

Estrategia de tecnología limpia para una fábrica de alcohol extrafino

Clean technology strategy for superfine alcohol plant

Ana Celia de Armas Martínez^{1*}, Yenisleidy Martínez Martínez¹,
Nancy López Bello¹ e Irenia Gallardo Aguilar¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas;

*e-mail de correspondencia: anaceliaam@uclv.cu

Resumen

En la investigación que se presenta se exploran alternativas que contribuyen a la disminución del impacto ambiental de una planta de producción de etanol, teniendo en cuenta el uso de corrientes intermedias como las flemas alcohólicas y el aceite de fúsel, así como la recirculación de las vinazas. Tomando como base una planta que obtiene 900 HI de alcohol puro, se generan como subproducto en la etapa de destilación 352,8 t/año de flemas alcohólicas, que representan energéticamente 235,7 t/año de crudo, por lo que el importe de crudo ahorrado con su empleo como combustible de forma general es de \$ 32 558,60. De forma similar se analizó la alternativa de quemar las 294 t/año de aceite de fúsel obtenidas, a partir de las cuales se ahorran 178,45 t de crudo anual que representan \$ 96 577. Por otra parte se valoró la obtención de ésteres a partir del aceite de fúsel, estudiándose de escala de laboratorio hasta el diseño de una planta con una capacidad de producción de 160 kg/h. En cuanto a la recirculación de vinazas se determinó a través de un diseño experimental la composición de la mezcla agua-vinazas-flemazas que garantiza un buen rendimiento en fermentación y la no afectación de las variables de operación del proceso, resultando ser de 80 % agua, 12 % vinazas y 8 % flemazas. Con este estudio se logra una sustitución de un 20 % del agua para diluir y una reducción de 10 m³/h de esa corriente que constituye el residual más agresivo del proceso.

Palabras Clave: alcohol extrafino, ésteres, fúsel, residual

Abstract

In the investigation that is presented they are explored alternative that contribute to the decrease of the environmental impact of a plant of production of ethanol, keeping in mind the use of intermediate currents, as the alcoholic phlegms and the fusel oil, and the recirculation of the vinasse. Taking like base a plant that 900 HI of pure alcohol obtains, they are generated as by-product in the stage of distillation 352,8 t/year of alcoholic phlegms that you/they represent 235,7 t/year energetically of raw, for that that the amount of raw saved with its employment as fuel in a general way is of \$32 558,60. In a similar way the alternative was analyzed of burning the 294 t/year of oil of obtained fusel, starting from which 178,45 t is saved of raw annual that it represents \$96 577. On the other hand the esters obtaining was valued starting from the fusel oil, being studied of laboratory scale until the design of a plant with a capacity of production of 160 kg/h. as for the vinasse recirculation it was determined through an experimental design the composition of the mixture water- vinasse - flemazas that guarantees a good yield in fermentation and the non affectation of the variables of operation of the process, turning out to be of 80% dilutes, 12% vinasse and 8% flemazas. With this study a substitution of 20% of the water is possible to dilute and a reduction of 10 m³/h of that current that constitutes the residual one more aggressive of the process.

Key words: extrafine alcohol, esters, fusel, residual

I. Introducción

El bioetanol constituye el producto líder en la concepción de las destilerías actuales y en su proceso de purificación deben ser separadas una serie de impurezas que afectan su calidad final de no extraerse. El aceite de fúsel se caracteriza por ser un líquido relativamente viscoso de color pardo y con un intenso y desagradable olor. Está constituido por mezclas de alcoholes superiores, con más de dos átomos de carbono, principalmente C₃-C₅, ácidos, aldehídos y ésteres (*Patil AG et al., 2002*) y es extraído en el proceso de rectificación por constituir una impureza híbrida. Generalmente es quemado en las calderas para suministrar energía, aunque en la actualidad se comienzan a destacar otros usos, ya que los alcoholes que lo componen pueden ser aprovechados y convertidos en productos de alto valor agregado, como ésteres, por medio de reacciones de esterificación con ácido acético. Dentro de los alcoholes que se encuentran en mayor proporción se encuentran el n-propanol, etanol, isobutanol y alcohol isoamílico que originan el acetato de n-propilo, de etilo, de isobutilo y de isoamilo, los que se caracterizan por su amplio uso en la industria alimenticia para la obtención de diferentes esencias frutales artificiales por su semejante olor a frutas.

La obtención a gran escala de etanol ha traído aparejados también fenómenos negativos, como son la obtención de volúmenes elevados de residuales agresivos al medio ambiente. De la destilación de la batición fermentada en el proceso productivo de etanol se obtiene la vinaza como residuo a razón de 13-15 L_{etanol} (Rodríguez,

2005). Es un líquido orgánico agresivo capaz de provocar daños en los recursos hídricos donde se descargue. Por otro lado posee un alto contenido en sales, proteínas, levadura y materias orgánicas que le confieren la capacidad de ser utilizadas como abono para fertilizar suelos. También puede ser utilizada mediante digestión anaerobia para producir gas metano y el residuo sólido utilizado como fertilizante. Es posible también utilizar la vinaza para el cultivo de algas.

En las destilerías que fermenten mieles u otros sustratos de alta concentración se hace necesario diluirlos con agua antes de alimentarlos al fermentador para reducir los azúcares fermentables, lo que brinda la oportunidad de reemplazar un por ciento de esta agua para dilución con vinazas (Hernández, 2007). La recirculación de las vinazas al proceso traería ventajas pues se reduciría el consumo de agua para dilución y el vertimiento de vinazas al medio. La temperatura que trae la vinaza permitiría la esterilización parcial de la miel alimentada al fermentador y por tanto se obtiene un menor consumo de vapor y ácido sulfúrico para ello. Posibilita la incorporación de sales minerales, levaduras muertas, compuestos nitrogenados que constituyen nutrientes para la fermentación. No solo ventajas acompaña a la recirculación de vinazas, sino que existen desventajas como el aumento del contenido de ácidos orgánicos y otros metabolitos tóxicos a las levaduras, aumento de la presión osmótica con un aumento de los sólidos no azúcares, entre otros aspectos que pueden limitar el grado alcohólico a lograr. Por tal motivo la recirculación debe ser en una proporción tal que no afecte el rendimiento en fermentación y las variables operacionales del proceso.

II. Materiales y métodos

Obtención de productos de alto valor agregado

La obtención de ésteres a partir de los alcoholes presentes en el fúsel consta de cuatro etapas fundamentales: deshidratación del aceite de fúsel, destilación, esterificación y por último la purificación de los ésteres obtenidos por destilación.

Inicialmente el aceite de fúsel es deshidratado con una solución saturada de cloruro de sodio y sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) (S. T. Schicktanz *et al.*, 1939) hasta un 2 % v/v. Posteriormente se destila de acuerdo a los puntos de ebullición de los alcoholes que se desean separar en cada fracción, con los que posteriormente se desarrolla la esterificación. En la esterificación se hace reaccionar a reflujo la muestra de alcohol con ácido acético utilizando ácido sulfúrico como catalizador. El líquido obtenido se lava cuidadosamente con agua fría y posteriormente con una solución saturada de carbonato sódico, con el objetivo de neutralizar la muestra al eliminar el exceso de ácido acético y alcohol que no reaccionó. La fracción orgánica contiene los ésteres y se purifica mediante destilación simple, separándola de acuerdo a tres rangos de temperatura, tomándose como fundamental la fracción que destila entre 132-143 °C la cual contiene el producto deseado (mayoritario).

Una vez desarrollado el proceso a escala de laboratorio se realiza la simulación del mismo en HYSYS y el diseño de los principales equipos incluidos para llevarlo a escala industrial y analizar la rentabilidad de instalación de una planta de este tipo.

Uso de Aceite de fúsel y flemas alcohólicas como combustible

La alternativa de utilizar el aceite de fúsel y flemas alcohólicas como combustible en un generador de vapor permite la posibilidad de quemar este alcohol o crudo en un quemador mixto, indistintamente según se requiera. De esta forma se logrará disminuir el consumo de fuel en la planta, disminuyendo por tanto los costos totales de producción y la emisión de gases a la atmósfera producto de la combustión. La variante incluye la adquisición, montaje y puesta en marcha de un sistema de combustión automático para la caldera, adquiriendo un quemador mixto (Líquido-Líquido) para quemar crudo cubano y aceite de fúsel y flemas según se requiera, considerando la disponibilidad que se tenga de los dos últimos.

Recirculación de vinazas

El desarrollo de un estudio de mezcla a través de un diseño tipo enrejado simplex permite la obtención de modelos que describen el impacto en el rendimiento en fermentación y grado alcohólico de la composición de la mezcla que conforma el sustrato a fermentar con un mínimo de corridas experimentales (Mesa, 2006). Esta mezcla está formada por agua-vinazas-flemazas. Los resultados experimentales se analizaron en STATGRAPHICS y se optimizaron los modelos obtenidos con el fin de encontrar la composición óptima de la mezcla.

III. Resultados y discusión

Obtención de productos de alto valor agregado.

Una vez deshidratado el aceite de fúsel se caracterizó por cromatografía gaseosa con el fin de determinar los principales compuestos y su composición, encontrándose en mayor cuantía el alcohol isoamílico y el isobutanol. (Tabla 1).

Tabla 1. Caracterización del aceite de fúsel deshidratado por cromatografía de gases

<i>Compuesto</i>	<i>% peso</i>
Agua	2,4
Etanol	1,4
n-propanol	3,34
Isobutanol	21,71
Isoamílico	70,94

En la destilación fraccionada se alcanzaron los mayores volúmenes en las fracciones 108-128 °C y >128 °C donde se obtiene el isobutanol e isoamílico, respectivamente, correspondiendo con sus puntos de ebullición. En este caso se desarrolla la

esterificación con la fracción pesada (>128 °C) aunque en estudios anteriores se ha trabajado con otras fracciones. El volumen resultante se purifica y se alcanza un rendimiento experimental del 72% aproximadamente. La composición del producto final se determinó por cromatografía gaseosa y se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composiciones másicas de la fracción 132-143 °C

<i>Composición % p/p</i>			
<i>Acetato isobutilo</i>	<i>Acetato amilo</i>	<i>Acetato isoamilo</i>	<i>Otros Isómeros</i>
0,44	0,11	98,01	1,44

Como se aprecia, se evidencia la presencia significativa del acetato de isoamilo, aunque también se reconoce una pequeña cantidad de acetato de isobutilo y de amilo, que es el isómero activo del isoamilo; estos están presentes ya que en la muestra de partida habían pequeñas porciones de sus alcoholes correspondientes.

Análisis económico de esta alternativa.

Una vez desarrollada la etapa experimental se propone el diseño de una planta de producción de acetato de isoamilo a partir del aceite de fúsel. Se establece una capacidad de producción de 160 kg/h, teniendo en cuenta como fuente de suministro de materia prima el aceite de fúsel proveniente de seis destilerías de la región central, considerando que la planta operará 8 h al día durante 300 días al año. Se aplican los balances correspondientes a cada etapa, desarrollados ya a escala industrial y a partir de ellos se diseñan los principales equipos que requiere la planta.

Todo diseño de la planta incluye estudios económicos los cuales evalúan su rentabilidad sobre la base del cálculo del Costo Total de Inversión, Costo Total de Producción, Ganancias, así como el análisis de los indicadores dinámicos, dígame el Valor Actual Neto, la Tasa de Rendimiento Interna y el Plazo de Recuperación al Descuento; de esta forma se determina si es factible o no el montaje y la puesta en marcha de la misma. Al determinar estos costos se tiene un CTI de \$ 1 573 960,00 teniendo en cuenta el equipamiento, los costos directos, indirectos y adicionales. Los costos totales de producción se obtuvieron, entre otros aspectos, a partir de los consumos en materias primas, requerimientos y mano de obra, para un valor de 8 277 105 \$/año, (Tabla 3).

Para el valor de la producción se tendrá en cuenta la venta del producto final y del alcohol residual de la destilación, que no fue usado en la esterificación y contiene en mayor proporción al alcohol isobutílico.

Tabla 3. Indicadores Dinámicos de Rentabilidad

<i>Indicador</i>	<i>Valor</i>
Precio acetato de isoamilo	\$ 46,50

Ganancias	539 448,05 \$/año
VAN	\$ 1 844 407,78
TIR	56 %
PRD	3,2 años

Aceite de fúsel y flemas alcohólicas como combustible

Partiendo de una destilería con capacidad de producción de 900 HI_(alcohol puro) diarios, se producen aproximadamente 1,05 t/día de aceite de fúsel. A partir de esto se determina el ahorro que representaría su uso como combustible como complemento del fuel en un generador de vapor. Los cálculos se realizaron para una caldera que consume 30 t/día de crudo para una generación de 20 t/h de vapor.

El valor calórico del aceite de fúsel es de un 60,7 % del valor del crudo cubano, por lo que la energía producida por la quema del mismo es de 27,51 kJ/día (7702,8 kJ/año), representando esto un ahorro de 178,45 t/año de fuel.

Por otra parte en una destilería de igual capacidad de producción, es decir 900 HI_(alcohol puro) diarios, se producen 1,26 t/día de flemas alcohólicas que pueden ser utilizadas como combustible. Su uso en un generador adaptándole un quemador que permita quemar este alcohol flema en el mismo momento que se quema el crudo, modulando solo el último, según demanda. De no tener disponibilidad de alcohol se mantiene en operación solo con crudo o puede operar también quemando alcohol o crudo indistintamente.

El valor calórico de las flemas alcohólicas es de un 66,81 % del valor del crudo cubano; la energía producida por su quema es de 36,33 kJ/día (10 172,4 kJ/año), que permitirían ahorrar anualmente 235,7 t de fuel. El uso de estas dos variantes, quemando los subproductos originados durante la destilación de alcohol, flemas alcohólicas y aceite de fúsel, representaría un ahorro de 414,16 t/año de fuel y por tanto desde el punto de vista económico las plantas serían más rentables y ocasionarían menos daños al medio ambiente por causa de los gases originados por la combustión.

Tabla 4. Análisis económico de esta alternativa

	<i>Indicador</i>	<i>Valor</i>
Datos Generales	Precio del crudo cubano	0,46 CUC
	Gasto por consumo actual de fuel	4 545 882,35 CUC/año
Con uso del aceite de fúsel	Gasto por consumo de fuel con el uso de aceite de fúsel	4 449 305,10 CUC/año
	Ganancia	96 577,27 CUC/año
Con uso de las flemas alcohólicas	Gasto por consumo de fuel con el uso de las flemas alcohólicas	4 418 323,98 CUC/año
	Ganancia	127 558 CUC/año

Alternativa de Recirculación de Vinazas

Los resultados de la fermentación arrojaron valiosa información, como el hecho que el uso de esta mezcla como un sustrato no convencional no provoca anomalías en la fermentación. Esto se evidenció pues en todo momento la disminución del Brix fue adecuada y demás parámetros medidos se comportaron correctamente. También se demuestra que el agua debe estar en mayor proporción respecto a los otros componentes.

La optimización de los modelos obtenidos arrojó como resultado que la composición óptima de la mezcla es de 80 % de agua, 12 % de vinazas y 8 % de flemazas con una eficiencia en fermentación de 76,87 %. La introducción de estos resultados en una destilería permite un ahorro del 20 % del agua empleada para la dilución y a la par una reducción del volumen de residuales de 10 m³/h.

IV. Conclusiones

1. Las alternativas propuestas son técnica, económica y ambientalmente factibles por lo que pueden ser consideradas por empresarios de estas industrias.
2. La obtención de productos de alto valor agregado a partir del aceite de fúsel permite darle un uso a esta corriente residual de la etapa de destilación y contribuye a elevar las ganancias de la empresa.
3. El uso de las flemas alcohólicas y el aceite de fúsel como combustible permite ahorrar el consumo de fuel en los generadores de vapor y por tanto disminuyen los gases emitidos a la atmósfera producto de la combustión.
4. Con la recirculación de vinazas a la etapa de fermentación se logra disminuir los consumos de agua para dilución, vapor, así como se logra una disminución en el vertimiento de estos agresivos residuales en 10 m³/h.
5. Las destilerías del país son industrias altamente contaminantes y por lo tanto la estrategia propuesta en este trabajo permite proponer cambios en la misma expresados en una tecnología más limpia.

Bibliografía

1. De Armas, A.: *Obtención de Acetato de Isoamilo a partir de Fúsel para la diversificación de la industria alcoholera*, UCLV, 2012
2. Hernández, M.: "Tendencias actuales en la producción de bioetanol". Boletín Electrónico No. 08, 5-8, 2007
3. Kükük, Z., Ceylan, K.: "Potential utilization of Fusel oil: A.Kinetic Approach for production of Fusel oil esters through Chemical reactions. *Turk J Chemical.*" TÜbitak, 1998.
4. Kujawski, W. Capala, W. Palczewska-Tulińska, M. Ratajczak, W. Linkiewicz, D. Michalak, M.: Application of Membrane Pervaporation Process to the Enhanced Separation of Fusel Oils. Faculty of Chemistry, N. Copernicus University, 2001.

5. Mesa, L. *et al.*: “Estudio preliminar del mezclado de los sustratos: jugo de los filtros, jugos secundarios y miel en la producción de etanol”. *Centro Azúcar*, 33(4): 32-36, 2006.
6. Patil, A. G., Koolwal, S. M., *et al.*: “Fusel oil: composition, removal, and potential utilization.” *Int Sugar J* 104(1238): 51-58, 2002.
7. Rodríguez, S. *et al.*: “Tratamiento Combinado (anaerobio-aerobio) para la Decoloración de la Vinaza de Destilería”. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 36, 2005.
8. S. T. Schicktanz, A. EtienneE, D *et al.*: “Analysis of Fusel Oil by Azeotropic Distillation.” *Industrial and Engineering Chemistry* 11: 420-422, 1939.