidió con una renovación por el interés en el etanol como producto estratégico, el auge de la Biotecnología y la certeza de que era difícil superar las limitaciones intrínsecas de la hidrólisis ácida para la obtención de altos rendimientos de etanol.

Los procesos que usan la hidrólisis enzimática son más complejos y pueden incluir varias etapas de origen biológico. Los procesos biológicos (bioprocesos) pueden ser usados en las etapas de pretratamiento, hidrólisis, producción de enzima y fermentación y pueden ser combinados con procesos químicos y/o físicos. Los bioprocesos involucrados en la obtención de etanol de lignocelulósicos tienen un alto potencial para alcanzar rendimientos de etanol cercanos a los teóricos, utilizando condiciones moderadas de pH y temperatura. Solo las etapas de producción microbiana de celulasas y el pretratamiento biológico han alcanzado la explotación comercial pero con objetivos muy diferentes de la producción de etanol (22). Algunos procesos propuestos no han superado las etapas de investigación fundamental, aplicada o pre-piloto. La experimentación de un proceso global a escala piloto es todavía muy escasa (22).

Si la sacarificación de la celulosa se realiza por vía enzimática, la variedad de procesos es muy grande. El más prometedor, la sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) se ha desarrollado sobre materiales que han sido pretratados con ácido como forma de incrementar la reactividad de la celulosa. La prehidrólisis catalizada por ácidos adecuadamente optimizada permite una hidrólisis eficiente de la hemicelulosa y una buena digestibilidad enzimática del residuo celulósico resultante. En la Figura 2 se ilustra un diagrama de flujos para la obtención de etanol utilizando un proceso enzimático para la hidrólisis de la celulosa.

En los procesos enzimáticos es posible tener la xilosa y la glucosa en etapas separadas. Se puede efectuar la fermentación de ambos azúcares en forma independiente usando los microorganismos más apropiados. En este caso la solución de etanol resultante de la etapa de fermentación de la xilosa se utiliza como agua de proceso en la etapa de SFS. También es posible fermentar la xilosa durante la etapa de SFS para lo cual se utiliza como agua de proceso la solución de xilosa resultante de la prehidrólisis (línea punteada en la Figura 2).

Mayor información sobre estos procesos pueden encontrarse en las referencias 5 y 6.

3.0 METODOLOGIA

Se estimó un costo de producción base para cada proceso suponiendo que se utiliza exclusivamente la fracción celulosa para la obtención de etanol. Se evaluó como es afectado dicho costo si se incluye una etapa de fermentación de la xilosa y si se contempla la venta de subproductos como créditos.

El estudio se efectuó considerando los cuatro procesos de hidrólisis ácida mencionados previamente y un proceso de hidrólisis enzimática (SFS) operado en dos condiciones diferentes según se utilice para la obtención de etanol, la celulosa (caso 1) o ambas fracciones, la celulosa y la hemicelulosa (caso 2). Estos procesos se seleccionaron luego de una revisión de tecnologías en base a su aptitud para la incorporación de una etapa de fermentación de xilosa, su mayor grado de desarrollo experimental y a la disponibilidad de información consistente sobre materia prima y métodos utilizados para cada una de las etapas involucradas.

Se considera una planta que produce 100.000 metros cúbicos de etanol anhidro por año a partir de madera de *Eucalyptus globulus* (madera dura). Los costos de capital son adaptados de los estudios y diseños de ingeniería efectuados para el National Renewable Energy Laboratory, anteriormente Solar Energy Research Institute, (Golden, CO, U.S.A.) por las consultoras Badger Engineers, Inc. (Cambridge, MA, U.S.A.) y Chem Systems, Inc. (Tarrytown, NY, U.S.A.) (17,39-42). Los costos de la materia prima y demás insumos corresponden a valores del mercado local. Los datos sobre eficiencia de fermentación de la xilosa son recogidos de las experiencias descriptas en la Parte I de este trabajo.

En la Tabla 1 se da una lista completa de los datos generales utilizados. Los datos particulares para cada proceso evaluado se informan en las Tablas 2 y 3 según el tipo de hidrólisis de la celulosa (ácida o enzimática) considerado. Datos adicionales sobre cada proceso se dan en las referencias 5 y 6. En los procesos enzimáticos un 3% de la madera se utiliza en la producción de la enzima celulasa (42).

Para evaluar el ahorro energético en la etapa de destilación debido a una mayor concentración de etanol en los mostos por la incorporación de la fermentación de la xilosa, se estimó el calor neto requerido en función de la concentración de producto en el mosto fermentado. Los cálculos se hicieron por el método de Ponchon y Saverit (10,33), usando datos termodinámicos extractados de las referencias 14 y 36.

4.0 COSTO DE PRODUCCION DEL ETANOL USANDO SOLO LA CELULOSA

En la Tabla 4 se informa los costos base obtenidos para los diferentes procesos. Los costos estimados para los procesos ácidos están comprendidos entre U\$S 446 y U\$S 569 el metro cúbico. En el proceso enzimático optimizado para el uso de la celulosa (caso 1), el costo es U\$S 416 el metro cúbico.

El proceso que usa reactores de percolación en

serie y el proceso de sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) son los más promisorios para la obtención de etanol. No obstante son los que presentan una menor verificación experimental. El diseño en detalle de estos procesos no es posible dado su grado de desarrollo. Cuanto más detallado es el diseño, generalmente mayor es el costo estimado del producto. Los datos de costos obtenidos para estos dos procesos son muy alentadores. No obstante los valores obtenidos para los procesos restantes fueron estimados sobre una base más real.

En el proceso de obtención de etanol se producen los siguientes subproductos: anhídrido carbónico, biomasa microbiana (levadura), aceite de fusel, electricidad, y furfural. No obstante en este estudio sólo se consideró la venta de la electricidad excedente y de furfural ya que son los productos que por razones de mercado serían más fáciles de comercializar y además no requieren una inversión adicional significativa. Para el furfural se estimó un precio de venta conservador en base a su contenido calórico considerando que en última instancia podría venderse como combustible. Se supuso un precio de venta similar al del fuel pesado. Con respecto a la electricidad se estimó un precio de venta conservador de U\$S 0.03/kWh. Este precio es bastante menor al costo de producción estimado en U\$S 0.05/kWh. El proceso ácido que usa un único reactor de percolación no fue originalmente diseñado para el aprovechamiento de subproductos.

En la Tabla 4 se informan los costos de producción para el caso base considerando los créditos por venta de subproductos. En los procesos ácidos los ingresos por venta de subproductos reducen el costo de producción entre el 20% y el 29%. En el proceso enzimático se consideró como base de comparación el proceso optimizado para la utilización solo de la celulosa (caso 1). En este proceso dicha reducción es del 14%.

El porcentaje de reducción del costo de producción por venta de subproductos es mayor para los procesos que tienen menor rendimiento de etanol. Cuanto menor es dicho rendimiento, mayor es la cantidad de materia prima que se deriva hacia la obtención de subproductos.

La venta de subproductos tiene un efecto muy importante en el costo del etanol y pone de manifiesto que la rentabilidad aumenta cuanto mayor es la cantidad de materia prima que se transforma en productos comercializables.

4.1 COSTO DE PRODUCCION DEL ETANOL INCORPORANDOLA FERMENTACION DE LA XILOSA

Se estimó el costo del etanol considerando los siguientes aspectos:

1.- La fermentación de la xilosa (y otros azúcares fermentables de la hemicelulosa como manosa, galactosa y celobiosa) es efectuada por la levadura *Pichia stipitis* NRRL Y-7124 en el mismo biorreactor donde se fermenta la glucosa.

2.- Se evaluaron dos rendimientos de fermentación. Uno de ellos, 0.43 g etanol/g xilosa fermentada, fue obtenido en medio semisintético y equivale a una eficiencia de fermentación de 0.841. El restante es 0.35 g/g, corresponde al obtenido usando un hidrolizado de hemicelulosa de *E. globulus* y equivale a una eficiencia de 0.685. (Ver Parte I Sección 3.0).

Los datos presentados en las Tablas 2 y 3 muestran que la fermentación de la xilosa aumenta el rendimiento de etanol por tonelada de materia prima entre un 37 y 44% para los procesos ácidos y entre el 21 y 31% para los procesos enzimáticos considerando en ambos casos la eficiencia del 0.685. De acuerdo a estos valores aproximadamente entre el 20 y el 30% del etanol producido por la planta proviene de la hemicelulosa. De acuerdo a la Tabla 2 de la Parte I, el máximo rendimiento teórico de etanol de eucalipto es 502 L/ton. Los procesos aquí presentados tal como fueron originalmente diseñados, es decir solo utilizando la celulosa, rinden un promedio de 220 L/ton representando el 44% de la cantidad teórica. El uso de la hemicelulosa a través de la fermentación de su principal monómero, la xilosa, permite obtener rendimientos promedios de 300 L/ton correspondientes al 60% de la cantidad teórica para una eficiencia de 0.685. Los extremos de rendimientos están dados por el proceso ácido que usa un reactor de percolación simple y por el proceso enzimático de SFS. El primero representa una tecnología sencilla desarrollada en la década del cuarenta. El segundo corresponde a un proceso que usa conceptos biotecnológicos modernos.

En el proceso enzimático, caso 2, se obtiene una mayor eficiencia de hidrólisis de la hemicelulosa en detrimento de la eficiencia de hidrólisis de la celulosa: la eficiencia de hidrólisis de la hemicelulosa aumenta de 60 a 80% y la eficiencia de hidrólisis de la celulosa disminuye de 88 a 80% según se muestra en la Tabla 3. Teniendo en cuenta los diferentes contenidos de celulosa y de hemicelulosa de la materia prima, esto implica una ganancia neta de azúcares fermentables en el caso 2 la cual puede ser desaprovechada debido a que la fermentación de la xilosa tiene lugar a una eficiencia menor que la fermentación de la glucosa. El caso 2 presenta una mejor optimización del proceso enzimático para la utilización de la xilosa si es posible alcanzar una alta eficiencia de fermentación de xilosa. De lo contrario, el caso 1 no alcanza un rendimiento similar de etanol sino que produce debido a las condiciones más severas de pretratamiento, mayor rendimiento de furfural.

En la Tabla 4 se informan los costos estimados para los diferentes procesos estudiados, incorporando la fermentación de la xilosa. Para la eficiencia de fermentación de 0.685, el costo se reduce entre el 27 y 31% en los procesos ácidos y un 17% en el proceso enzimático optimizado para la utilización de celulosa y hemicelulosa (caso 2). Como se indicara en la Subsección precedente, en este proceso se consideró el caso 1 como base de comparación.

Un aumento de la eficiencia de fermentación de la xilosa de 0.685 a 0.841 equivalente a un 23% solo disminuye

el costo de producción en un 4% adicional: 31-35% para los procesos ácidos y 21% para los procesos enzimáticos. El efecto de la fermentación de la xilosa sobre el costo se ilustra en la Figura 3.

En la Tabla 4 se informan los costos de producción incorporando la fermentación de la xilosa al caso base de comparación y considerando además, la venta de los subproductos furfural y electricidad.

En los procesos ácidos, la reducción en el costo del etanol por fermentación de la xilosa con una eficiencia del 0.685 y la venta de subproductos varía entre el 43 y el 47%. Cuando la eficiencia es 0.841, se obtiene una reducción adicional del 3-4%.

En el proceso enzimático los menores costos se producen según el caso estudiado. Como se mencionó previamente, considerando sólo la utilización de xilosa, el caso 2 presenta los menores costos con una reducción con respecto al costo base del 17-21% según la eficiencia de fermentación. Cuando se contempla ambos, la utilización de la xilosa y la venta de productos, los menores costos se tienen para el caso 1 y significan una reducción del 27-30%.

5.0 CONCLUSIONES

Los materiales lignocelulósicos tienen un elevado potencial para la obtención de etanol. Sin embargo, de los 500 litros por tonelada que podrían obtenerse, los procesos actuales solo alcanzan a rendir una media de 220 litros correspondientes al 44% de su potencial. Esta cifra puede aumentarse a 300 litros, equivalentes al 60% de su potencial, integrando la fermentación de la xilosa. El etanol producido por esta vía representaría el 25% del total producido por la planta.

La utilización de la xilosa tiene una fuerte incidencia en el costo de producción del etanol. El grado de reducción en dicho costo se estimó entre el 17 y el 35% según el proceso y la eficiencia de fermentación considerados.

Los créditos por ventas de subproductos (furfural y electricidad) son también factores básicos en el costo de producción. No obstante el aumento en el rendimiento por utilización de la xilosa permite que el costo del etanol sea menos dependiente de la venta de los subproductos.

Los procesos que presentaron menores costos de producción fueron el proceso ácido que usa reactores de percolación en serie con flujos en contracorriente y el proceso enzimático que usa la sacarificación y fermentación simultáneas. Para el proceso ácido se obtuvo un costo de U\$S 237 el metro cúbico considerando la fermentación de la xilosa con eficiencia de 0.685 y los ingresos por venta de subproductos. Para el proceso enzimático dicho costo fue U\$S 305 el metro cúbico.

El análisis efectuado concluye que la incorporación de nuestros resultados en los procesos de obtención de etanol de lignocelulósicos, constituye un aporte altamente significativo tanto desde el punto de vista técnico como económico.

6.0 AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a las autoridades de la Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland, ANCAP, por su apoyo para la ejecución del presente trabajo.

También deseamos agradecer el financiamiento parcial recibido por la Organización de los Estados Americanos, OEA, y por el Programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, (Agencia Española de Cooperación Internacional)

Agradecemos la colaboración de las siguientes personas: Juan J. Burastero, María del Rosario Mostazo, Nilda E. Medina, Héctor V. Angeloro, Alba Viera de Ingle y Maris Romero.

7.0 REFERENCIAS

- Albornoz, C., Blanco, S., Ferrari, M.D. y Ellenrieder, G. 1993. Coupled Saccharification and Fermentation of Pretreated *Eucalyptus* Wood: A simple Kinetic Model. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 9, pp. 313-318.
- Angeloro, H., Albomoz, C., Ferrari, M.D., Neirotti, E. y Saucedo, E. 1989. Etanol de madera: Fermentación alcohólica de hidrolizados de hemicelulosa. Informe de investigación 1058 Centro de Investigaciones Tecnológicas, ANCAP, Pando, Canelones. Presentado en Primeras Jornadas Rioplatenses de Microbiología, SUM, 21-22/4/89, Montevideo.
- ANCAP, División Investigación y Desarrollo, Centro de Investigaciones Tecnológicas 1991. Informes técnicos, Pando, Canelones, Uruguay.
- Bergius, F. 1937. Conversion of Wood to Carbohydrates and Problems in the Industrial Use of Concentrated Hydrochloric Acid, *Ind. Eng. Chem.* 29, pp. 247-253.
- Burastero, J.J. 1992. Etanol de biomasa lignocelulósica. *Ingeniería Química* 2, pp. 21-28.
- Burastero, J.J. y Ferrari, M.D. 1994. Procesos de hidrólisis ácida. En: R.E. Cunningham y G.D. López (Eds.), Etanol de lignocelulósicos: Tecnología y Perspectivas, Programa CYTED, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, pp. 61-94.
- Dekker, R.F.H. 1985. The Enzymatic Hydrolysis of Biomass. En: Anais do II Seminário de Hidrólise enzimática de biomassas, Maringá, Brazil, Dezembro 10-13, Vol. I, pp. 55-92.
- Dunning, J.W. y Lathrop, E.C. 1945. The Saccharification of Agricultural Residues. A continuous Process, *Ind. Eng. Chem.* 37, pp. 24-29.
- Emert, G.H., Kaizen, R., Fredrickson, R.E. y Kaupisch, K.F. 1980. Economic Update of the Gulf Cellulose Alcohol Process. *Chem. Eng. Prog.* 76, pp. 47-52.
- Fair, J.R. y Bolles, W.L. 1968. Modern Design of Distillation Columns. *Chem. Eng.* 75, pp. 156-178.
- Ferrari, M.D. 1989. Obtención de etanol a partir de materiales lignocelulósicos. En: Simposio "Energía en el Uruguay". Estado actual y perspectivas, Asociación de Ingenieros del Uruguay, Ediciones PLIC, Montevideo, pp. 199-206.
- Ferrari, M.D., Neirotti, E., Albomoz, C. y Saucedo, E. 1992. Ethanol Production from Eucalyptus Wood Hemicellulose Hydrolysate by *Pichia stipitis*, *Biotechnol. Bioeng.* 40, pp.753-759.
- Gilbert, I.G. y Tsao, G.T. 1983. Interaction between Solid Substrate and Cellulase Enzymes in Cellulose Hydrolysis. En: G.T. Tsao (Ed.), *Annual Reports on Fermentation Processes*, vol. 6, Academic Press, New York, pp. 323-358.
- Green, D.W. (Ed.) 1984. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 3-237 y 13-12.
- Grohmann, K., Torget, R. y Himmel, M. 1985. Optimization of Dilute Acid Pretreatment of Biomass, *Biotechnol. Bioeng., Symp.* 15, 59-80.
- Harris, E.E., Beglinger, E., Hajny, G.J. y Sherrard, E. 1945. Hydrolysis of Wood. Treatment with Sulfuric Acid in a Stationary Digester, *Ind. Eng. Chem.* 37, pp. 12-23.
- Hinman, N.D., Schell, D.J. Schell, C.J. Riley, Bergeron, P.W. y P.J. Walter 1992. Preliminary Estimate of the Cost of Ethanol Production for SSF Technology, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34/35, pp. 639-649.
- Japan International Cooperation Agency 1985. The Feasibility Study Report on the Stablshment of a Paper Pulp Plant in the Oriental Republic of Uruguay, Tokyo, Japan, Sep., Part III.
- Ladisch, M.R., Lin, K., Voloch, M., y Tsao, G.T. 1983. Process Considerations in the Enzymatic Hydrolysis of Biomass, *Enzyme Microb. Technol.* 5, pp. 82-102.
- Lai, Y.Z. y Sarkanen, K.V. 1971. Isolation and Structural Studies. En: K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig (Eds.), *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, J. Wiley (Interscience), New York, pp. 190-195.
- Leonard, R.H. y Hajny, G.J. 1945. Fermentation of Wood Sugars to Ethyl Alcohol, *Ind. Eng. Chem.* 37, pp. 390-395.
- Lynd, L.R. 1990. Large-Scale Fuel Ethanol from Lignocelulose. Potential, Economics and Research Priorities. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 24/25, pp. 695-719.
- Mandels, M. 1975. Microbial Sources of Cellulase. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5, pp. 81-105.
- Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca 1986. Censo Agropecuario por muestra, Montevideo, Uruguay.
- Mostazo, M.R. y Medina, N. 1990. Seguimiento de la fermentación alcohólica de hidrolizados de hemicelulosa de madera de eucalipto por HPLC, Informe de Investigación 1060, Centro de Investigaciones Tecnológicas, ANCAP, Pando, Uruguay.
- Nystrom, J.M., Andren, R.K. y Allen, A.L. 1978. Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Waste: The Status of the Process Technology and an Economic Assessment. *AIChE Symp. Series* 74, pp. 82-88.
- Peters, M.S. y Timmerhaus, K. 1980. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 3rd ed. McGraw-Hill, New York, pp. 183-185.
- Plow, R.H., Saeman, J.F., Turner, H.D. y Sherrard, E.C. 1945. The Rotary Digester in Wood Saccharification, *Ind. Eng. Chem.* 37, pp. 36-43.
- Reese, E.T. 1976. History of the Cellulase Program at the U.S. Army Natick Development Center. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 6, pp. 9-20.
- Saeman, J.F. 1945. Kinetics of Wood Saccharification. Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature, *Ing. Eng. Chem.* 51, pp. 43-52.
- Sjöström, E. 1981. *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*, Academic Press, Orlando, pp. 60-63 y 208.
- Tran, A.V. y Chambers, R.P. 1986. Behaviors of Southern Red Oak Hemicellulose and Lignin in a Mild Sulfuric Acid Hydrolysis, *Biotechnol. Bioeng.* 28, pp. 811-817.
- Treyball, R.E. 1980. *Mass-Transfer Operations*, 3rd ed. McGraw-Hill, New York, Cap. 9.
- Tsao, G.T., Ladisch, M.R., Ladisch, C., Hsu, T.A., Dale, B. y Chou, T. 1978. Fermentation Substrates from Cellulosic Materials: Production of Fermentable Sugars from Cellulosic Materials. En: D. Perlman (Ed.), *Annual Reports on Fermentation Processes*,

vol. 2, Academic Press, New York, pp. 1-21.

35. Uprichard, J.M. y Burton, R.J. 1982. Ethanol from Wood. En: Proceedings Fifth International Alcohol Fuel Technology Symposium, Auckland, New Zealand, May 13-18, Vol. I, pp. 317-324.

36. Washburn (Ed.) 1929. International Critical Tables, 1st ed., vol. V, McGraw-Hill, New York, pp. 116 y 159.

37. Wenzl, H.F.J. 1970. The Chemical Technology of Wood, Academic Press, New York, pp. 97, 100 y 157-252.

38. Wilke, C.R., Maiorella, B., Sciamanna, A., Tangnu, K., Wiley, D. y Wong, H. 1983. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Theory and Application, Noyes Data Corporation, Park Ridge, pp. 77-84.

39. Wright, J.D. y D'Agincourt, C.G. 1984. Evaluation of Sulfuric Acid Hydrolysis Processes for Alcohol Fuel Production, Biotechnol. Bioeng. Symp. 14, pp. 105-123.

40. Wright, J.D. y Power, A.J. 1985. Concentrated Halogen Acid Hydrolysis Processes for Alcohol Fuel Production, Biotechnol. Bioeng. Symp. 15, pp. 513-532.

41. Wright, J.D. y Power, A.J. 1986. Comparative Technical Evaluation of Acid Hydrolysis Processes for Conversion of Cellulose to Alcohol, SERI/TP-232-2957, May, Solar Energy Research Institute, Golden, U.S.A.

42. Wright, J.D., Wyman, C.E. y Grohmann, K. 1988. Simultaneous Saccharification and Fermentation of Lignocellulose: Process Evaluation, Appl. Biochem. Biotechnol. 18, pp. 75-90.

Tabla 1: Datos utilizados para la estimación de costos.

Capacidad: 100000 m³ de etanol anhidro por año.

Tiempo de operación: 330 días por año (7920 h/año)

Materia prima: madera de *Eucalyptus globulus*

Base de moneda: Dólares U.S.A. (U\$S), Enero 1991

Costos de insumos:

- Madera: U\$S 30/ton (base seca)
- Acido sulfúrico (densidad 1.80, 88%): U\$S 180/ton
(base producto 100%)
- Acido clorhídrico (densidad 1.16, 32%): U\$S 560/ton
(base producto 100%)
- Cal: U\$S 44/ton
- Vapor (14 atm): U\$S 14/ton
- Fuel: U\$S 205/ton

Precio de venta de subproductos:

- Lignina: U\$S 41/ton (base seca)
- Electricidad : U\$S 0.03/kWh
- Furfural: U\$S 205/ton

Rendimiento de fermentación de glucosa:

0.46 g etanol/g glucosa ($\eta = 0.90$)

Rendimiento de fermentación de xilosa (ver Parte I):

- Basado en experiencias con hidrolizado
0.35 g etanol/ g xilosa ($\eta = 0.685$)
- Basado en experiencias con medio semisintético
0.43 g etanol/ g xilosa ($\eta = 0.841$)

Eficiencia de destilación: 0.99 (42)

Densidad del etanol a 20 °C: 789 kg/m³

Equivalente electricidad-lignina: 7.3 kWh/Kg

Poder calorífico de la lignina: 26.3 MJ/kg

Equivalente térmico de generación eléctrica: 11.3 MJ/kWh

Factor de potencia para cambio de capacidad de planta (27): 0.8

η = eficiencia de fermentación basada en un rendimiento teórico de 0.511 gramos de etanol por gramo de azúcar consumido.

TABLA 2: Procesos de hidrólisis ácida de la celulosa: Datos de proceso.

| PROCESO: | Baja concentración de ácido | | Alta concentración de ácido | |
|--|-----------------------------|----------------------------|---|-----------------------------|
| | Percolación TVA | Reactores en serie SERI | Univ. de Purdue TVA - H ₂ SO ₄ | Udic-Rheinau HCl líquido |
| RENDIMIENTO DE ETANOL, L/ton | | | | |
| - A partir de glucosa | 170 | 205 | 233 | 227 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.685$ | 233 | 296 | 324 | 313 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.841$ | 247 | 317 | 345 | 333 |
| CONCENTRACION DE ETANOL, % | | | | |
| -A partir de glucosa | 1.9 | 2.2 | 3.2 | 3.9 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.685$ | 2.5 | 3.4 | 5.1 | 5.2 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.841$ | 2.7 | 3.7 | 5.6 | 5.4 |
| AHORRO ENERGETICO POR MAYOR CONCENTRACION DE ETANOL, MJ/ton | | | | |
| -Utilizando xilosa con $\eta = 0.685$ | 1340 | 1700 | 1230 | 604 |
| -Utilizando xilosa con $\eta = 0.841$ | 1560 | 2110 | 1480 | 709 |
| RENDIMIENTO DE FURFURAL, KG/ton | | | | |
| | - | 6.5 | - | - |
| ELECTRICIDAD, kWh/L | | | | |
| -Utilizando glucosa | - | 4.1 | 3.8 | 3.9 |
| -Utilizando glucosa y xilosa con $\eta = 0.685$ | 0.09 | 2.3 | 2.9 | 3.0 |
| -Utilizando glucosa y xilosa con $\eta = 0.841$ | 0.10 | 2.2 | 2.8 | 2.7 |

η = eficiencia de fermentación de xilosa a etanol.



QUIMICA BERGER S.A.C.I.

SOLICITA

QUIMICA BERGER S.A.C.I. es una empresa que desde hace 25 años desarrolla y produce una completa línea de AUXILIARES TEXTILES para el mercado doméstico y exportación.

Deseamos ampliar nuestras actividades en URUGUAY, para esto buscamos una REPRESENTACION con acceso a la **Industria Textil**.

A los interesados, rogamos enviar información a:

QUIMICA BERGER S.A.C.I.
Zuviría 2708 - C.P. 1406
Tels.: 54-1-611-1402 Fax: 54-1-637-2036
Buenos Aires - República Argentina

TABLA 3: Procesos de hidrólisis enzimática de la celulosa: datos de proceso

| PROCESO | SFS (SERI) | |
|--|------------|--------|
| | Caso 1 | Caso 2 |
| CONDICIONES DEL PRETRATAMIENTO CON ACIDO SULFURICO DILUIDO | | |
| -Concentración, % | 1.1 | 0.5 |
| -Temperatura, °C | 160 | 160 |
| -Tiempo, min | 10 | 10 |
| EFICIENCIA DE HIDROLISIS DE LA HEMICELULOSA, % | | |
| RENDIMIENTO DE XILOSA, kg/ton | 60 | 80 |
| RENDIMIENTO DE FURFURAL, kg/ton | 131 | 177 |
| EFICIENCIA DE HIDROLISIS DE LA CELULOSA, % | 42.0 | 12.6 |
| RENDIMIENTO DE ETANOL, L/ton | 88 | 80 |
| -A partir de glucosa | 270 | 246 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.685$ | 328 | 324 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.841$ | 341 | 342 |
| CONCENTRACION DE ETANOL, % | | |
| -A partir de glucosa y xilosa | 4.5 | 4.1 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.685$ | 5.0 | 4.7 |
| -A partir de glucosa y xilosa con $\eta = 0.841$ | 5.1 | 4.9 |
| AHORRO ENERGETICO POR MAYOR CONCENTRACION DE ETANOL, MJ/ton | | |
| -Utilizando xilosa con $\eta = 0.685$ | 228 | 279 |
| -Utilizando xilosa con $\eta = 0.841$ | 268 | 392 |
| ELECTRICIDAD, kWh/L | | |
| Utilizando glucosa | 0.81 | 0.93 |
| Utilizando glucosa y xilosa con $\eta = 0.685$ | 0.58 | 0.57 |
| Utilizando glucosa y xilosa con $\eta = 0.841$ | 0.54 | 0.53 |

η : eficiencia de fermentación de xilosa a etanol

(+pollo + verduras) - Na = **Knorr**^{®3}



Nuevo Caldo para Sopas



TABLA 4: Costo del etanol para los distintos procesos teniendo en cuenta la utilización de la hemicelulosa y la venta de subproductos.

| PARAMETROS | PROCESOS DE HIDROLISIS ACIDA | | | PROCESOS DE HIDROLISIS ENZIMATICA | | |
|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------|---|-----------------------------------|----------|----------|
| | Baja concentración de ácido | | Alta concentración de ácido | SFS (SERI) | | |
| | Percolación (TVA) | Reactores en serie (SERI) | H ₂ SO ₄ (Univ. Purdue-TVA) | HCl líquido (Udic-Rheinau) | Caso 1 | Caso 2 |
| CASO BASE | | | | | | |
| -Sin venta de subproductos | 501 | 446 | 570 | 569 | 416 | 433 |
| -Con venta de subproductos | - | 315 (29) | 456 (20) | 453 (20) | 359 (14) | 394 |
| UTILIZACION DE XILOSA | | | | | | |
| CON $\eta = 0.685$ | | | | | | |
| -Sin venta de subproductos | 365 (27) | 309 (31) | 410 (28) | 412 (28) | 349 | 344 (17) |
| -Con venta de subproductos | - | 237 (47) | 322 (44) | 326 (43) | 305 (27) | 319 |
| UTILIZACION DE XILOSA | | | | | | |
| CON $\eta = 0.841$ | | | | | | |
| -Sin venta de subproductos | 345 (31) | 289 (35) | 385 (32) | 388 (32) | 337 | 329 (21) |
| -Con venta de subproductos | - | 219 (51) | 301 (47) | 307 (46) | 293 (30) | 305 |

-Costos expresados en dólares (USA) por metro cúbico de etanol (US\$/m³).

-El costo base de comparación aparece subrayado.

-Entre paréntesis se da el porcentaje de disminución del costo con respecto al costo base.

-El proceso de percolación simple (TVA) no fue optimizado para la obtención de subproductos.

- η = eficiencia de fermentación de xilosa a etanol.

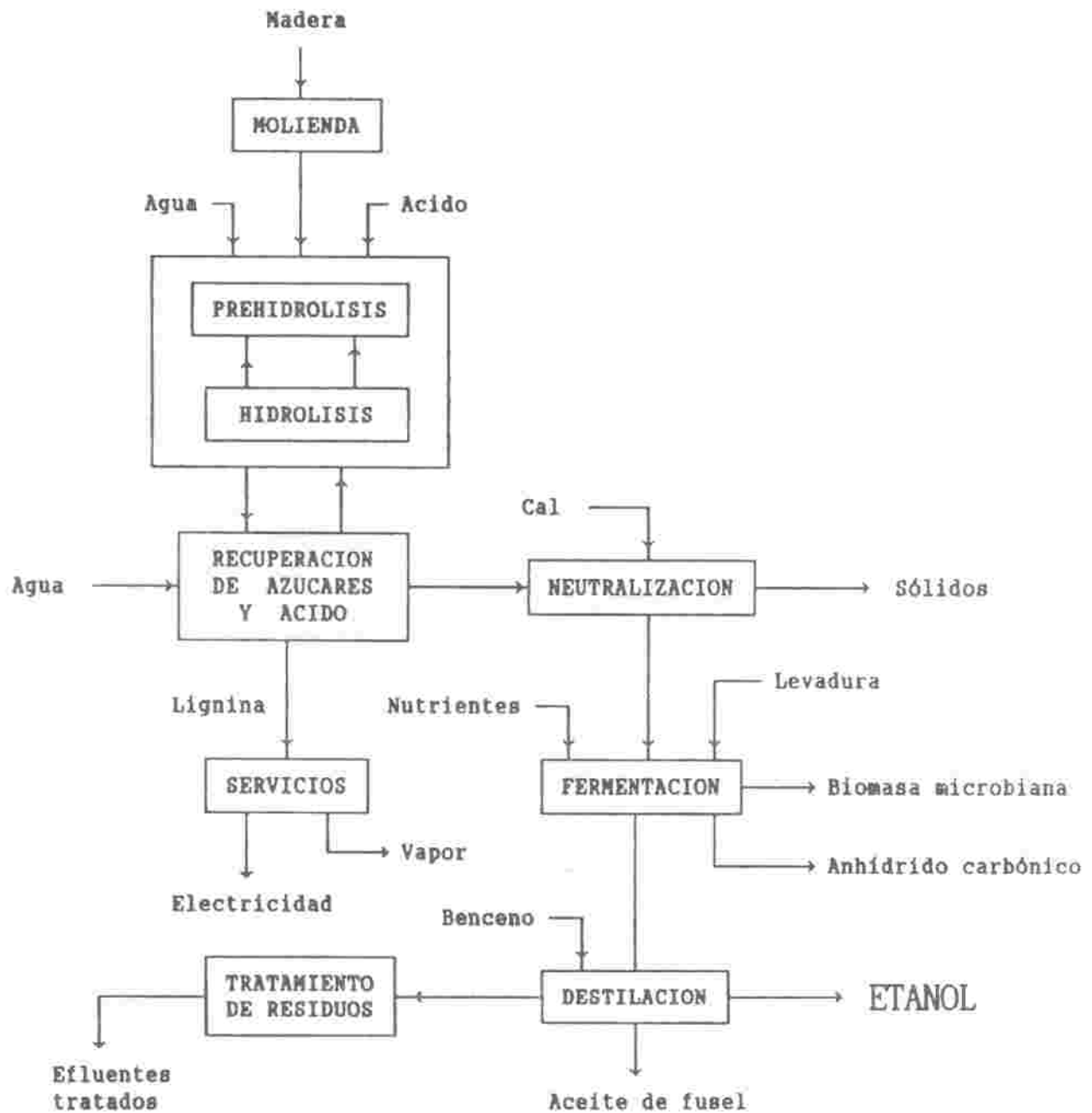


Figura 1: Diagrama de flujo simplificado para la producción de etanol a partir de madera utilizando un proceso ácido para la hidrólisis de la celulosa.

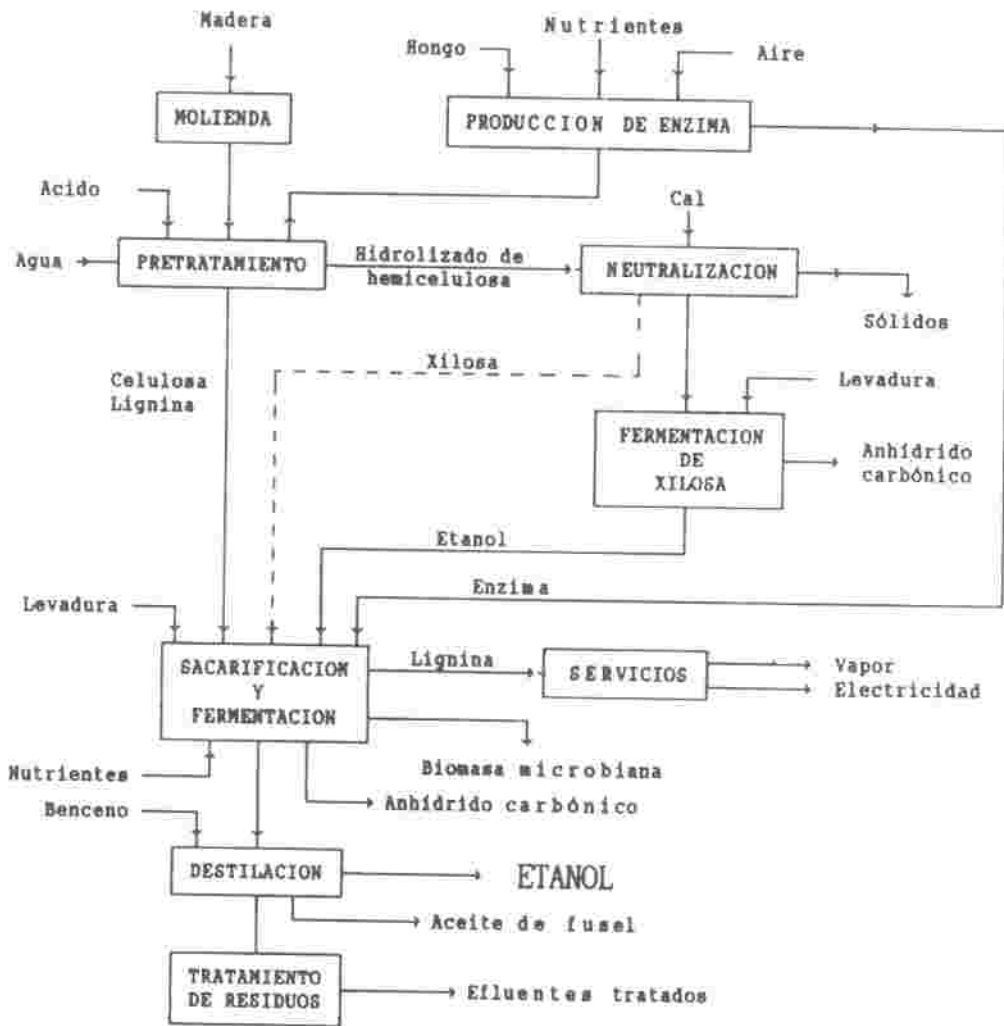


Figura 2: Diagrama de flujo simplificado para la producción de etanol a partir de madera utilizando un proceso enzimático para la hidrólisis de la celulosa.

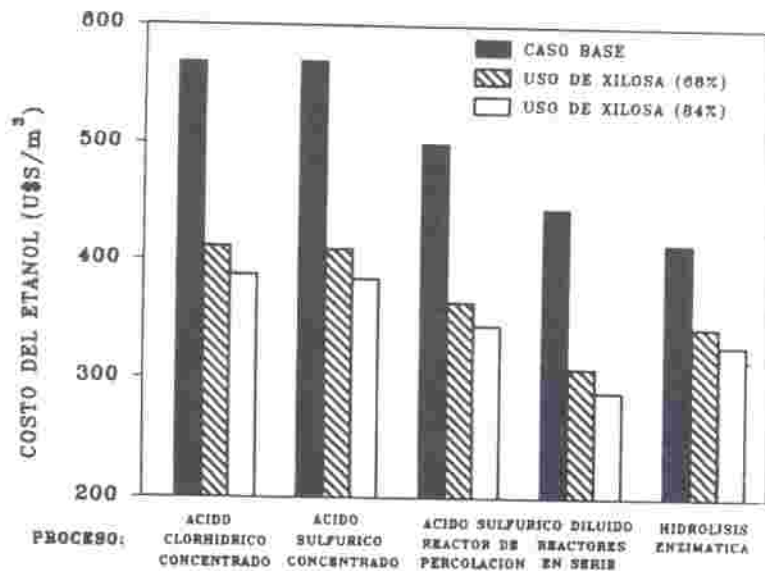


Figura 3: Efecto de la utilización de la hemicelulosa, via fermentación de la xilosa, sobre el costo de producción de etanol para los diferentes procesos estudiados. Se dan valores para dos eficiencia de fermentación de la xilosa.