



# Nuevo proceso de sacarificación de vegetales

## ESTUDIO TECNICO Y PRONOSTICO

POR EL  
DR JOAQUIN MORENO CLAVEL

### PROLOGO

Durante años nos hemos ocupado del estudio de las posibilidades de aprovechamiento industrial, de residuos vegetales, para lo cual realizamos, en escala de laboratorio y planta piloto, a partir de esparto, residuos de serrería, etc., ensayos de pirogenación, obtención de celulosa, extracción, prehidrólisis e hidrólisis. Consecuencia de los efectuados sobre la hidrólisis, fue el estudio de un nuevo método de sacarificación de vegetales que nos pareció tendría grandes posibilidades. Aunque en la escala de la pequeña planta piloto en que realizamos nuestras experiencias obteníamos resultados muy satisfactorios, surgió en nosotros la duda de si el procedimiento sería factible industrialmente, y si aún siéndolo, sería aconsejable aplicarlo a despecho de los otros métodos que gozan de una sólida y bien ganada posición en la tecnología de sacarificación de vegetales.

Por todo ello nos fuimos planteando los problemas fundamentales que se habrían de producir al tratar de llevar a una explotación nuestro método, procurando salvarlos de la manera más aconsejable, hasta establecer



el diagrama de flujos y balance de materiales y energía, necesario para determinar si el procedimiento era practicable industrialmente, y, si a pesar de serlo, ofrecía suficientes ventajas, para nivelar el riesgo de una gran inversión sobre un nuevo método.

A lo largo de las páginas siguientes vamos describiendo los diversos aspectos del problema que se resumen en una crítica final.

## I

### REVISION DE LOS PROCESOS DE SACARIFICACION

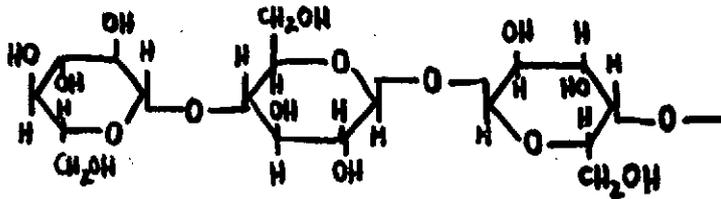
Desde que H. BRACONNOT logró en 1819 (6), hidrolizar por completo la celulosa, por tratamiento en frío con ácido sulfúrico concentrado, seguido de cocción con ácido diluido, se han dado a conocer más de 200 procedimientos de sacarificación que se diferencian en el tipo de ácido, condiciones de reacción y método de recuperación (46).

Para el investigador y el técnico el problema que se plantea a primera vista no puede ser más simple ni sugestivo, la madera como fuente de hidratos de carbono constituye una materia prima de ilimitados horizontes, ya que existe una diferencia de precio del orden de 10 a 1, entre los hidratos de carbono que contiene en potencia y el precio de adquisición, y estos azúcares, una vez conseguidos, permiten la obtención de los principales tipos de sustancias de aplicación en gran escala, tales como, caucho, plásticos, disolventes, carburantes, etc.

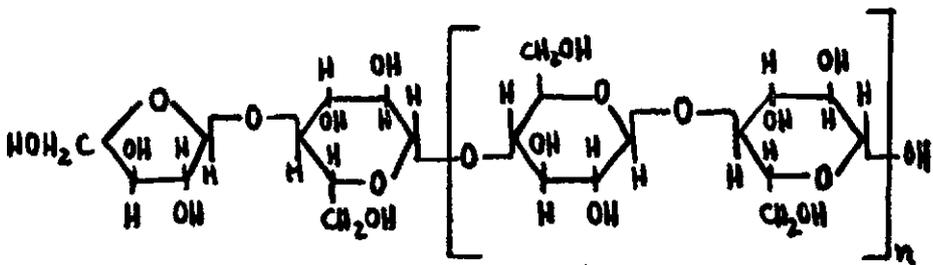
La acción de los ácidos sobre las celulosas y hemicelulosas, bajo diversas condiciones de presión, temperatura y concentración, conduce a la hidrólisis total o al menos a un azúcar polímero fácilmente hidrolizable en una etapa posterior.

Las celulosas y hemicelulosas son macromoléculas formadas por cadenas de moléculas de hidratos de carbono muy polimerizados. Las prime-

ras en su concepción más simple estarían constituidas, según STAUDINGER, por moléculas de celobiosa agrupadas en unión  $\beta$ -glucosídica.

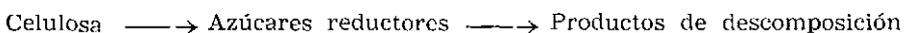


Las segundas tienen composiciones más complejas por estar formadas por la unión de hexosas y pentosas, como por ejemplo (15)

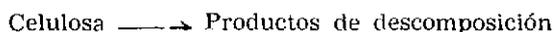


Ambas, y en especial las segundas, constituyen sustancias muy sensibles a la acción de los agentes químicos, de forma que la mayor parte de ácidos, alcalís, disoluciones salinas y oxidantes, provocan en mayor o menor grado, según las condiciones de ataque, una fragmentación de las cadenas. En el caso de los ácidos fuertes, originan una degradación hidrolítica profunda, por ruptura de los enlaces holósicos y fijación de agua, rupturas en las cuales aparece una función pseudoaldehídica de carácter reductor, que permite calcular el tamaño de las cadenas fragmentadas por la relación entre los grupos reductores y los grupos totales de glucosa.

En la práctica, durante la sacarificación de madera se producen las reacciones siguientes que referimos a celulosas.



Pudiéndose descartar el paso directo



En la etapa intermedia de «azúcares reductores» se separan los siguientes productos intermedios (10):

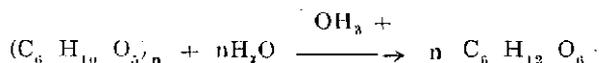
a) Productos semejantes a las celodextrinas, con grado de polimerización mayor a 10 grupos  $C_6$  y con bajo índice de yodo.

b) Un polímero de 6 grupos  $C_6$ , de sabor poco azucarado, insoluble en alcohol, de  $65^\circ$ , soluble en 20 partes de agua fría y de punto de fusión  $266^\circ C$ .

c) Un polímero de 4 grupos  $C_6$ , la celotetrosa, cuerpo microcristalino, blanco, de sabor azucarado, insoluble en alcohol  $80^\circ$  y soluble en 8 partes de agua fría, punto de fusión  $251^\circ C$ .

d) Fracciones difíciles de precipitar por el alcohol absoluto, de sabor azucarado, solubles en 7-8 partes de agua fría, de cristalización dificultosa y punto de fusión  $238^\circ C$ .

e) Celobiosa y glucosa, que constituye el producto final del desdoblamiento, por lo que se suele representar la reacción normalmente por



El mecanismo de la reacción, aunque complejo por la diversidad de factores que intervienen en la misma, presencia simultánea de diferentes agregados celulósicos de composición y peso molecular distintos, reacciones de descomposición de los hidratos de carbono formados a productos carbonosos, variación constante de las concentraciones de las sustancias reaccionantes, etc., ha sido estudiado detenidamente por LUERS y THIERSCH, debiéndose a este último las expresiones matemáticas que definen y ligan (41):

Velocidad de formación de azúcar, aisladamente considerada

$$x = a - a_0 e^{-kt}$$

Velocidad de descomposición del azúcar, aisladamente considerado.

$$x' = b - b_0 e^{-k't}$$

Productos de descomposición realmente presentes en el tiempo  $t$ .

$$y = a + \frac{a}{K' - K} \left( K_0 e^{-Kt} - K'_0 e^{-K't} \right)$$

y cantidad de azúcar presente en un momento dado

$$z = \frac{a}{\gamma' - \gamma} \left( e^{-\gamma'ht} - e^{-\gamma ht} \right)$$

Para las que:

$t$  = tiempo de reacción.

$a$  = Coeficiente teórico de sacarificación de celulosa  $\frac{180}{162}$

$K$  = coeficiente que depende de la temperatura y  $[H^+]$

$b$  = concentración de azúcar originalmente presente

$K'$  = coeficiente de descomposición f ( $t$  °C y  $[H^+]$ )

$\gamma$  y  $\gamma'$  = coeficientes de reacción de formación y descomposición de azúcar a la concentración de hidrogeniones 1.

De forma que es posible predecir y representar la marcha de un proceso de sacarificación para unas condiciones dadas. Así, en la figura 1

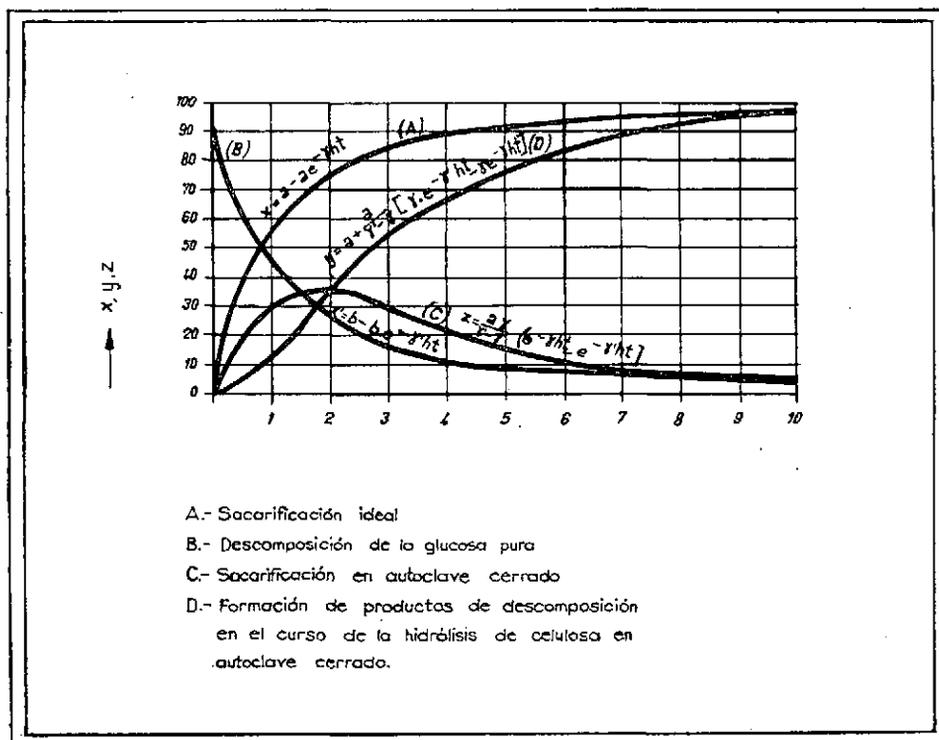


Fig. 1

representa LÜERS la cinética para la sacarificación en autoclave cerrado para temperatura de  $170^{\circ}\text{C}$ , coeficiente de formación de azúcar  $\gamma = 6,49$ , coeficiente de descomposición  $\gamma' = 7,86$ , concentración de iones  $h = 0,102$ .

Sin embargo resulta curioso considerar que mientras que en escala de laboratorio la sacarificación de vegetales no presenta problemas, el intentar llevarla a escala industrial surgen tal suerte de dificultades que en la actualidad de los 200 métodos propuestos, sólo se conservan en la práctica dos, de forma que esta hidrólisis tan perfectamente dominada en escala de laboratorio, ha motivado una serie histórica de grandes fracasos al pretender su realización práctica.

Las tendencias de los investigadores se han dirigido en cuatro sentidos:

1.º Empleo de ácido sulfúrico concentrado.

Su defecto radica en el uso de grandes cantidades de ácido que resulta difícil de recuperar, todos los intentos de industrialización han fracasado, incluida la fábrica montada en Bolzano (Italia) por el procedimiento GIORDANNI-LEONE (13), que hubo de cerrarse.

2.º Empleo de ácido sulfúrico diluido.

Se puede considerar al francés Nelsens (1854) (24), como precursor de este método. Se han intentado montar fábricas, especialmente durante la Gran guerra, en América y Alemania, según el sistema CLASEN (7), que utiliza ácidos diluidos, a 170° C. Las fábricas terminaron por cerrarse por antieconómicas.

En Francia, una planta experimental montada en Aviñón, sufrió una gran explosión, y paralizó sus ensayos, y otra montada en Burdeos según el procedimiento FOUQUE (12), ya ha dejado de funcionar. Se montó otra gran fábrica en Landskrona (Suecia) durante la última guerra, por el procedimiento finlandés Ant-vourinen (3), pero tampoco tuvo éxito.

No obstante el procedimiento SCHOLLER-TORNESCH (36), que emplea ácidos diluidos, temperaturas elevadas y vapor a presión, pero que no recupera el ácido es uno de los pocos que se mantiene industrialmente, al igual que la variante estudiada por el Forest Products Lab., Madison Wisconsin (17).

3.º Empleo de ácido clorhídrico concentrado.

Desde que WILLSTATTER (45) demostró en 1913 que una disolución de ClH al 40 % conseguía la hidrólisis de la celulosa a glucosa a la temperatura ambiente, han sido muchísimos los intentos de llevarlo a la práctica, distinguiéndose dos tendencias:

a) Aquellos que emplean ácido clorhídrico gas sobre el material seco o humedecido, al que pertenece nuestro sistema. Los intentos de llevarlo a la práctica, al parecer, han fracasado, salvo el procedimiento HERENG (18) que sigue en estudio.

b) Aquellos que emplean ácido clorhídrico en disolución al 40 %, siendo su promotor incansable BERGIUS (5), que a lo largo de decenios tra-

bajó primero bajo los auspicios de la firma Th Goldschmidt A. G. y después con la Deutschen - Bergius - Antiengessellschaft, hasta conseguir poder llevar el procedimiento a explotación en gran escala. Sin embargo de las dos fábricas que se montaron para trabajar por este procedimiento, sólo se mantiene actualmente en producción una de ellas, la de Rheinau.

4.º Aquellos otros procedimientos que emplean otros agentes hidrolizantes, como anhídrido sulfuroso, ácido fluorhídrico, ácido fórmico (14), etc., cuya realización industrial tampoco se ha podido llevar a la práctica.

No entramos en detalles de descripción y diferenciación de los distintos métodos propuestos con el nuestro, ya que ello nos alejaría estérilmente, del verdadero objeto de este trabajo: es decir, predécir o pronosticar la viabilidad del mismo, limitándonos en la siguiente parte a reseñar el método que presenta más semejanza con el nuestro.

## II

## PARTE EXPERIMENTAL (38)

Como ya se indicó al principio, dentro de una revisión de los métodos de valorización de residuos vegetales, nos hemos ocupado del proceso de hidrólisis completa de celulosa y otros polisacáridos contenidos en el material vegetal, con vista a la obtención de disoluciones de azúcares utilizables como substrato de diversas fermentaciones.

De entre los métodos conocidos, nos hemos orientado hacia los que emplean ácido clorhídrico, en principio propuesto por BERGIUS (5). En éste como es sabido, se utiliza una disolución de ácido clorhídrico al 40 % que se ha de preparar previamente, ya que por sus características, principalmente las dificultades de manejo, no es suministrada comercialmente.

HERENG (18) soslaya estas dificultades proponiendo un método continuo, en el cual el material impregnado en cuatro o cinco veces su volumen de disolución de clorhídrico al 37 %, cayendo o lo largo de una torre provista de rampas adecuadas, se encuentra con una corriente de CIH gas aumenta la concentración hasta entre 40 y 50 %, produciéndose la hidrólisis celulósica a temperatura ordinaria, como en el Bergius clásico.

Consigue la recuperación del ácido clorhídrico empleando un doble camino, por una parte, extracción del contenido en el líquido, que escurre de la torre de hidrólisis mediante un condensador barométrico: por otra parte, en una nueva torre similar a la de hidrólisis, es separado el resto de ácido clorhídrico por arrastre con CIH gas seco y temperatura de

150° C. La mezcla de ambas fracciones de gas recuperado es conducida a un sistema de deshidratación (disolución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ ) y utilizado con gas nuevo en una operación posterior. Según el autor del método, en conjunto parece perderse el 7,5 % de ácido clorhídrico referido al peso de azúcares obtenidos.

Con independencia de dichos trabajos, nosotros iniciamos el estudio de la acción directa del ácido clorhídrico gas (cloruro de hidrógeno) a temperatura ordinaria y a una sobrepresión poco elevada sobre el material celulósico con un grado de humedad relativamente bajo.

El método consta de tres etapas:

Hidrólisis hasta una mezcla de monosacáridos y polisacáridos, celopoliosas.

Recuperación del CIH empleado.

Hidrólisis posterior en la que se desdoblan aquellos polisacáridos inferiores hasta monosacáridos.

La primera etapa ha sido estudiada, en primer lugar en escala de laboratorio en aparato de vidrio con muy pequeña sobrepresión producida por columna de mercurio, y después en una pequeña planta piloto metálica provista de compresor adecuado y depósito de ácido clorhídrico gas.

Las materias empleadas han sido principalmente, serrín de pino, y en otras operaciones, residuos de diversas manipulaciones de una instalación de hilados de esparto. En uno y otro han sido extraídos previamente de materiales céreos y resinosos, por medio de un disolvente adecuado (39).

Creemos que los resultados obtenidos serían análogos en otros materiales celulósicos, como pajas de cereales, bagaso de maíz y caña de azúcar, orugillos etc., siempre en función de sus respectivos contenidos en celulosa y pentosanás.

En dichas materias se determinaron sus componentes fundamentales, con los siguientes resultados medios:

	Humedad	Ext. graso	Celulosa	Pentosanas	Lignina	Cenizas	Reductores t.
Serrín de pino	12,83	0,92	50,8	9,7	30,9	1,02	69,1
Residuos de hilado de esparto	7,12	2,68	53,6	21,8	12,8	2,43	88,7

los resultados a excepción de la humedad están referidos a porcentajes sobre producto seco y los reductores totales están expresados en glucosa

por cálculo a partir de los resultados de celulosa y pentosanas que se indican.

No se determinaron los restantes componentes tales como extracto acuoso, ácidos urónicos y proteínas por no considerarlos de interés para la finalidad que se buscaba.

Como técnica operatoria para los diferentes resultados que se indican en esta memoria se han empleado los siguientes métodos analíticos:

#### *Determinación de humedad*

Realizamos la determinación por el método de secado directo, pues a pesar de que se observan ciertas diferencias con los métodos de destilación en presencia de un líquido no miscible en agua, o valoración del agua por el reactivo Fischer, la precisión del método es más que sobrada para nuestro fin.

En nuestro caso tomábamos dos o tres muestras en diferentes pesasubstancias y se secaban en estufa a 105° C, hasta constancia de peso, obteniendo por diferencia de peso, referido al peso inicial el tanto por ciento de humedad.

#### *Determinación de azúcares reductores*

Hemos utilizado el método de BENEDICT (16), para ello el filtrado procedente de la posthidrólisis, lo neutralizamos con carbonato sódico y diluimos en matraz aforados hasta 1 litro, a continuación valoramos con reactivo Benedict en caliente y calculamos los reductores sobre la base de que 10 ml de reactivo, consumen para su decoloración 0,037685 gr de glucosa.

#### *Extracto céreo-resinoso*

Realizamos las determinaciones por sifonaciones sucesivas en el aparato de Soxlet empleando como disolvente tricloroetileno; en otro trabajo separado describimos los resultados prácticos conseguidos por extracción en aparato semiindustrial con separación simultánea, por adsorción, de los pigmentos (39).

#### *Celulosa*

Hemos utilizado el método de CROSS y BEVAN con las modificaciones recomendadas por DERÉE (8). El método se basa en la reacción del cloro con la lignina para dar compuestos solubles en disolución de sulfito sódico.

co. Se parte de muestras de 5 gr que se hierven durante 25 minutos en disolución de NaOH 1 %, se filtra y lava bien la fibra sobre crisol Gooch y seguidamente se somete a cloruración durante unos 40 minutos, la fibra que toma color amarillo dorado, se lava varias veces y se somete a continuación a la acción de disolución de sulfito sódico al 2 %, elevando la temperatura lentamente hasta ebullición, se agrega entonces hidróxido sódico, hasta alcanzar una concentración del 0,2 % y se mantiene la ebullición 5 minutos. Se recoge a continuación sobre el mismo crisol Gooch la celulosa y tras su lavado y blanqueo se seca y pesa, como se ha determinado previamente en muestra aparte la humedad del material de partida, se puede calcular el porcentaje de celulosa sobre muestra anhidra.

### *Pentosanas*

Empleamos la conocida técnica de Tollens (25) basada en la transformación de las pentosanas en furfural por la acción del ácido clorhídrico en caliente. Se parte de 1-2 gramos de material, y se coloca en un matraz provisto de refrigerante para destilado y embudo de adición junto con unos 100 ml de ácido clorhídrico 12-13,2 %, se calienta en baño de aceite a unos 160° C y se va recogiendo el destilado al tiempo que se repone nueva disolución de ClH. Se prolonga la destilación hasta que por reacción de toque del destilado sobre papel impregnado de acetato de anilina no se produce reacción roja.

Se agrega al destilado disolución de floroglucina y lleva el conjunto a 500 ml con ClH conc. El líquido toma coloración verde-negra por precipitación del floroglúcido y después de un reposo de 16 horas, se filtra el precipitado por crisol filtrante con papilla de amianto previamente tarado, se lava y se seca a 100-105° hasta peso constante.

### *Lignina*

Utilizamos el procedimiento de valoración directa del «Forest Product Laboratory»; consiste en someter una muestra de 10 gramos de material previamente secado a la acción en frío de ácido sulfúrico del 72%, a temperatura de 17-23°, durante 16 horas. Seguidamente, después de dilución con agua hasta concentración de ácido del 3 % se calienta a refljo durante 4 horas, y terminada la operación se lava, seca y pesa el residuo, cuyo valor se considera como lignina.

### Cenizas

Trabajamos de la forma usual, es decir, por calcinación a temperatura de 400-500° C de una muestra de 10-20 grm de material en crisol de porcelana o platino previamente tarado, durante la calcinación y para ayudar a la combustión del material se remueve éste de vez en cuando con un hilo de platino, en el caso de formarse residuos carbonosos se tratan con nitrato amónico y se vuelve a calcinar.

### Ensayos practicados

El aparato de laboratorio esquematizado en la fig 2, consta de cuatro secciones fundamentales:

1) Generador de cloruro de hidrógeno, por reacción de  $\text{ClNa}$  sobre ácido clorhídrico con ácido sulfúrico, que permite regular fácilmente la producción de  $\text{ClH}$ .

2) Tubo de reacción de vidrio de paredes gruesas. Utilizamos concretamente tubos de centrífuga de unos 30 mm  $\varnothing$  por 3 mm de grueso de pared, pues en los intentos de realizar la operación con matraces pequeños sufrimos explosiones.

3) y 4) Sistema doble de aparatos para gases llenos de mercurio y provistos de las llaves de incomunicación y purga necesarias.

En la marcha operatoria, tras pugar el aire, se llena en primer lugar el aparato vacío con  $\text{ClH}$ -gas manteniendo en su máxima capacidad los tubos 3 y 4, seguidamente, una vez cerrada la llave de conexión con el generador de  $\text{ClH}$ , se aumenta la presión de  $\text{ClH}$  por desplazamiento de la columna de mercurio. Se repite esta operación a intervalos, ya que la sobrepresión en el interior va disminuyendo por absorción del  $\text{ClH}$ -gas sobre la masa humedecida de hidrólisis y finalmente, tras cerrar la válvula entre las secciones 3 y 4, se mantiene una sobrepresión adicional de  $\text{ClH}$  lo más constante posible, manteniendo un nivel alto de mercurio en el tubo 4b. Para evitar que durante esta operación se llene totalmente de Hg el tubo 4a, la sección de éste es varias veces superior a la del tubo 4b.

El aparato nos permite alcanzar una sobrepresión máxima de 100 cm de columna de mercurio y en él a partir de muestras de 1 gr de serrín, humedecido con 1 ml de agua obtuvimos los valores en reductores finales que se indican a continuación, después de calentar la masa hidrolizada a 100° C durante un tiempo aproximado de media hora en unos 50 ml de agua.

1 gr de serrín, 50 % de agua. Sobrepresión 100 cm de Hg

Tiempo en horas	Reductores referidos a 100 gr de serrín seco
1	16,90
2	31,91
3	30,07
4	40,82
5	46,00
8	57,84

No entramos en más detalles respecto a los resultados obtenidos en escala de laboratorio, ya que por la naturaleza del aparato no se prestó a un control riguroso. De todas formas, dedujimos que ya en las sencillas condiciones utilizadas, el método ofrecía perspectivas alentadoras.

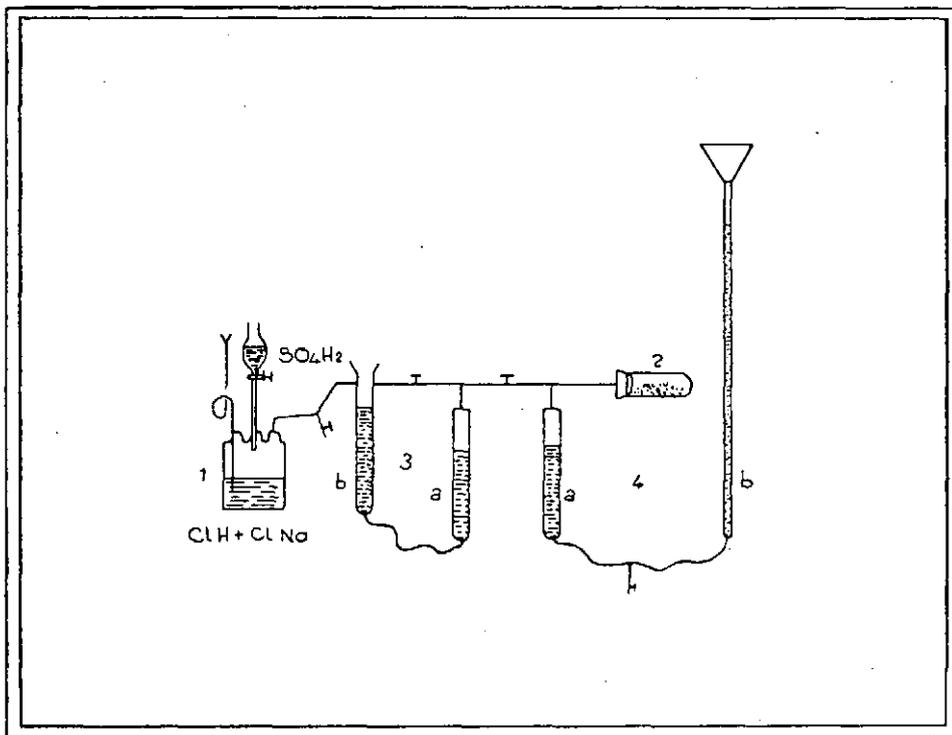


Fig. 2

Por ello se pensó en un aparato que nos permitiera:

1.º Conseguir una presión mayor que en el de laboratorio, y, además, mantenerla prácticamente durante el tiempo deseado.

2.º Separar la mayor parte de ácido clorhídrico gas empleado en la hidrólisis, pasándolo a un depósito de reserva, con lo cual podíamos conocer el retenido por la masa hidrolizada.

El aparato consta de las siguientes partes:

- 1.ª Generador de  $\text{ClH}$ , en nuestro caso  $\text{ClNa} + \text{SO}_4\text{H}_2$ .
- 2.ª Campana para almacenaje del cloruro de hidrógeno, sobre aceite mineral y de material resistente, gres.
- 3.ª Sistema de válvulas y tuberías recubiertas interiormente de cloro-caucho.
- 4.ª Compresor de acero inoxidable.

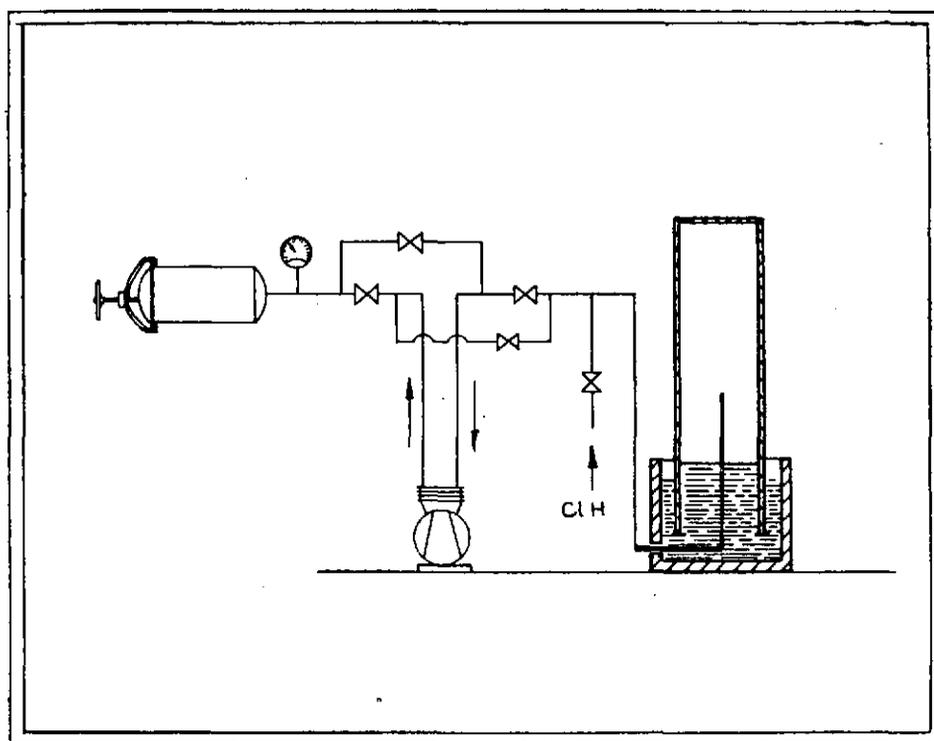


Fig. 3

5.ª Autoclave cuya capacidad ha de ser de 5 a 7 veces el volumen, respecto al peso en kilos del material sin humedecer. El utilizado por nosotros de dos litros, nos permitió emplear muestras de 250 gr de serrín con su humedad higroscópica.

En la figura 3 se esquematiza la instalación piloto.

Las operaciones realizadas han tendido a la investigación de la influencia de los siguientes factores:

- a) Humedad más conveniente en el material a hidrolizar.
- b) Presión de trabajo.
- c) Tiempo.
- d) Un cuarto factor, temperatura de hidrólisis, no ha sido puesto en juego, por llevar consigo una mayor complicación en el autoclave de hidrólisis y que por las pequeñas cantidades de materias utilizadas en cada operación queda fuera de consideración la posibilidad de un aumento apreciable de temperatura por el calor liberado en la hidrólisis, realizándose por ello las operaciones a temperatura ambiente.

En una nueva fase experimental con aparato de mayor capacidad sería un factor de interés el control de la temperatura a través de un sistema adecuado de refrigeración y comprobar la influencia de esta variable en los rendimientos de hidrólisis.

Aunque independientemente hemos determinado las condiciones más favorables de posthidrólisis, en nuestras primeras operaciones realizamos la hidrólisis complementaria por simple calentamiento de la muestra en agua a ebullición, conteniendo el ácido clorhídrico que ésta retenía. De todas formas, como en la caracterización del comportamiento de cada factor hemos empleado condiciones idénticas de dicha segunda etapa, tenemos una posibilidad de deducción de criterio.

Pese a que la capacidad del autoclave es la indicada de dos litros, para poder trabajar en cada caso en condiciones análogas de los factores no estudiados, colocábamos en él varias cápsulas con muestras de 2 gr, las que podíamos manejar posteriormente con independencia.

Todos los resultados que a continuación se indican son valores medios de tres determinaciones y están referidos a tantos por ciento de reductores, expresados en glucosa, respecto a peso de material seco.

#### a) *Humedad*

Serrín.—Ejemplo en los que la posthidrólisis ha sido de 0,5 horas a 100° C.

1.—Humedad propia - 13 %. 3 atm. Tiempo 5 horas:

Rendimiento: 11,5

2.—Muestras de 2 gr + 1 ml agua. Humedad 42 %. Presión 3 atm.

<i>Tiempo en horas</i>	<i>Rendimiento</i>
0,5	11,3
1	14,7
2	19,2
3	21,8
4	29,9

3.—Muestras de 2 gr + 2 ml de agua. Humedad 56,5%. Presión 3 atm.

<i>Tiempo en horas</i>	<i>Rendimiento</i>
1	28,75
2	37,85
3,5	44,85
4,5	47,15
5,5	55,94

4.—Muestras de 2 gr + 4 ml de agua. Humedad 71%. Presión 3 atm.

<i>Tiempo en horas</i>	<i>Rendimiento</i>
1	29,89
2	38,72
3	43,26
4	48,25

Consideramos pues como orden de humedad más conveniente la del 50 %, ya que obtenemos rendimientos máximos análogos a los conseguidos con humedad superior y precisamos una menor cantidad de ácido clorhídrico gas para saturar.

#### b) *Presión*

Serrín.— 5 gr con 5 ml de agua. Tiempo 1,5 horas. Posthidrólisis a 120°, 0,5 horas.

<i>Atmósferas</i>	<i>Rendimiento</i>
3	37,83
4	68,90

Polvo de esparto.—5 gr con 5 ml de agua. Tiempo 1,5 horas. Posthidrólisis a 100° C.

<u>Atmósferas</u>	<u>Rendimiento</u>
3	33,58
4	42,20

Se observa que el aumento de presión va acompañado de un mayor rendimiento.

Como quiera que en las condiciones primeras de posthidrólisis (ebullición en agua durante media hora) llegábamos a resultados máximos constantes y que diferían del contenido real de hidratos de carbono en las muestras tratadas, ello lo atribuimos a que en la sacarificación no se obtenían directamente monosacáridos, sino que lo que en realidad ocurría era una fragmentación parcial de las moléculas de celulosa y pentosanas a mono y polisacáridos, tanto solubles como insolubles estos últimos. Para intentar el rendimiento máximo en monosacáridos, realizamos los siguientes ensayos:

Tomamos tres muestras de 5 gr de polvo de esparto, les añadimos 5 ml de agua, las sometemos a tratamiento de 1 hora a presión de 4 atm. De ellas, la primera fue sometida a una simple posthidrólisis a ebullición con agua a 100° C durante 0,5 horas, siendo la acidez de la disolución entre 1 y 2 %. Rendimiento 40 % en reductores.

La segunda se hirvió durante dos horas, previa acidulación con 5 ml de ClH a 100 ml de disolución. Rendimiento 44,2 %.

La tercera fue sometida a posthidrólisis a 120° C durante media hora y en condiciones análogas de acidez que la primera. Siendo el rendimiento 50,8 %.

Para determinar que reductores solubles se obtenían directamente en el ataque y cuáles se solubilizaban en una hidrólisis posterior, realizamos el siguiente ensayo:

Una muestra de 5 gr de serrín humedecida con 10 ml de agua, se sometió a tratamiento bajo presión de tres atmósferas durante dos horas:

1.º Lavamos con agua fría, enrasamos, tomamos una parte, neutralizamos y valoramos con Benedict. Reductores 17,2%.

2.º El líquido restante lo sometemos a posthidrólisis a 120° C durante 0,5 horas. Reductores 24,4 %.

Lo que nos indica que en la fracción soluble de los azúcares del hidrolizado, existe una mezcla de azúcares de un grado de condensación medio de 1,41.

3.º Al residuo de serrín, procedente del primer lavado, le añadimos agua y hervimos a 120° C durante media hora, filtramos, lavamos, neutralizamos y valoramos. Reductores 17,55 %.

Es decir, que en la hidrólisis lo que conseguimos en realidad es una fragmentación de las celopoliosas a dextrinas insolubles, polímeros y monosacáridos solubles, y que es necesaria la segunda fase de hidrólisis a 120° C para desdoblar estos polímeros hasta monómeros solubles.

Finalmente, y como confirmación de los resultados anteriores, tomamos muestras de 5 gr de serrín, les añadimos 5 ml de agua y las sometimos a hidrólisis por separado a presión de 4 atmósferas, que era la sobrepresión máxima que podíamos conseguir con el compresor, durante tiempos de 1, 2 y 3 horas. Se sometieron después a posthidrólisis a 120° C durante 0,5 horas, obteniendo los siguientes resultados:

<i>Tiempo de hidrólisis a 4 atm.</i>	<i>% Rendimiento</i>
1 hora	55,60
2 horas	68,15
3 horas	68,80

lo que nos confirma que en la hidrólisis realizada según nuestro procedimiento se consiguen rendimientos en azúcares prácticamente cuantitativos.

#### Recuperación del ácido clorhídrico.

Con objeto de estudiar la cantidad de ácido clorhídrico retenido en la fibra después de su sacarificación y ver las condiciones más adecuadas para su recuperación, se determinó en muestras por triplicado preparadas en idénticas condiciones y al mismo tiempo, por separado.

Acido clorhídrico retenido. Pérdida de ácido clorhídrico por arrastre con ácido clorhídrico gas, seco. Pérdida por vacío simple o succión. Pérdida por paso de corriente de aire seco en frío y en caliente; con los siguientes resultados medios en los que los tantos por ciento están referidos a peso de muestra inicial.

	<i>ClH retenido</i>
1 ClH retenido	59,21
2 Vacío simple (tres horas)	56,56
3 Paso de ClH seco temper. ordinaria (media hora)	48,56
4 Paso de ClH seco temper. ordinaria (media hora)	35,00
5 Corriente de aire a la temper. ambiente (1 hora)	16,42
6 Corriente de aire a la temper. ambiente (2½ horas)	9,49
7 Paso de aire caliente (2 horas)	3,65
8 Paso de aire caliente (3 horas)	3,65

Deducimos de estos datos que el método de recuperación del ácido clorhídrico que ofrece mejores resultados, será el paso en primer lugar de corriente de ácido clorhídrico gas, seco, para recuperar el ácido clorhídrico gas máximo posible, seguido del paso de corriente de aire caliente, para arrastrar el restante ácido clorhídrico que recuperado como disolución volvería a entrar en circuito.

### III

#### PROCESO INDUSTRIAL

Como consecuencia de los resultados experimentales anteriores y de los cálculos que más adelante se desarrollan, la instalación industrial para la hidrólisis total de serrín de madera u otra materia vegetal previamente disgregado, según nuestro procedimiento, constaría de las partes que se representan en el esquema de la fig. 4.

Se ha limitado dicho esquema sólo a la obtención de los jugos azucarados, ya que es hasta donde alcanza la originalidad de nuestro método y que la elección de cualquiera de los múltiples caminos que a partir de este punto se pueden seguir, constituiría un estudio aparte condicionado a la localización de la fábrica, estudio de mercados, etc.

Dado que el ácido clorhídrico es uno de los productos de más difícil manejo por su agresividad, salvo en estado anhidro (cloruro de hidrógeno, en que no ataca los metales ni acusa propiedades ácidas; para la selección de los materiales y revestimientos adecuados para la instalación, hemos entresacado de diferentes textos (9, 21, 23, 26, 27, 32, 40 y 44) la relación de la tabla I en la que se indican los materiales que soportan su acción, bajo que condiciones y forma más usual de empleo.

Los materiales que se citan en la reseña del proceso, corresponden a una primera selección, ya que la elección definitiva estaría ligada a las

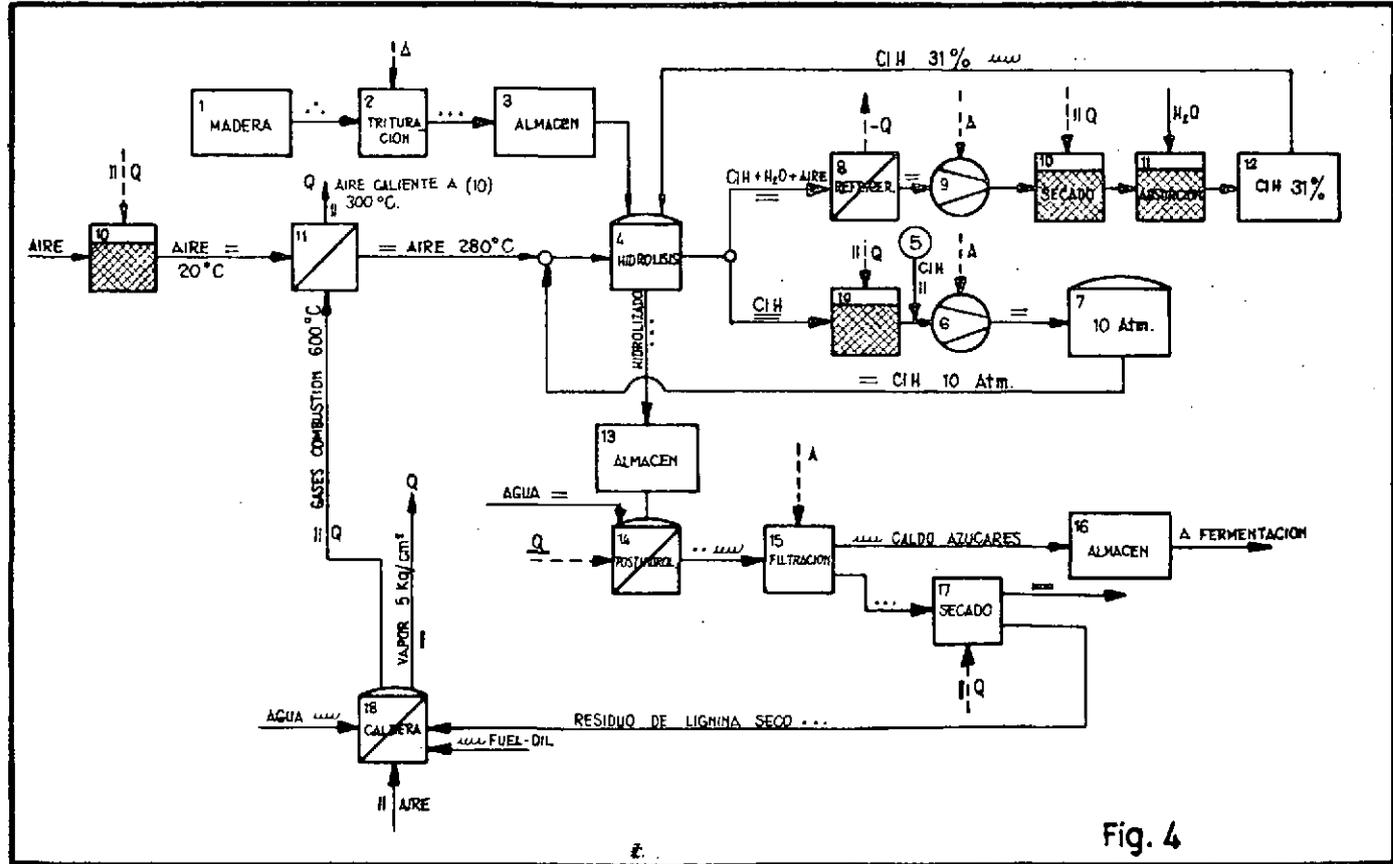


Fig. 4

disponibilidades del mercado, y dentro de éstas adoptar el de mayor precio siempre que se cumpliese la condición de rentabilidad (26)..

$$\frac{C + M}{T} > \frac{C + \Delta C + M}{T + \Delta T} + \Delta C \frac{i}{100}$$

siendo:

- C = Costo del equipo en material de menor precio.
- $\Delta C$  = Aumento del costo al utilizar un medio adicional de protección o material más caro.
- M = Gasto de montaje que se supone igual para ambos.
- T = Duración expresada en años.
- $\Delta T$  = Aumento de duración por el uso de material más caro.
- i = interés del capital.

A continuación y de acuerdo con el esquema (fig. 4) hacemos una breve descripción de la planta industrial tal como la imaginamos.

El material vegetal, previamente desmenuzado si es necesario, pasa de su almacenamiento 1 a las tolvas de alimentación 3 por medio de un transportador neumático o de cinta. De los silos pasa el material a los reactores por medio de ruedas celulares de descarga.

Los autoclaves de reacción 4 son giratorios y están provistos de los elementos de maniobra que se representan en la fig. 5.

A.—Entrada de ClH gas a presión.

B.—Entrada de aire seco caliente.

C.—Salida de ClH gas.

D.—Salida de la mezcla de ClH y aire.

E.—Brazo de distribución de entrada de gases que actúa simultáneamente como elemento adicional de agitación.

F.—Entrada de la disolución de ácido clorhídrico.

Mecánicamente el reactor no debe tener dificultades de construcción ya que su diseño es totalmente semejante al de las lejiadoras esféricas usadas en la preparación de pasta de celulosa, en nuestro caso sería de acero dulce protegido por revestimiento antiácido, consistente en una primera capa de oppanol y a continuación ladrillos antiácidos cogidos con masilla de silicato potásico, dejando juntas que se calafatean con resinas de furano o poliéster.

En el autoclave de hidrólisis se realiza ésta según la siguiente marcha operatoria.

Una vez cargado del material a hidrolizar con su humedad ambiente 10-15 % se cierran herméticamente sus bocas y se pone en marcha el

# TABLA I

## Materiales resistentes a ácido clorhídrico

C-28

Nombre comercial	Composición	Condiciones	Aplicaciones
<b>a) Materiales metálicos</b>			
<u>Fundición silícea</u>	Fe; 14,5 Si	Toda conc. en frío	PIV
Chlorimet	63 N, 32 Mo, 3 max. Fe, 0,15 C	Toda » y temp.	BIVCHF
Durichlor	Fe; 0,85 C, 14,5 Si, 3 Mo, 0,35 Mn	Toda » y temp.	BIVPCHFR
Hastelloy A	Ni; 17,21 Mo, 17-21 Fe	Toda » a 71° C	BIVPTSCHDF
» B	Ni; 24-32 Mo, 3-7 Fe	Toda » y ebull.	»
» C	Ni; 14-19 Mo, 4-8 Fe, 16-18 Cr	Toda » a 52° C	»
» D	Ni; 8-11 Si, 2-5 Cu, 1 max Cl	Toda » temp. ord.	BIV
Stelyte	Co; 28-34 Cr, 11-15 W	Toda » temp. ord.	BIV
	Tántalo	Toda » hasta 350° C	BPCH
<b>b) Carbón y grafito</b>			
<u>Karbate</u>	Carbones impermeabilizados	Toda » y ebull.	BIVPTCHD
<u>Kempruf</u>	Carbones impermeabilizados	Toda » y ebull.	PTDR
	Grafito	Toda » y temp.	PTDR
<b>c) Cementos, moteros y masillas</b>			
	Cementos de azufre	Toda » hasta 93° C	PTD
	Cementos de policéster	Toda » hasta 120° C	PTD
	Cementos de furano	Toda » hasta 182° C	PTD
	Cementos fenólicos	Toda » hasta 182° C	PTD
	Cementos de silicatos de Na y K	Toda » hasta 870° C	PTD
<b>d) Productos cerámicos</b>			
	Ladrillos antiácidos	Toda » y temp.	TDR
	Vidrio	Toda » hasta 200° C	THDR
	Gres	Toda » y temp.	BIVPTSCHRDF
	Acero vidriado	Toda » hasta 150° C	BTCH
	Acero esmaltado con porcelana	Toda » hasta 537° C	BTCH
	Sílice vítrea	Toda » y temp.	Ap. completos

Joaquín Moreno Clavel



TABLA I (continuación)

Nuevo proceso de sacarificación de vegetales

C 29

Nombre comercial	Composición	Condiciones	Aplicaciones
<b>e) Plásticos</b>			
	Copolímeros de cloruro de polivinilo	hasta 25° C	PT
	Copolímeros de cloruro de vinilideno	hasta 25° C	PT
	Nitrato y etilcelulosa	10 % 25° C	S
	Resinas de furano	Toda conc. hasta 182° C	BUPTD
Teflón	Tetrafluoretileno	Toda » 25 °C	VP
Tygen	Mezcla de plásticos	Toda » 82° C	BI
	Poliéster armado	Toda » 100° C	PTS
Oppanol	Poliisobutileno	Toda » 80° C	PTD
Haveg	Fenol furano con relleno de asbesto	Toda » 131° C	PTD
<b>f) Caucho</b>			
	Ebonita	Toda » 65° C	BIPTSDF
	Neopreno	Toda » 50° C	BVP
	Caucho de silíceo	Toda »	
	En revestimientos se puede llegar a Ebonita 82° C, caucho natural blando 60° C y neopreno hasta 104° C		
<b>g) Protección por proyección</b>			
	<u>espesor mínimo</u>		
plomo antimoniado	25/10	Disolución hasta 50 %	
níquel	4-10		
tántalo	4/10		
politeno	10/10		
ebonitada	10/10		
<b>h) Clave</b>			
B.—Cuerpo de bombas y válvulas		C.—Superficie de condensación	
I.—Impulsores o rodetes		H.—Superficies de calefacción	
V.—Guarnición de válvulas		D.—Conductos para humos	
P.—Tuberías		F.—Ventiladores y soplantes	
T.—Tanques		R.—Relleno de Torres	
S.—Recipientes			



sistema de agitación. Se procede en primer lugar a desalojar el aire contenido en el autoclave mediante el paso de ácido clorhídrico gas manteniendo abiertas las válvulas A y D. Simultáneamente y mediante la válvula F se humedece el material con disolución de ácido clorhídrico al 31 % en proporción de 1 : 1 en peso. La operación de hidrólisis propiamente dicha se realiza en la fase siguiente, manteniendo todas las válvulas cerradas excepto la A, de forma a conseguir una sobrepresión de 4-5 atm. de ácido clorhídrico gas durante el tiempo aproximado de tres horas. Finalizada la hidrólisis se libera de presión el autoclave por apertura cuidadosa de la válvula C y a continuación se mantiene durante una hora aproximadamente la circulación de ácido clorhídrico gas mediante regulación de las válvulas A y C. Terminada la recuperación del ácido clorhídrico gas, se procede a la recuperación del ácido clorhídrico disolución, para lo cual se cierran las válvulas A y C y se abren las B y D, de forma que durante 1 a 2 horas pase aire caliente seco, para arrastrar al ClH retenido. Seguidamente se abre y descarga el autoclave, quedando listo para una nueva operación.

El circuito de ácido clorhídrico gas, está integrado por un generador de ClH, que podría ser por combustión directa de hidrógeno en cloro, fabricado en vitreosil según los tipos normalizados que se construyen por *Quartz & Sílice* en Francia, o *Berliner Quartz-Schmelze* en Alemania. El generador tiene por objeto compensar las pérdidas del circuito. El gas producido y el procedente de la recuperación pasan por el compresor 6, construido en acero con segmentos de grafito en los émbolos (31) que no precisa uso de aceites lubricantes, desde el cual pasa al calderín de almacenamiento 7.

Para secar el ácido clorhídrico de recuperación y asegurar la ausencia de agua en el cloruro de hidrógeno procedente del generador, pasan los gases previamente a la compresión por la sección de secado 10. Aunque en estas condiciones el acero normal es resistente al cloruro de hidrógeno, los conductos y calderín de almacenamiento serían de acero engomado, en previsión de entradas accidentales de humedad. Las partes del compresor en contacto con el ClH, cilindro y pistón estarían encamisadas en aleación resistente Hastelloy A, B o Durichlor.

El circuito de recuperación de ácido clorhídrico funciona según el siguiente ciclo.

El aire de recuperación secado a su paso por la instalación 10 se calienta en el intercambiador 19 antes de pasar por el reactor 4, la mezcla de aire y ácido se conduce por tubería de Haveg o similar y previo paso por la instalación de secado 10 con refrigeración intermedia 8, pasa al sistema de absorción, consistente en torre construida en Karbate, grafito o vidrio. La circulación de gases se realiza por medio del soplante 9, si-

tuado inmediatamente antes del secado y refrigeración, por considerar dicho emplazamiento el más conveniente para la marcha regular de la circulación, ya que a partir del calentamiento 19 se produce un tiro natural que facilita la marcha del soplane, al que sólo resta por salvar las resistencias correspondientes al secado y absorción. El soplane estaría engomado en las partes en contacto con los gases.

La circulación de ácido a la torre de absorción y reactores se realizaría desde el tanque de circulación 12 construido en acero y con revestimiento similar al de los reactores, por medio de bomba, tuberías y válvulas construidas en acero engomado.

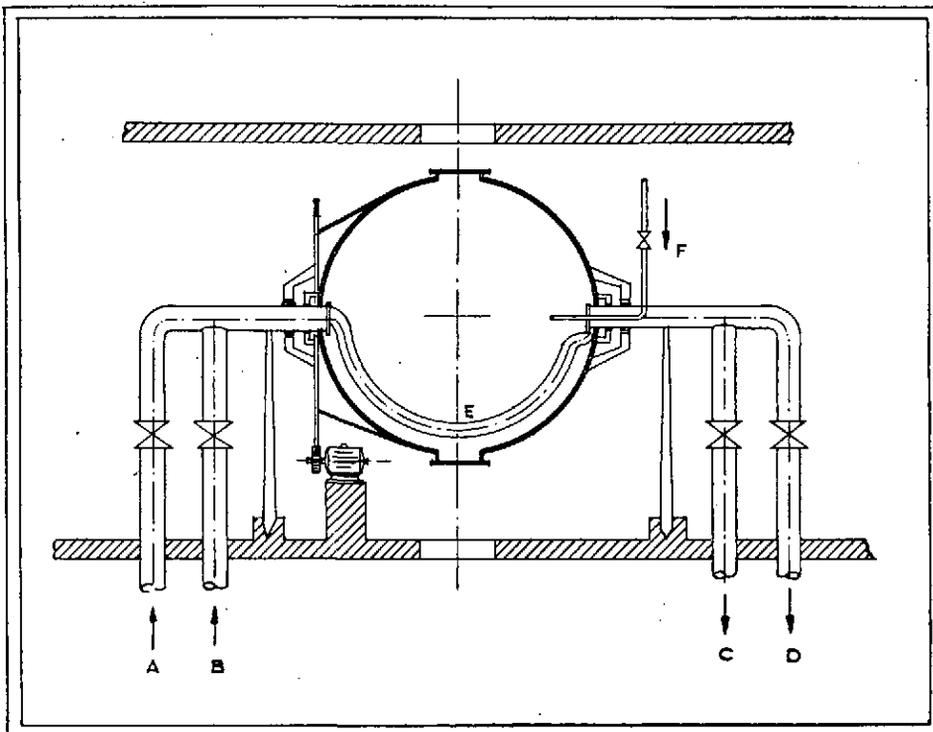


Fig. 5

El hidrolizado es descargado a los silos 13, también revestidos con lasetas antiácidas, de los que se alimentan por rueda celular los autoclaves de posthidrólisis, construidos en acero vitrificado en los que se realiza ésta por calentamiento a  $120^{\circ}\text{C}$  durante media hora para completar el desdoblamiento de los hidratos de carbono a monómeros solubles.

Los jugos producidos, se separan de los sólidos por filtración en filtros rotatorios de tambor construidos en fundición engomada y provistos de

placas de aspiración de goma dura. Para los tejidos filtrantes se emplearían fibras poliacrilonitrílicas, tipo Dynel o Dralón, que soportan perfectamente la acción del ácido clorhídrico al 5 % hasta 90° C, sin acusar más que un pequeño encogimiento de 2 % (11). El filtrado pasa a los tanques de almacenamiento que serían a su vez de alimentación de fases siguientes, como desmineralización y cristalización de azúcares, neutralización y fermentación alcohólica, glicérica, etc.

Los sólidos separados en la filtración, están constituídos prácticamente por lignina, que en nuestro esquema destinamos a combustible, para ello, tras un almacenamiento previo en nave ventilada, pasa para completar su secado por un secador rotativo indirecto y de él a alimentar el hogar de la caldera 18 que produce el vapor necesario para las operaciones de secado de lignina y posthidrólisis.

Los gases de escape de la caldera a temperatura de 600° C, pasan por el intercambiador 19 donde calientan al aire que se emplea en la recuperación del ácido clorhídrico, y a continuación previo desempolvado y acondicionamiento a temperatura de 260° se utilizan para regenerar los secadores de gases de la sección 10.

El calor suplementario para las necesidades del proceso es aportado por el consumo de un combustible (fuel).

La sección de secado 10 está constituida por dobles baterías de secadores de gel de sílice que trabajan alternativamente en ciclos de secado y regeneración, las secciones correspondientes al secado de la mezcla de ácido clorhídrico y aire, trabajarían en dos etapas con refrigeración intermedia para asegurar su mayor eficacia.

IV

FLUJOS Y CONSUMOS PARA UNA PLANTA DE 20.000 Ton./año  
DE CAPACIDAD DE TRATAMIENTO

Desarrollamos a continuación el conjunto de razonamientos que nos han llevado al esquema descrito y que nos permiten establecer el balance de materias sobre el que nos basaremos para juzgar, unido a sus ventajas e inconvenientes, si el proceso es viable.

Para evitar una onerosa exposición de todas y cada una de sus partes, sistematizamos éstos en sus aspectos más importantes, que son en realidad los determinantes para el fin que perseguimos.

*Hidrólisis*

Materia prima: Serrín o residuos de otros materiales.

Tratamiento anual: 20.000 ton.

Tratamiento diario (350 días) 57 ton.

Densidad media 0,15

Volumen necesario para la hidrólisis  $\frac{57}{0,15} = 380 \text{ m}^3/\text{d}$

Tiempo invertido en la hidrólisis:

Carga	0,25
Eliminación de aire e impregnación de CIH 31 %	0,25
Hidrólisis	3
Recuperación de CIH gas	1
Recuperación de CIH disolución	2
Descarga	0,5
Total	7 horas



3.500 mm de diámetro (22,4 m<sup>3</sup>) se dispone de un volumen 33,4 x 3 x 3 = 540 m<sup>3</sup> con una utilización de

$$\frac{100 \times 380}{540} = 70 \%$$

del volumen de cada autoclave.

La potencia instalada para el accionamiento de cada autoclave sería de 3 CV, datos tomados de lejiadoras esféricas para celulosa de igual diámetro. Potencia total instalada 24 CV.

*Disolución de ácido clorhídrico para humedades*

El material se impregna en la relación aprox. 1 : 1 con disolución de ClH al 31 %, densidad 1,155.

Consumo diario 57 m<sup>3</sup>.

Consumo por operación 2,38 m<sup>3</sup>.

Como la operación se debe realizar en 0,25 horas, el caudal necesario sería de aprox. 10 m<sup>3</sup>/h.

La potencia a instalar se considerará conjuntamente con la torre de absorción de ácido clorhídrico.

*Compresor para ácido clorhídrico gas*

Como se desprende del gráfico de funcionamiento, fig. 6, en todo momento se está suministrando cloruro de hidrógeno a cinco autoclaves, es decir:

$$5 \times 22,4 = 112,0 \text{ m}^3$$

que una sobrepresión de atm. equivalen a 112 x 5 = 560 m<sup>3</sup> C.N./h. de ClH gas.

Para poder disponer de elasticidad de trabajo a diferentes presiones y asegurar un caudal constante, pensamos en un compresor para 10 atm. de dos escalones, con una capacidad de 600 m<sup>3</sup> C.N./h.

El trabajo de compresión en Kmt/m<sup>3</sup> es para cada escalón (19)

$$10.000 \frac{\frac{C_p}{C_v}}{\frac{C_p}{C_v} - 1} P_1 \left[ \left( \sqrt{\frac{P_2}{P_1}} \right)^{\frac{C_p/C_v}{C_p/C_v} - 1} - 1 \right]$$



y siendo

$$\frac{C_p}{C_v} = 1,4 \text{ por tratarse de un gas diatómico}$$

$$\begin{aligned} p_1 &= 1 \\ p_2 &= 10 \end{aligned}$$

sustituyendo: el trabajo para los dos escalones sería:

$$2 \times 10.000 \frac{1,4}{0,4} \times 1 \left[ \left( V^{10} \right)^{\frac{0,4}{1,4}} \right] = 27.200 \text{ Kgm}$$

y para los 600 m<sup>3</sup> y expresado en C. V. sería:

$$\frac{27.200 \times 600}{3.600 \times 75} = 60,8 \text{ C.V.}$$

Como la potencia media en el eje del compresor suele ser un 25 % superior a la teórica, tomamos como potencia práctica

$$60,8 \times 1,25 = \underline{76 \text{ C.V.}}$$

El agua de refrigeración necesaria sería:

Calor desprendido en la compresión expresado en Kcal/h

$$\frac{60,8 \times 3.600 \times 75}{427} = 38.500$$

Refrigerando con agua a 25° C y saliendo a 33° C el caudal requerido será:

$$\frac{38.500}{8 \cdot 1.000} = 4,8 \text{ m}^3/\text{h}$$

### *Balance de materias para la hidrólisis*

Para los cálculos tomamos la composición media del material vegetal (coníferas —según POSSANER) (25).

Celulosa	55 %
Pentosanas	12 %
Lignina	30 %
Otros compuestos	2 %
Cenizas	1 %

Y nuestros datos experimentales:

1) *Eliminación de aire:*

Se realiza pasando 10 veces el volumen de los autoclaves de cloruro de hidrógeno gaseoso.

CiH	5.400 m <sup>3</sup> C.N. — 0,9 ton.
Aire día	540 m <sup>3</sup> C.N.

No tenemos en consideración el agua arrastrada, por ser despreciable frente a la de la fase de recuperación de CiH disolución.

2) *Mezcla de hidrólisis:*

	Ton.	%
H <sub>2</sub> O	52,9	42,3
CiH	21,5	17,3
Celulosa	27,5	22
Pentosanas	6	4,9
Lignina	15	12
Otros compuestos	1	0,8
Cenizas	0,5	0,4
	124,4	

3) *Después de hidrólisis y recuperación de CiH gas*

	Ton.	%
H <sub>2</sub> O	48,5	39
CiH	25	19,6
Hexosas	30,6	23,1
Pentosas	6,8	5,3
Lignina	15	11,8
Otros comp.	1	0,8
Cenizas	0,5	0,4
	127,4	

Para ello hemos estimado en 0,5 ton. el agua vaporizada en la recuperación de CiH gas, con CiH seco (tensión de vapor del agua a 35° C 0,057 atm.) (44) y que el orden de CiH retenido por el material hidrolizado es de 44 %, respecto al peso de material tratado.

4) Recuperación de ClH con aire caliente

	Ton.	%
H <sub>2</sub> O	8,1	12,6
ClH	2,1	3,3
Hexosas	30,6	47,8
Pentosas	6,8	10,6
Lignina	15	23,4
Otros	1	1,5
Cenizas	0,5	0,8
	64,1	

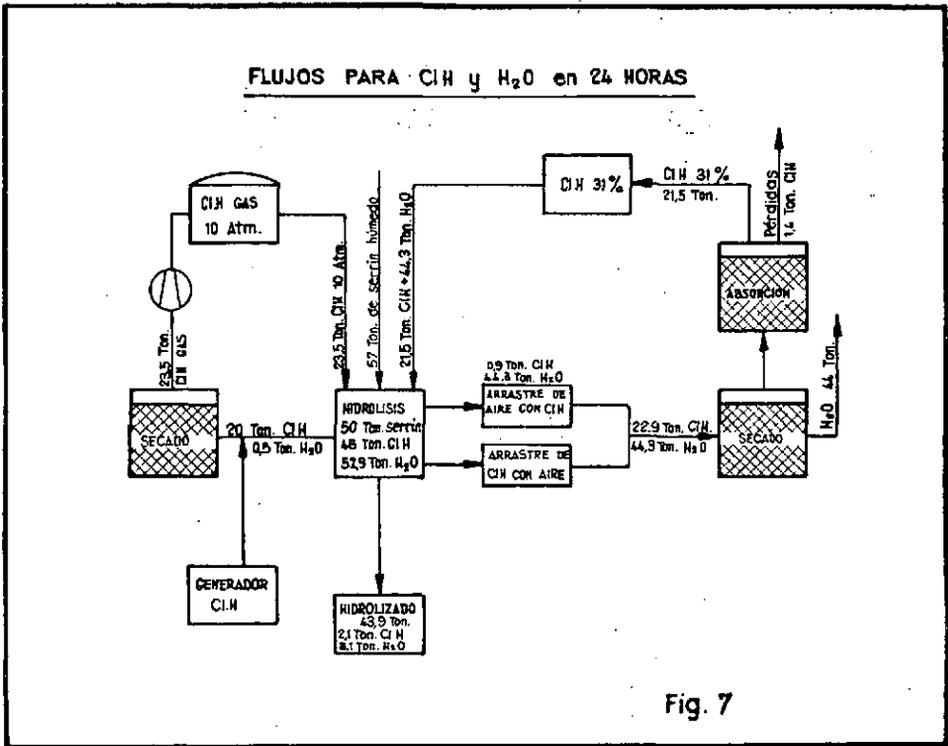


Fig. 7

El contenido de agua del hidrolizado se ha deducido considerando las condiciones menos favorables para la eliminación de ClH, es decir, que éste se vaporiza en mezcla azeotrópica con 20 % de ClH y 80 % H<sub>2</sub>O.

El porcentaje de humedad residual del hidrolizado coincide con el va-



lor del grado de sequedad para maderas secas a 50° C con aire según gráfico de KEYLWERT (33).

Para una mayor comprensión de los razonamientos que siguen en la fig. 7 se representa el diagrama de flujos para ácido clorhídrico, agua y material de hidrólisis, por día de trabajo.

### *Recuperación de ácido clorhídrico gas*

Las necesidades energéticas para la recuperación de cloruro de hidrógeno ya han sido estudiadas con el compresor puesto que actúa como organismo motor del conjunto. Resta sólo considerar el secado de 0,5 ton/día de vapor de agua arrastrada, estudio que realizamos en conjunto más adelante.

### *Recuperación de ácido clorhídrico disolución*

Consta de las siguientes fases:

- 1.ª Vaporización de H<sub>2</sub>O y ClH por medio de aire caliente seco.
- 2.ª Absorción del ClH gas, en torre de absorción regada por disolución de ClH. El ClH de compensación de pérdidas se adiciona a la mezcla gaseosa que entra a la torre, para mejorar las condiciones de absorción.

#### *1.ª Arrastre del ClH*

La recuperación de ácido clorhídrico por arrastre con aire seco caliente viene condicionada por las variables siguientes:

Temperatura, que favorece la eliminación, pero que se debe limitar para evitar, instalaciones costosas, fuertes aislamientos térmicos y caramelización e incluso carbonización de los hidratos de carbono.

Concentración de cloruro de hidrógeno en la mezcla gaseosa que interesa sea lo más elevada posible.

Masa de aire que influye igualmente sobre la concentración de ClH en la mezcla gaseosa.

Después de unos tanteos previos establecemos que la temperatura del aire seco a la entrada a la extracción no debe de pasar de 300° C, temperatura fácil de conseguir aprovechando el calor de los gases de escape de la caldera y que a su vez teniendo en cuenta el enfriamiento en contacto con el hidrolizado no producirá alteraciones sobre los hidratos de carbono. Como masa de aire tomamos el valor más desfavorable de unas 300 ton/día, lo que dará lugar a una riqueza de cloruro de hidrógeno en la mezcla gaseosa del 6,6 %.

## DATOS PARA LOS CALCULOS

	m <sup>3</sup> C N.	Presiones parciales s/ 760 mm Hg
Aire seco 300 ton.	390.000	644 mm Hg
H <sub>2</sub> O 44,3 ton.	56,000	93 mm Hg
ClH 22,9 ton.	14.000	23 mm Hg
ClH 367,2 ton.	460.000	

Para ello hemos supuesto una saturación del aire por el agua del 80% y que la temperatura en el hidrolizador durante la recuperación del ClH viene fijada por la presión de H<sub>2</sub>O en estas condiciones que será:

$$\frac{93}{0,8} = 116 \text{ mm Hg}$$

lo que corresponde a una temperatura de 55° C.

El balance calorífico en esta fase se puede establecer como sigue, supuestas las condiciones anteriores y una temperatura inicial del hidrolizado de 35° C,  $\Delta t$  20° C.

*Calor absorbido por el sistema*

a) Calentar el conjunto 20° C	
H <sub>2</sub> O 48.500 × 20	970.000 Kc
ClH 25.000 × 0,191 × 20	95.500 »
Hidratos de carbono y lignina	
53.400 × 0,6 × 20	640.800
Cenizas. 500 × 0,2 × 20	2.000
Reactores y aparatos	
80.000 × 0,1 × 20	160.000
	<hr/>
Total a)	1.868.300 Kc
b) Vaporizar 44.300 Kg.	
H <sub>2</sub> O 44.300 × 539	23.877.700 Kc
	<hr/>
Suman (a + b)	24.746.000 Kc

*Calor cedido por el sistema*

Vaporización 22.900 Kg ClH disolución	
22.900 × 477 =	10.923.300 Kc
	<hr/>
Total	13.822.700 Kc

Incluidas las pérdidas podríamos estimar en 15.000.000 Kc; el calor que debe ceder el aire seco al sistema, luego su temperatura a la entrada del autoclave ha de ser:

$$\frac{15.000.000}{300.000 \times 0,241} + 55 = 261^{\circ} \text{C}$$

Los volúmenes del gas a la entrada y salida de los hidrolizadores serán:

*Entrada*

$$\frac{390.000 \times 534}{273} = 760.000 \text{ m}^3/\text{día a } 760 \text{ y } 261^{\circ} \text{C}$$

*Salida*

$$\frac{460.000 \times 328}{273} = 550.000 \text{ m}^3/\text{día a } 760 \text{ y } 55^{\circ} \text{C}$$

siendo las presiones parciales y proporciones en peso respectivamente:

	<u>P</u> mm Hg	<u>%</u>
H <sub>2</sub> O	93	12,1
ClH	23	6,3
Aire	644	81,6

## 2.ª Absorción del ácido clorhídrico

En primer lugar vamos a considerar la solución más simple en apariencia, de absorción directa del ClH contenido en los gases.

Para los cálculos utilizamos la fórmula experimental de HÜTTER, basada en los trabajos de ROSCOE y DITTMER (35) que establece el peso de ClH absorbido (M) por unidad de masa de agua, en función de la temperatura centigrada y de la presión parcial del ClH en la mezcla gaseosa ( $P_{15}$ ).

$$M = (0,304 - 0,0016 t) P_{15} \quad (1)$$

Los valores de los parámetros  $P_{15}$  y  $(0,303 - 0,0016 t)$  son los que se recogen en las tablas II y III

En nuestro caso nos interesa producir un ácido de 31 %, es decir, con

un valor de  $M = 0,449$  de ClH/unidad de agua. Como el contenido de ClH en los gases es de 6,3 %, interpolando en la tabla II

$$P_{1,5} = 1,726 + \frac{0,189 \times 1,3}{5} = 1,771$$

y sustituyendo en (1)

$$\frac{0,449}{1,771} = (0,304 - 0,0016 t); t = \frac{0,304 - 253}{0,0016} = 32^\circ \text{C}$$

que es la temperatura a alcanzar en la absorción.

En la refrigeración de los gases desde  $55^\circ \text{C}$  con una presión parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  de 93 mm de Hg, hasta  $32^\circ \text{C}$  se condensarán (presión de saturación de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $32^\circ \text{C} = 33,7$  mm Hg).

$$\frac{(93 - 33,7) \times 44,3}{93} = 28,3 \text{ ton. H}_2\text{O}$$

Si suponemos la absorción total de las 229 ton/día de ClH, el calor total a absorber en la torre será:

A) Enfriamiento de los gases	$t = 23^\circ \text{C}$	
Aire	$300.000 \times 0,241 \times 23 =$	1.520.000 Kc
Agua	$44.300 \times 23 =$	1.020.000 Kc
ClH	$22.900 \times 0,191 \times 23 =$	100.000
		<hr/>
B) Condensación de agua		15.260.000 Kc
C) Disolución de ClH		10.925.000 Kc
		<hr/>
	Total	28.825.000 Kc

TABLA II

<u>% ClH</u>	<u>Gr. de ClH por gr de H2O</u>	<u>Cal desprendidas gr. H2O</u>	<u>t</u>
5	0,053	24,8	26,6
6	0,064	29,9	32,1
7	0,075	34,9	37,5
8	0,087	40,4	43,4
9	0,099	45,7	49,1
10	0,111	51,0	54,8
11	0,124	56,8	61,0
12	0,136	62,0	66,6
13	0,149	67,7	72,8
14	0,163	73,7	79,2
15	0,176	79,2	81,1
16	0,190	85,0	91,4
17	0,205	91,3	98,1
18	0,219	97,0	104,3
19	0,234	103,1	117,0
21	0,266	115,9	
22	0,282	122,2	
23	0,299	128,7	
24	0,318	136,0	
25	0,333	141,6	
26	0,351	148,3	
27	0,370	155,4	
28	0,388	161,6	
29	0,408	168,7	
30	0,428	175,6	
31	0,449	182,8	
32	0,470	189,8	
33	0,493	204,3	
34	0,515	211,5	
35	0,538	218,8	
36	0,562	226,0	

Ebullición



TABLA III

Valores de  $P_{15}$  en función de % CIH

% CIH	$P_{15}$
5	1,726
10	1,915
15	2,035
20	2,124
25	2,197
30	2,257
35	2,311
40	2,357
45	2,400
50	2,438
55	2,473
60	2,505
65	2,535
70	2,564
75	2,590
80	2,605
85	2,639
90	2,662
95	2,684
100	2,705

Dicho calor tiene que ser absorbido por el agua de nueva aportación (45,5 — 28,3 ton.) que entra a 20° C y el ácido de riego de la torre cuyo salto térmico, para evitar refrigeración forzada, sería sólo de unos 7° C si tomamos un calor específico para el ácido de 0,6 el volumen en circulación sería:

$$\frac{28.825.00 - 17.200 \times 12,3}{0,6 \times 7} = 6.650 \text{ m}^3/\text{día}$$

esto nos llevaría a una circulación en la torre de absorción de unos 280 m<sup>3</sup>/h, que nos conduciría a sobredimensionar la torre. A la vista de que este camino no resulta factible en la práctica, intentamos resolver el problema estudiando las dos posibilidades siguientes:

1.ª A) Enfriamiento de los gases hasta la temperatura de 32° C separando el agua condensada en forma de disolución de CIH al 31 %.

B) Los gases residuales pasan a una torre de absorción para recuperar ácido a la concentración del 31 %.

2.<sup>a</sup> Pasar los gases en primer lugar por un sistema de secado y a continuación por la torre de absorción para producir el CIH de 31 %.

Solución 1.<sup>a</sup>: Condensación del agua y absorción posterior.

A) Refrigeración a 32° C.

Como anteriormente hemos visto el agua condensada será 28,3 ton. y el CIH absorbido:

$$28,3 \times 0,449 = 12,8 \text{ ton.}$$

luego el balance calorífico será:

a) Enfriamiento de gases		
Igual que anteriormente		17.900.000 Kc
b) Absorción de CIH		
12.800 × 447		5.700.000 Kc
		23.000.000 Kc

B) Los gases salientes contendrán:

Aire	300
Agua	16
CIH	10,1
	326,1

con una riqueza de CIH de  $10,1/326,1 = 3,1\%$ .

Según la fórmula de Hütter la temperatura necesaria para la absorción del CIH hasta la concentración de 31 % será:

$$P_{15} = 1,726 - \frac{0,189}{5} \times 1,9 = 1,655$$

$$0,449 = (0,304 - 0,0016 t) 1,655$$

$$t = \frac{0,304 - \frac{0,449}{1,655}}{0,0016} = 20^\circ \text{ C}$$

que a priori nos hace desechar la idea puesto que obliga a recurrir a una planta frigorífica, para la refrigeración de la torre de absorción.

Solución 2.<sup>a</sup>: Secado previo y absorción posterior.



Supongamos que los gases salen del sistema de secado prácticamente libres de humedad a una temperatura de 60° C, su composición será:

Aire	300 ton.
ClH	22,9
	322,9

y el porcentaje de ClH en la mezcla 7 %.

Según la repetida fórmula de Hütter la temperatura necesaria en la absorción para producir ácido del 31 % será:

$$P_{15} = 1,726 \left( \frac{0,189}{5} \times 2 \right) = 1,800$$

luego  $0,449 = (0,304 - 0,0016 t) 1,8$  y  $t = 34,38^\circ \text{C}$

Temperatura que nos permite continuar el trabajo, pues se podría mantener en la práctica refrigerando un agua a 25° C. Establecemos pues el balance calorífico de la torre en la siguiente forma:

a) Refrigeración de los gases desde 60° a 34,3°; t = 25,7	
Aire $300.000 \times 0,241 \times 25,7$	1.870.000 Kc
ClH $22.90 \times 0,101 \times 25,7$	112.000 Kc
b) Absorción de 22,9 ton. de ClH	
$22.900 \times 477$	10.240.000 Kc
c) Calor absorbido por el sistema por vaporización de 17 ton./agua.	
$- 17.000 \times 539$	- 9.160.000
Total	3.062.000 Kc

Luego la torre debe de ser regada teóricamente por

$$17 + \frac{22,9 \times 69}{31} = 68 \text{ ton/día de agua a una temperatura}$$

$$34,3 - \frac{3.062.000}{68.000} = - 11,7^\circ \text{C}$$

en el caso de regar exclusivamente con agua.

Si la aportación de agua al sistema se hace a 20° C, el calor absorbido por ella será:

$$(33,4 - 20) 68.000 = 911.000 \text{ Kc}$$

Las restantes calorías 3.062.000 - 911.000 deben ser absorbidas por ácido clorhídrico en circulación, que será, supuesta una temperatura de entrada de 28° C y 0,6 el calor específico.

$$\frac{2.151.000}{6,4 \times 0,6} = 565.000 \text{ Kg/día}$$

Por consiguiente los flujos de la torre quedan fijados de la siguiente forma:

**Entrada:**

Gases 322,9 ton. a 60° C con 7 % ClH (22,9 ton.)

**Riego**

ClH del 31 %	565 ton.	28° C	}	Temperatura de la mezcla 23,85° C
Agua	68 %	565 ton.		
Total		955,9 ton.		

**Salida:**

Gases 317 ton. a 34,4° C

**Líquidos**

Agua	442 ton.	}	31 % ClH
ClH	196,2 »		
955,9 »			

siendo los caudales horarios:

**Entrada:**

Gases	24.700 m³/h	13,4 ton.
Líquidos	23 m³/h	26,4 ton.

**Salida:**

Gases	19.300 m³/h	13,2 ton.
Líquidos	23 m³/h	26,5 ton.

Se requiere pues mover unos 18.000 m³ C.N./h de gases y 23 m³/h de disolución ClH al 31 %.

Para la circulación de gases establecemos por analogía con una planta de ácido sulfúrico por contacto que hemos llevado, un soplante para 18.000 m³/ y una presión en la impulsión de 1.300 mm de Cl de agua, con un consumo teórico de 160 KW y potencia instalada práctica de 190 KW, equivalente a 258 C.V.



Para la circulación del ácido estimamos supuesta una altura de elevación de 40. mts., una densidad de 1,155 y que la bomba suministre también los 10 m<sup>3</sup>/h necesarios para impregnar al material, una potencia instalada de 8 C.V.

Para la refrigeración de la torre de absorción se requieren considerando el mismo salto térmico que para la refrigeración del compresor

$$\frac{2.151.000}{8 \times 1000 \times 24} = 10 \text{ m}^3/\text{h.}$$

### Secado de gases:

Como hemos visto una de las condiciones previas para que la recuperación del ácido clorhídrico sea factible de un modo racional es conseguir el secado de los gases, por ello se precisa que dicha instalación sea la más adecuada, tanto en su aspecto técnico, como económico. Por ello a continuación estudiamos qué sistema de secado es el más conveniente.

Los métodos que pueden emplearse para el secado de gases son:

Absorción, adsorción, compresión, enfriamiento y compresión-enfriamiento (29).

En nuestro caso debemos adoptar el método que mejor cumpla las condiciones siguientes:

- 1.—Aprovechar al máximo los recursos propios de la instalación.
- 2.—Procurar, si es factible, un método de operar único, aplicable a todos los casos que haga posible.
- 3.—Conseguir el grado de secado máximo.
- 4.—Que la desecación permita alcanzar las condiciones que se desean para favorecer la línea de trabajo.

Las materias a secar son:

Cloruro de hidrógeno gas  
Mezcla aire-cloruro de hidrógeno  
Aire

Si tenemos en cuenta que el secado del ClH gas tiene por objeto proteger la instalación de compresión de la acción corrosiva del ácido clorhídrico, y que el secado de la mezcla aire-cloruro de hidrógeno, la realizamos con el fin de que al eliminar vapor de agua aumentemos la concentración de ClH en la mezcla para mejorar las condiciones de su absorción posterior, quedan eliminados los métodos de compresión y enfriamiento solos o combinados, porque no cumplen las condiciones 1 y 4.

En el caso del secado del aire estos métodos presentan los siguientes inconvenientes:

La compresión es un método caro, por inversión, consumo de energía y agua de refrigeración, además no cumple las condiciones 1 y 2.

La refrigeración es igualmente cara de instalación y mantenimiento y presentaría el contrasentido de enfriar a gas que ha de recalentarse en la fase siguiente. No cumple pues las condiciones 1, 2 y 4.

Descartados los métodos de compresión y enfriamiento pasamos a considerar los de absorción y adsorción que agrupamos en desecantes líquidos o solubles y sólidos.

Los desecantes líquidos actúan por absorción siendo los más utilizados: cloruro cálcico (disolución), cloruro de litio (disolución), ácido sulfúrico, ácido fosfórico, disoluciones de hidróxido sódico o potásico, dietilenglicol, trietilenglicol y glicerol.

Eliminaremos los hidróxidos alcalinos por su incompatibilidad con ClH, el cloruro de litio, dietilenglicol, trietilenglicol y glicerol por su alto coste y los ácidos fosfóricos y sulfúrico por sus inconvenientes de manipulación, e introducción de nuevas materias en la fabricación sin aplicación práctica posterior, que obligarían a su reconcentración no exenta de dificultades.

Queda pues el cloruro cálcico en disolución, cuyas características principales son:

- % de humedad relativa conseguible económicamente 20-25 %.

- Límite de temperatura de funcionamiento práctico 32-49° C.

- Concentración - disolución 30-40 %.

No tóxico - no corrosivo - estable

Forma de regeneración.—Evaporación posterior por caldeo.

Inconvenientes.—Necesidad de refrigeración para eliminar los calores de disolución y condensación y poder mantener la temperatura dentro de los límites indicados.

Cumple por ello las condiciones 2 y 4 y parcialmente la 3.

Los principales desecantes sólidos son:

Carbón activo, gel de sílice, gel de alúmina, sulfato cálcico anhidro (drierita), perclorato magnésico y bórico, y óxidos de calcio y bario.

Los tres primeros actúan por adsorción, y condensación capilar y los restantes por absorción con reacción química pero conservando su estructura sólida rígida, salvo el sulfato cálcico anhidro que actúa de una forma mixta de absorción y adsorción.

Descartamos: los óxidos alcalinotérreos y gel de alúmina por incompatibilidad con ClH, igualmente ocurre con los percloratos por las posibles reacciones redox, la necesidad de vacío elevado en la regeneración y su elevado coste y el carbón activo porque a pesar de su poder de absorción para el agua, no es éste su principal empleo industrial ya que los vapores orgánicos tienden a desplazar el agua existente en él, y en nuestro caso pueden estar presentes compuestos gaseosos orgánicos producidos por reacciones secundarias durante la hidrólisis.

Restan pues el sulfato cálcico anhidro y el gel de sílice, cumpliendo ambos las condiciones preestablecidas ya que:

- 1.—Permiten aprovechar los gases de escape procedentes del hogar de la caldera de vapor para su regeneración.
- 2.—Son aplicables al secado de los tres tipos de gases.
- 3.—Consiguen altos grados de secado.
- 4.—La operación no modifica la línea de trabajo.

A continuación comparamos sus principales propiedades:

	<i>Drierita</i>	<i>Gel de sílice</i>
A.—Intensidad de secado (Punto de rocío del aire)	— 62 C	— 70° C
B.—Estabilidad	Buena	Excelente
C.—Temperatura de regeneración	200-200° C	150° C
D.—Número de regeneraciones	200	Ilimitado
E.—Temperatura máxima de trabajo	62° C	33° C
F.—Retención de agua % en peso	6-12	10-20

Vemos que el gel de sílice aventaja al sulfato cálcico anhidro en los factores A, B, C, D y F. Las principales ventajas de sulfato cálcico son, su menor coste, su mayor intervalo de temperatura de trabajo y mantener rendimientos constantes hasta que esté casi agotado. Como inconveniente aparte de los comparados, destaca la necesidad de una refrigeración mayor durante la absorción-adsorción y suministrar más calor para la reactivación, ya que además del calor de condensación se desprenden 300 Kcal/Kg de agua absorbida en la reacción química de hidratación.

Por ello nos decidimos por emplear el gel de sílice para las distintas operaciones de secado, cuyas principales características son:

Seca el aire hasta punto de rocío inferior a  $-70^{\circ}\text{C}$  o sea 0,007 mm Hg.

Se reactiva a unos  $150^{\circ}\text{C}$  y puede soportar un número ilimitado de reactivaciones, siempre que se cuide de no pasar de  $260^{\circ}\text{C}$  pues pierde en este caso capacidad adsorbente.

Ser un material totalmente inerte a la acción del ClH.

Para su reactivación permite emplear los gases de escape de la caldera con la condición de que sean filtrados previamente.

Las necesidades de gases desecados, expresados en el agua a adsorber, son aproximadamente:

Secado del aire caliente	45 ton/día $\text{H}_2\text{O}$
Secado mezcla de aire y ClH	44 ton/día »
Secado en la recuperación de ClH disolución	0,5 »
Total aprox.	90 ton/día de agua



Para la reactivación del gel de sílice, son necesarios  
 $90.000 \times 700 = 63.000.000 \text{ Kc/día}$

que serían aportadas por los gases de escape de la caldera, una vez filtrados y entrando a temperatura de unos  $260^\circ \text{C}$ .

*Posthidrólisis*

La operación de desdoblamiento final de azúcares nos interesa llevarla en las condiciones que nos permitan:

1.º Filtrar fácilmente el caldo de azúcares, para separarlo del residuo insoluble de lignina.

2.º Trabajar con un volumen mínimo de líquidos, para ahorrar vapor de calefacción y capacidad de autoclaves instalados.

Por ello nos decidimos por una concentración de azúcares tal, que nos dé una viscosidad baja, hasta 2 centipoises, en la disolución, correspondiente aproximadamente a una concentración de azúcares del 20%, para la que corresponden viscosidades que oscilan entre 1,967 a  $20^\circ \text{C}$  y 0,688 a  $70^\circ \text{C}$  (28).

El agua/día, para preparar la disolución será:

$$\frac{37,40}{20} - 8,1 = 178,9 \text{ ton.}$$

y la mezcla tendrá la composición

Hexosas	30,6
Pentosas	6,8
CIH	2,1
Lignina	15,0
Otros	1,0
Cenizas	0,5
Agua	187,0
	<hr/>
	243,0

con una capacidad calorífica media de:

$$\frac{37,2 \times 0,301 + 2,1 \times 0,191 + 16, \times 0,480 + 0,5 \times 0,2 + 187}{243} = 0,85$$

El calor necesario para la operación, será, si despreciamos los calores de disolución y supuesta una entrada inicial de la mezcla de  $25^\circ \text{C}$ .

Calentar la masa desde $25$ a $120^\circ \text{C}$	19.600.000 Kc
$243 \times 95 \times 0,85$	1.400.000 Kc
Pérdidas y mantenimiento temperatura	<hr/>
	21.000.000 Kc



Y si dicho calor es aportado por vapor directo a 5 Kg/cm<sup>2</sup>:

Entalpia vapor 5 Kg/cm <sup>2</sup> 5 % humedad	630,5 Kc
Entalpia del agua líquida a 120° C	120,3
	<hr/>
1 Kg de vapor cederá	510,2 Kc

se tendrá un consumo de:

$$\frac{21.000.000}{510,2} = 41.350 \text{ Kg vapor/día}$$

El volumen a instalar de autoclaves de posthidrólisis, supuesta una utilización práctica de 2 horas por operación, será:

$$\frac{243 + 41,3}{0,7 \times 12} = 33,8 \text{ m}^3$$

lo que nos lleva a una batería de 8 autoclaves de 4,5 m<sup>3</sup>.

#### *Filtración de los jugos:*

Para separar los jugos azucarados del residuo de lignina, utilizaríamos un filtro, siendo el más apropiado para el tipo de pulpa a filtrar (30) el filtro rotatorio de tambor, que nos permitiría alcanzar fácilmente rendimientos de 1.000 Kg/m<sup>2</sup>/día, de sólidos separados y 200 lit./m<sup>2</sup>/min. de líquido filtrado, por ello sería suficiente para nuestro caso un filtro de 24 m<sup>2</sup> de superficie de filtración, provisto de pulverizadores para el lavado de la pulpa. Dicho filtro corresponde al tipo normalizado de Humboldt Tm 2 - 24/35 de 2.5000 mm de diámetro y 3.000 mm de ancho útil de tambor.

La potencia instalada en dicho filtro es:

Bomba de vacío	79 C.V.
Compresor	15 C.V.
<b>Motor batidora</b>	<b>4 C.V.</b>
Motor tambor	4 C.V.
Bomba para filtrado	4 C.V.
	<hr/>
<b>Total</b>	<b>106 C.V.</b>

(Los datos corresponden a cifras reales de explotación industrial).

*Secado del residuo de lignina:*

La torta residual de la filtración contendrá hasta un 50% de humedad que en el transcurso de algunos días de almacenamiento en nave ventilada bajaría hasta un 20 %. De todas formas y con vistas a su utilización como combustible interesaría reducir dicha humedad hasta un mínimo de aprox. 1 %. Para el secado emplearíamos un secador rotativo indirecto cuyo balance, supuesta una temperatura de entrada de la lignina húmeda de 25° C, entrada de vapor a 5 Kg/cm<sup>2</sup>, salida de lignina a 120° C y de condensado a 120° C y que la mezcla a secar por día es de 20 ton. (16 de combustible y 4 H<sub>2</sub>O).

Calor para evaporar el agua a 100° C

$$20.000 (0,20 - 0,01) (100 - 25) + 533 = 1.310.400$$

Calor sensible del material

$$16.000 \times 0,48 (120 - 25) = 665.600$$

Pérdidas 250.000

---

Total Kcal/día 2.176.000

La potencia instalada sería de 5 C.V.

*Necesidades de combustible:*

De los cálculos anteriores resultan las siguientes cantidades:

Para calentar los gases en la recuperación de ácido clorhídrico disolución Kc/día	15.000.000
Para el secado de gases Kc/día	63.000.000
Vapor para posthidrólisis Kc/día	21.000.000
Vapor para secado lignina Kc/día	2.200.000
Kc/día	101.200.000

Que redondeamos por exceso hasta 200.000.000 Kc/día considerando aproximadamente 65.000.000 de Kc, como pérdidas en gases de escape a la atmósfera y un 20 % de pérdidas sobre el total, por cenizas, paredes de hogares, radiación, etc.



El combustible residual de la hidrólisis, es de 16 tm/día. Si admitimos para él la fórmula de Klason, para la lignina  $C_{26}H_{25}O_{11}$ , su poder calorífico inferior sería:

$$P_i = 8,1 \times 545,4 + 29 \left( 56 - \frac{399}{8} \right) - 0,6 \times 10 = 4582,5 \text{ Kc/Kg}$$

Luego aportaría:

$$16.000 \times 4582,5 = 73.320.000 \text{ Kc}$$

y las 130.000.000 restantes serían suministradas por combustión de 13 ton/día de fuel-oil.

## RESUMEN

De los datos anteriores, podemos establecer los siguientes consumos por día de trabajo, para una planta de sacarificación según nuestro procedimiento, con una capacidad de tratamiento de 20.000 ton/año de serrín:

Vapor saturado a 5 Kg/cm <sup>2</sup>	45,5 ton/día
Agua de refrigeración	14,8 m <sup>3</sup> /h
Fuel	13 ton/día
Potencia instalada	453 C.V.
Pérdidas CIH %	3,5 ton/día

Que redondeadas por exceso serían de 2 ton/h. de vapor, 20 m<sup>3</sup>/h. de agua de refrigeración, 14 ton/día de fuel, 4 ton/día de CIH % y 500 C.V. de potencia instalada, comprendiendo en el incremento de potencia, los consumos no considerados para movimientos de materiales, servicios, etc.

Basándonos en estos datos, en el cuadro siguiente se comparan los valores unitarios para nuestro procedimiento y el Madison en la planta de Springfield - Oregon que es el método industrial de sacarificación que goza de mejor reputación, según deducimos de la bibliografía consultada (10, 20, 34, 46). Los valores en ambos casos están referidos hasta la obtención del jugo azucarado, para ello hemos restado de las cifras correspondientes a la obtención de alcohol a partir de madera por el procedimiento Madison (20) las cifras de consumos en la obtención de alcohol a partir de melazas (2). El rendimiento en azúcares reductores de nuestro procedimiento a pesar de los resultados superiores logrados en los ensayos, lo hemos limitado al 60 % sobre madera seca. Los valores de alcohol que se indican, son potenciales a partir de los azúcares reductores fermentecibles,

y requerirían para su obtención un suplemento adicional de consumo de aproximadamente 40 Kw/h, 6,1 ton. de vapor y 70 m<sup>3</sup> de agua por tonelada de alcohol.

PRODUCCIONES Y CONSUMOS POR TON. SECA DE MADERA

	<u>Proced. Madison</u>	<u>Proced. estudiado</u>
Azúcares reductores prod.	435	600
Alcohol prod.	200-220	300
Agua consumida	30	10
Vapor consumido	1,85 ton (13,5 Kg/cm <sup>2</sup> )	0,9 Kg (5 Kg/cm <sup>2</sup> )
Consumo de ácido	60 Kg (SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )	6,8 Kg CIH% (*)
C.V.	3,8	8,7

(\*) Aproximadamente 23 litros de CIH 30 %.

Podemos ver que salvo en la potencia instalada, nuestro procedimiento, presenta ventajas en los aspectos que se comparan.

## V

## PRESUPUESTO Y BALANCE

A continuación, y tomando como base los flujos e instalaciones fundamentales necesarias deducidas de los cálculos anteriores, vamos a establecer el presupuesto y balance de la instalación. Para ello utilizamos como fuentes para el cálculo, las obras de A. ARIES y R. BOULTRON, *Rentabilité d'un procédé Chimique*, de A. VIAN, *El pronóstico económico en química industrial* y de J. H. PERRY, *Manual del Ingeniero Químico*, y en determinados casos valores reales tomados de presupuestos e instalaciones industriales. Para mantener una uniformidad de criterio, todos los valores están referidos a pesetas, año 1957, sobre las siguientes bases de cambio: 1 dólar equivale a 450 francos antiguos y a 60 pesetas (4).

En primer lugar valoramos la partida fundamental de «Maquinaria y Aparatos» como condición previa para llegar a determinar el Inmovilizado, igualmente se valoran por cálculo directo los «Servicios».

## CALCULOS PARA EL PRESUPUESTO

## A). Partida X.—MAQUINARIA Y APARATOS

*Hidrolizadores*

El coste de los ocho autoclaves rotatorios construídos en acero dulce es

$$8 \times 600.000 = 4.800.000$$

(Tomado de un presupuesto de IMEX, S. A., 1957).

Suplemento por revestimiento antiácido a 1.500 Ptas/m<sup>2</sup>

$$8 \times 3,14 \times 3,5^2 \times 1.500 = 500.000$$

Total	5.300.000
-------	-----------

*Compresor CIH gas*

Según la fig. 14 de Aries y Boulitrop, un compresor para 560 m<sup>3</sup>/CN/h, en dos escalones y 10 atm. importa 4.000.000 de francos antiguos, su importe sería:

$$4.000.000 \frac{60}{450} = 4.000.000 \times 0,113 = 532.000$$

Suplemento de calidad por aceros especiales según A. Vian. Tabla II-6-200 %

Total 1.064.000

*Soplante*

Coste real en 1957, para las características descritas. Ptas. 350.000

*Producción y recuperación de ácido clorhídrico*

- A) En un tanteo previo estimamos un coste total de instalación equivalente a la inversión necesaria, supuesta una producción anual del orden de la cantidad absorbida. Por consiguiente la inversión sería la de una planta de 7.700 ton/año de CIH % cuyo coste sería: (Aries Tabla 2).

$$7.700 \times 75.000 \times 0,113 = 77.000.000$$

de inversión total, lo que equivaldría a un coste del capítulo «MAQUINARIA Y APARATOS» (Aries. Tabla 3)

$$\frac{77.000.000}{4} = 19.000.000 \text{ Ptas.}$$

Como nos parece esta cifra demasiado alta, procedemos a su revisión, calculando por separado los importes aproximados de la torre de absorción para el CIH y el de la planta generadora de cloruro de hidrógeno para compensación de pérdidas.

B) *Torre de absorción*

De acuerdo con los flujos que se fijaron en (IV) procedemos a un cálculo aproximado por exceso. Suponemos una torre de absorción con relleno de anillos cerámicos Raschig de 25 mm; su carga de inundación para el gas (G) sería (según Perry Secc. 10-Tabla 30) de 11.230 Kgs/m<sup>2</sup> × h y si tomamos como margen de seguridad el 45 %, el valor aproximado de (G) sería 5.000 Kg/h × m<sup>2</sup>. Siendo:



$$G = \frac{G_1}{\phi}$$

$$G_1 = \frac{322.900}{24}$$

$$\phi = \sqrt{C^{1/2}}$$

$$C = \frac{0,07 \times 36,5 + 0,93 \times 29}{22,4 \times \frac{333}{273}} = 1,09$$

la sección de la torre en m<sup>2</sup> será:

$$S = \frac{322.900}{\sqrt{\frac{1,09}{0,5}} \times 24 \times 5.000} = 1,85 \text{ m}^2$$

Como no disponemos de datos relativos a los valores de altura de transferencia de masa para el sistema Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, nos atrevemos a tomar sin gran error siguiendo el criterio de Perry (Sección 10, pág. 1.080) los valores correspondientes al sistema NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, para anillos cerámicos Rasching de 25 mm (Perry Sección 10, fig. 23), lo que supone para nuestro valor de

$$L = \frac{633.000}{24 \times 1,85} = 14.200 \text{ Kg/h} \times \text{m}^2,$$

una altura de H.T.U. de 18 cm. Esto nos llevaría si consideramos un valor extremo del número de elementos globales de transmisión NGT = 40, a una torre de 1,85 m<sup>2</sup> de diámetro con una altura de relleno de 40 × 0,1 = 6,2 metros.

Es decir, si incluimos los espacios necesarios para los pasos de gases, bandeja de goteo, etc. llegamos a una torre de 2 m de diámetro y 9 m de altura, con un relleno de anillos de Rasching de 25 mm de 12 m<sup>3</sup>, cuyo importe sería según Perry (Secc. 10.-Tabla 24)

$$18 \times 450 \times 60 \approx 500.000 \text{ Ptas.}$$

C) *Planta generadora de cloruro de hidrógeno*

Si admitimos el mismo razonamiento considerando en A pero limitado sólo a la producción de ClH para cubrir el consumo y pérdidas, de 1.400 ton/año ClH 100%, su importe será de:

$$\frac{1.400 \times 75.000 \times 0,133}{4} = 3.500.000$$

Luego llegamos a un valor total de 4.000.000 de ptas., cifra que estimamos más razonable 4.000.000

*Instalaciones de secado de gases*

Para la estimación del coste, calculamos en primer lugar el volumen de instalación de adsorción necesario para conseguir el secado de los gases. Como el caudal es de 18.000 m<sup>3</sup> C.N./h y la carga específica para desecar gases por completo con gel de sílice oscila entre 1,6 y 4,7 m<sup>3</sup>/h/Kg de gel. (Perry. Tabla 9. Sección 14) tomando el número más desfavorable de 1,6 m<sup>3</sup> y una densidad media de la gel de sílice de 0,7, cada unidad requeriría

$$\frac{18.000}{1,6 \times 0,7} = 16 \text{ m}^3$$

como son necesarias cuatro unidades, para disponer siempre de dos en fase de secado y dos en fase de regeneración, el importe total, estimado por analogía con otras instalaciones de adsorción según Aries (fig. 29), sería de

$$4 \times 16.000.000 \times 0,133 = \text{Ptas.} \quad 8.500.000$$

*Instalación de captación de polvos*

Se preve para limpiar de sólidos los gases de escape del hogar de la caldera, para utilizarlos directamente en la regeneración de la gel de sílice. Como sistema de depuración, dada la temperatura de trabajo de aprox. 300° C, nos inclinamos por la purificación electrostática, por precipitador de placas, construído en acero, su rendimiento es del 98 % y su importe sería, considerando un caudal por exceso de 500 m<sup>3</sup>/min. de Ptas. (Perry. Tabla II, Sección 15).

$$500 \times 40 \times 60 \quad 1.200.000$$



*Posthidrólisis*

Se requieren 8 autoclaves de 4,5 m<sup>3</sup>, construídos en acero vitrificado y para 3 atm. de sobrepresión, cuyo importe sería según Aries (Fig 10), de:

$$4.000.000 \times 8 \times 0,133 \text{ Ptas.} \qquad 4.250.000$$

*Filtro de tambor*

Su importe para una superficie de filtración de 24 m<sup>2</sup>, sería según Aries (fig. 25), de 7.000.000 F. A. equivalentes a Ptas.

940.000

Este valor coincide con el coste real de un filtro de tambor de las características que se describen en el año 1957.

*Intercambiador de calor*

Se refiere a la instalación de caldeo de aire para la recuperación de ácido clorhídrico. Para la estimación del coste necesitamos conocer la superficie de intercambio necesaria

## Datos:

Calorías intercambiadas—15.000.000 Kc/día.

Temperaturas de aire:

Entrada, 20° C.—Salida, 280° C

Temperaturas de gases calientes:

Entrada, 600° C.—Salida, 300° C

Coefficiente integral de transmisión de calor para intercambio de gas-gas en recalentadores de convención forzada  $U = 20 \text{ Kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$  (A. Vian.—Elementos de Ingeniería Química. Tabla 7-6).

Suponemos iguales los calores específicos de ambos flúidos.

$$\Delta mt = \frac{320 - 280}{\ln (320/280)} = 114^\circ\text{C}$$

$$\text{Superficie} = \frac{15.000.000}{24 \times 114 \times 20} = 275 \text{ m}^2$$

Estimamos el coste, según Aries (fig. 21), en Ptas.

$$3.800.000 \times 0,133 \qquad 510.000$$

*Secador para la lignina*

Para calcular el importe del secador rotativo indirecto nos basamos en la fig. 61.-Sec. 13, de Perry, que establece el coste en función de los kgs de agua evaporados por hora. Siendo éstos de 170 Kg/h, el coste sería de 50 dólares por Kg de agua a evaporar/h y redondeando por exceso tomamos la cifra de

$$\text{Ptas. } 200 \times 50 \times 60 \qquad 600.000$$

*Transportadores de materiales*

Suponemos el transporte por banda de goma de 45 cms de ancho y una longitud total de cintas transportadoras de 200 mm. Su importe sería, según Aries, (fig. 48, de Ptas.

$$7.000.000 \times 0,133 \qquad 930.000$$

Suma el importe total de la partida X «MAQUINARIA Y APARATOS»

$$\text{Ptas. } 27.514.000$$

B) *Partidas de servicios e instalación eléctrica*

Vapor, 5 Kg/cm<sup>2</sup> y caudal 2 ton/h. El importe de la instalación sería (según Tabla II-21 de A. Vian), de Ptas.  $2.000 \times 300 = 600.000$  Ptas. para 1956 equivalentes a

$$\frac{600.000 \times 905,9}{635,7} = 850.000 \text{ para el año 1957}$$

$$\text{Ptas. } 850.000$$

*Agua s*

a) Servicio normal, lo estimamos en 10 m<sup>3</sup>/h y su importe (según Tabla II-21 de A. Vian) sería de Ptas.

$$7.000 \times 10 \qquad 70.000$$

b) Agua de refrigeración, la estimamos por exceso en 20 m<sup>3</sup>/h y supuesta su recirculación el importe sería según Aries (Tabla 38), de Ptas.

$$20 \times 24 \times 360 \times 4 \times 0,133 \qquad 92.000$$

- c) Agua tratada, para alimentación de la caldera, caudal 2 m<sup>3</sup>/h, cuyo importe sería según Aries (Tabla 24)

$250.000 \times 2 \times 0,133$	Ptas.	70.000
---------------------------------	-------	--------

#### *Instalación eléctrica*

- a) Como hemos estimado una potencia total instalada de 500 C. V. el importe de la instalación sería para la adquisición de los motores e instalación, contactores, etc. (según la Tabla II-20 de A. Vian)

$500 \times 7.000$	Ptas.	3.500.000
--------------------	-------	-----------

- b) El importe de la estación de transformación y cuadros sería (según Tabla II-21 de A. Vian)

$700 \times 370$	Ptas.	260.000
------------------	-------	---------

- c) Alumbrado, supuesta la instalación de 500 puntos de luz (según Tabla II-20 del mismo autor)

$400 \times 500$	Ptas.	200.000
------------------	-------	---------

Suman las partidas de «SERVICIOS E INSTALACION ELECTRICA»	Ptas.	4.942.000
--	-------	-----------

#### CALCULO DEL CAPITAL INMOVILIZADO

Para la estimación del total del inmovilizado empleamos el método de los porcentajes, que se basa en el conocimiento del valor de la primera partida ya calculada de «MAQUINARIA Y APARATOS».

Los epígrafes son:

	Ptas.
1.—«Maquinaria y Aparatos» —partida X	27.514.000
2.—Gastos de montaje e instalación de 1, tomados el valor más probable de 0,4 X	11.000.000
3.—Tuberías, válvulas, etc., instalados, tomamos un valor alto, por la naturaleza corrosiva del ácido clorhídrico de 0,40 X	11.000.000
4.—Instrumentos de medida y control.—Los estimamos en 0,01 X	275.000
5.—Aislamiento calorífugos.—Tomamos el valor más frecuente de 0,07 X	1.200.000
6.—Instalación eléctrica y servicios según cálculo anterior	4.942.000

*Terrenos y edificios*

Tomamos el valor más frecuente de 0,3 X	8.300.000
Total de la Partida Y.—Capital primario o físico	<u>64.231.000</u>

*Proyecto y Dirección de Obra*

Lo estimamos en 0,20 Y	12.850.000
Capital secundario o «directo»	<u>77.081.000</u>
Total de la partida Z	

*Contratista*

Tomamos un valor alto de 0,10 Z	7.700.000
---------------------------------	-----------

*Imprevistos*

Teniendo en cuenta que hemos tomado siempre valores por exceso en las principales partidas, consideramos un valor medio de 0,15 %	11.600.000
---	------------

Importe total del capital inmovilizado (I)	<u>96.381.000</u>
--	-------------------

**COSTE DE LA PRODUCCION**

Datos.—Tratamiento 20.000 ton/año serrín  
 Producción 12.000 ton/año azúcares reductores.  
 350 días de trabajo, 8.400 horas.

A) Costes de fabricación —Partida M—. (Para la estimación del coste de fabricación no hemos tenido en cuenta las partidas 3.<sup>a</sup>, 9.<sup>a</sup>, 10.<sup>a</sup> y 13.<sup>a</sup> respectivamente, patentes, envasado, expedición y alquileres).

*Subpartidas*

M<sub>1</sub> Materias primas

Designación	Unidad	Cantidad unidad	Cantidad anual	Precio unitario	Coste anual	Total Ptas.
Serrín de pino	Toñ.	1,670	20.000	500	10.000.000	
CIH %	»	0,117	1.400	3.080 (37)	4.202.000	
Total materias primas. Ptas.						14.202.000

M<sub>2</sub> Mano de obra directa

La calculamos según el gráfico de Wessel (43). Como las etapas de las operaciones fabriles son siete: Hidrólisis, recuperación de CIH gas, recuperación de CIH disolución, secado de gases, posthidrólisis, filtración y secado de residuos, y la producción diaria es de 35 ton.



de azúcares, nos da entre 0,6 y 1,1 horas de hombre/ton. producto, tomamos el valor intermedio de 0,8 y tendremos un total de

$$0,8 \times 7 \times 35 \times 350 = 68.600 \text{ horas de hombre, con un importe total de}$$

$$68.600 \times 20 \text{ Ptas.} \qquad \qquad \qquad 1.372.000$$

$M_4$  *Mano de obra indirecta*

Tomamos un valor medio de  $0,20 M_2$  274.000

$M_5$  *Servicios Generales*

<u>Designación</u>	<u>Unidad</u>	<u>Cantidad unidad</u>	<u>Cantidad anual</u>	<u>Precio unitario</u>	<u>Coste anual</u>
Agua corriente	m <sup>3</sup>	16,7	200.000	0,50	100.000
Agua depurada	m <sup>3</sup>	1,42	17.000	2,00	34.000
Electricidad	KW/h	266	2.300.000	0,60	1.920.000
Vapor	Ton.	14,2	17.000	100	1.700.000
Combustible (fuel)	Kg	37,5	450.000	1,81	819.000
Total Servicios Generales					4.573.000

$M_6$  *Suministros*

Tomamos el valor medio de 0,01 I;  $96.000.000 \times 0,01$  960.000

$M_7$  *Entretencimiento*

Consideramos por la naturaleza corrosiva del CIH el valor más alto de 0,1 I 9.600.000

$M_8$  *Laboratorio*

Tomamos el valor medio de  $0,2 M_2$ ;  $1.372.000 \times 0,2$  274.000

$M_{11}$  *Directivos y Técnicos*

Tomamos el valor más alto de  $0,4 M_2$  548.000

$M_{12}$  *Amortización*, la estimamos en el 10%

$96.000.000 \times 0,1$  9.600.000

$M_{14}$  *Impuestos*

Los calculamos sobre el valor normal de 0,005 I;  
 $0,005 \times 96.000.000$  480.000

$M_{15}$  *Seguros*

Los estimamos en el valor medio de 0,01 I;  
 $0,01 \times 96.000.000$  960.000

Suman los costes de fabricación (M) 42.843.000

B) Gastos generales

Los estimamos globalmente en 0,10 M, ya que por la naturaleza de producto intermedio obtenido a que se refieren nuestros cálculos, carecen de sentido la diferenciación de los distintos epígrafes:

42.843.000 × 0,1	4.300.000
Coste de la producción anual. Ptas.	47.143.000
$\frac{47.143.000}{12.000.000} = 3,94 \text{ Ptas /Kg}$	

Llegamos pues a un coste de azúcares a partir de serrín de 3,94 Ptas./kilogramo, que estimamos rentable, ya que permite en el supuesto de considerar únicamente su transformación a alcohol, es decir, despreciando los otros productos obtenibles además, como furfural, levaduras, pienso, ác. acético, etc., alcanzar un valor de la producción de

$$\frac{12.000}{2} \times 16.000 = 96.000.000 \text{ Ptas.}$$

con una revalorización de

$$\frac{96.000.000}{47.143.000} = 2,03$$

Para ello serían necesarios, como ya hemos indicado anteriormente, unos consumos suplementarios de 40 Kw, 6,1 ton. de vapor y 70 m<sup>3</sup> de agua por ton. de alcohol, y una inversión adicional de 5.000 Ptas./ton. de alcohol producido (1). Esto nos llevaría en definitiva a una inversión total de 125.000 Ptas. con un suplemento de coste, incluidos amortización, consumos, etc., de 15.000.000 Ptas./año. Luego el balance, si valoramos sólo la producción del alcohol, sería:

Inmovilizado	125.000.000 Ptas.
Coste de la producción	62.000.000 »
Valor de la producción	96.000.000 »
	34.000.000 »
Líquido bruto	

Si sobre este líquido, deducimos el máximo de 30 %, correspondiente a los impuestos sobre beneficio, resulta un *líquido neto* de Ptas. 23.500.000. Lo que equivale a una rentabilidad sobre la inversión total de 125.000.000 de Ptas. del 18,8 %.



## VI

## CONSIDERACION FINAL

Después del estudio que antecede, parece que en principio el método es aplicable en la práctica, máxime si tenemos en cuenta que en los cálculos para el presupuesto, hemos ido sistemáticamente a tomar valores por exceso y que estos valores altos no sólo influyen en la partida «MAQUINARIA Y APARATOS» sino que repercuten directamente en las restantes partidas. Además creemos que en la práctica sería posible mejorar algunos aspectos de la instalación, tales como la recuperación del ácido clorhídrico por arrastre con aire caliente, para la que hemos considerado necesario un gran volumen de éste, al partir del supuesto más desfavorable de que el ácido clorhídrico se recupera, como mezcla azeotrópica 20 % ClH 80 % y que el aire necesario sería el volumen para llegar a una saturación del 80%. Cualquier mejora en este sentido tendría una gran repercusión sobre los balances anteriores, pues basta tener en cuenta que en la inversión fundamental de «MAQUINARIA Y APARATOS» del total de 28 millones, las secciones de recuperación y secado de gases, representa unos 10 millones, y que cerca del 50 % de la potencia instalada y casi el total del consumo adicional de combustible corresponden a esta sección. Con todo y en las condiciones estudiadas el método cuenta en su favor, un mayor rendimiento en azúcares obtenidos, tiempo mínimo de trabajo durante la hidrólisis, consumos menores de materias y reactivos, rentabilidad en el proceso, y posibilidad de explotación en pequeña escala, ya que mientras en los métodos aplicados en escala industrial actualmente se considera como mínimo rentable el tratamiento de 200 ton./día de madera, en nuestro caso hemos estudiado el tratamiento de 60 ton./día con resultados favorables, lo que tiene un marcado interés, ya que, salvo en zonas de

grandes explotaciones forestales, no se pueden montar hoy día instalaciones de sacarificación, toda vez que los portes encarecen seriamente el transporte de la materia prima, y sin embargo existen multitud de pequeñas áreas donde la producción de residuos de madera es considerable, pero no constituye por sí sola volumen suficiente para justificar una instalación en su concepto actual. En este sentido y como complemento del estudio anterior, tras calcular los diferentes elementos de presupuesto y balance para plantas de 10.000 y 50.000 ton/año de capacidad de tratamiento, que se resumen en el cuadro (I) y que se han obtenido aplicando para los cálculos de inmovilizado la regla de Williams:

$$I_2 = I_1 \left( \frac{a_2}{a_1} \right)^b$$

en la que (I) es el inmovilizado, (a) la capacidad de tratamiento y (b) el exponente de Williams, para el que hemos tomado el valor más frecuente de 0,7. Hemos representado en la gráfica de la fig. 8 el Inmovilizado, coste de la producción, valor de las ventas y rentabilidad en función de capacidades de tratamiento. En dicha figura si tomamos una rentabilidad crítica del 10% llegamos a unas áreas de pérdidas y beneficios, que nos fijan como capacidad mínima rentable, la de 12.000 ton/año (34 ton/día) para la que corresponde un inmovilizado de 86 millones de pesetas.

Por el contrario, nuestro método presenta una serie de inconvenientes, como son: los derivados de las reservas que se deben tomar ante la aplicación industrial de un nuevo procedimiento, máxime si tenemos en cuenta la sucesión de fracasos que jalonan la historia de la sacarificación de maderas y los derivados del manejo de reactivo tan difícil por su alto poder corrosivo como es el ácido clorhídrico en sus formas de disolución, gas húmedo y gas seco. Dejando aparte las dificultades de manejo del ácido, por fuerza en la aplicación práctica surgirían otras, sea en el secado de gases, absorción de ácido clorhídrico, etc., pero de entre todas ellas, la que a priori intuimos como fundamental, es la probable necesidad de una refrigeración adicional durante el proceso de hidrólisis, ya que debido a la pequeña conductividad del material vegetal y la tonalidad térmica positiva de la reacción se producirían seguramente sobrecalentamientos. Por consiguiente sería necesario instalar un sistema de refrigeración en los autoclaves de hidrólisis, que, aparte de originar una inversión suplementara, no estaría exenta de dificultades técnicas. A pesar de poder conseguir esto, el volumen útil de los autoclaves estaría limitado al valor máximo aproximado que hemos considerado en nuestros cálculos, y todo aumento de capacidad de tratamiento tendría que ligarse a la instalación

de nuevas baterías de hidrolizadores. Lo que nos llevaría a una gran extensión de obra, sistema de transporte, tuberías, etc.

CUADRO I

Capacidad tratamiento ton./año	10.000	20.000	50.000
Capacidad producción expresada en alcohol	6.000	12.000	30.000
<i>Inmovilizado total</i>			
(incluida la producción de alcohol). Ptas.	77.000.000	125.000	240.000
<i>Balance económico</i>			
Materias primas	7.100.000	14.202.000	35.600.000
Mano de obra directa	1.090.000	1.372.000	2.470.000
Mano de obra indirecta	220.000	274.000	500.000
Servicios generales	2.300.000	4.573.000	11.500.000
Suministros generales	700.000	960.000	2.000.000
Entretenimiento	7.000.000	9.600.000	20.000.000
Laboratorio	274.000	274.000	274.000
Directivo y técnicos	548.000	548.000	548.000
Amortización	7.000.000	9.600.000	20.000.000
Impuestos	350.000	480.000	1.000.000
Seguros	700.000	960.000	2.000.000
Total coste fabricación (M)			
A.—(Producción jugo azucarado)	27.282.000	42.843.000	95.892.000
Gastos generales (G)	2.800.000	4.300.000	9.600.000
Coste de la producción (A)	30.100.000	47.143.000	105.500.000
Coste producción unitaria (A)	5,02	3,94	3,50
Coste total de la producción (A + B) (producción expresada en alcohol)	39.300.000	62.000.000	135.000.000
Valor de la producción (A + B)	48.000.000	96.000.000	240.000.000
Líquido bruto	8.700.000	34.000.000	105.000.000
Líquido neto	6.000.000	23.500.000	73.500.000
(deducido el 30% como impuestos)			
Rentabilidad	7,8%	18,80%	30,6%

Como consecuencia de estas ventajas e inconvenientes estudiados consideramos justificable la implantación industrial del método, siempre que fuese precedida de un nuevo estudio en planta semiindustrial con reactor de capacidad mínima de 1 ton., provisto de los sistemas de recuperación

de CIH para poder estudiar y fijar los problemas relacionados con la agitación de la masa de hidrólisis, velocidad de rotación del autoclave, distribución más adecuada de las entradas de gases, refrigeración durante la hidrólisis, etc. En el caso de que surgiesen dificultades en el reactor de hidrólisis, fuese por refrigeración, u otro motivo, convendría estudiar la posibilidad de aplicación a nuestro sistema de hidrólisis la técnica de lecho fluidizado, que constituiría sin duda, la solución ideal para los pro-

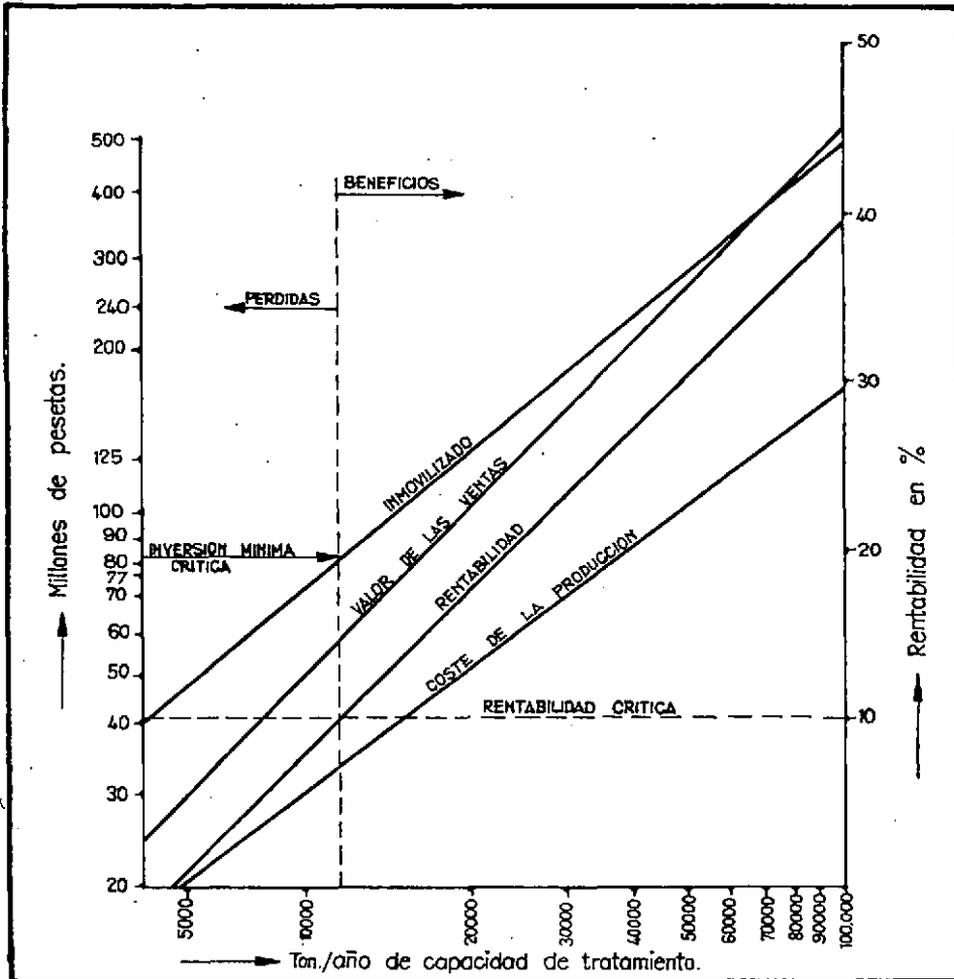


Fig. 8

blemas que encontramos en esta autocrítica del método, como refrigeración durante la hidrólisis, aumento de capacidad de tratamiento, ligar un proceso continuo con una fase inicial discontinua, etc.





sistente en realizar la hidrólisis por acción del cloruro de hidrógeno gas a presión sobre la materia vegetal humedecida.

Los primeros trabajos se realizaron en aparato de laboratorio de vidrio y a la vista de los alentadores resultados conseguidos se pasó a diseñar un pequeño autoclave provisto de compresor. En él se estudiaron las variables, contenido de agua, presión de ClH y tiempo para la hidrólisis y se llegó a la conclusión de que con contenidos de agua del 50%, presión de 5 Kg/cm<sup>2</sup> y tiempo de 3 horas para la hidrólisis seguida de posthidrólisis en disolución de ácido clorhídrico de hasta 2% a 120° C durante media hora, se alcanzan rendimientos de sacarificación prácticamente cuantitativos.

Se estudian experimentalmente diferentes sistemas para recuperar el ácido clorhídrico, llegando a la conclusión de que el camino más conveniente es por arrastre del ácido clorhídrico contenido en la masa hidrolizada por paso de cloruro de hidrógeno, seguido de arrastre en fase final del clorhídrico residual por medio de aire caliente seco. Se consigue de esta forma limitar el consumo de ClH al 3,5 % respecto al peso de la materia vegetal tratada.

III.—Después de hacer unas consideraciones previas sobre la elección de los materiales más convenientes para soportar la acción del ácido clorhídrico, se pasa a describir los elementos de que constaría una planta industrial para sacarificación de madera según el procedimiento estudiado.

En el esquema se pueden diferenciar cuatro secciones fundamentales de fabricación entre sí ligadas.

— Circuito principal de hidrólisis que comprende: Almacén de materia prima, trituración, hidrólisis con ácido clorhídrico gas a presión, posthidrólisis y filtración para separar la disolución de azúcares del residuo de lignina.

— Sistema de recuperación de cloruro de hidrógeno, en la masa hidrolizada, por paso de cloruro de hidrógeno gas. Comprende: secado, compresión y almacenamiento a 10 Kg/cm<sup>2</sup> que entra a continuación en circuito cerrado a una nueva fase de fabricación.

— Sistema de recuperación de ácido clorhídrico disolución. Comprende, paso de aire caliente seco por el hidrolizado, secado y absorción del clorhídrico gaseoso hasta disolución del 31 %, esta disolución se emplea para impregnar la materia prima en las operaciones de hidrólisis siguientes.

— Utilización de la lignina residual como combustible que aporta parcialmente las necesidades energéticas del proceso. Para ello previo secado alimenta una caldera que produce el vapor necesario y cuyos gases de escape se emplean a su vez en dos escalones. Primero para recalentar

el aire seco que se utiliza en la recuperación de ácido clorhídrico y seguidamente para reactivar las columnas de secado de gases por adsorción.

IV.—Se establecen los balances para una planta de 20.000 ton./serrín/año de capacidad de tratamiento. Se estudian igualmente las capacidades necesarias en los aparatos y métodos de operación más convenientes en las fases fundamentales de hidrólisis, compresión de cloruro de hidrógeno, recuperación de ácido clorhídrico, problemas relacionados con la absorción de éste, elección del método de secado más apropiado, posthidrólisis, filtración, secado de la lignina residual, etc., llegándose a las siguientes cifras de consumo para una planta de la capacidad indicada.

Vapor saturado 5 Kg/cm <sup>2</sup>	45.5 ton/día
Fuel	13 ton/día
Pérdidas de CIH 100%	3,5 ton/día
Potencia instalada	543 C.V.
Agua de refrigeración	14,8 m <sup>3</sup> /h

Finalmente se comparan estas cifras teóricas con las correspondientes al procedimiento Madison, encontrando que, salvo en la potencia instalada, el procedimiento estudiado aventaja al Madison en rendimiento de sacarificación y consumos de agua, vapor y ácidos.

V.—De acuerdo con los datos que se han expuesto se pasa a establecer el presupuesto y balance para la instalación. Para calcular el presupuesto, se sigue el método de porcentajes, una vez valorada la partida principal de MAQUINARIA Y APARATOS. Para ello se utilizan los datos de las obras de ARIES y BOULITROP, *Rentabilité d'un procede Chimique*, VIAN, *El pronóstico económico en química industrial*, y PERRY, *Manual del Ingeniero Químico*, calculando en cada caso las características determinantes del coste de los aparatos, tales como volumen, superficie de intercambio, dimensiones de torres, etc.

Se llega a los siguientes valores, referidos a las bases de cambio para la peseta del año 1957, para una fábrica que produzca alcohol a partir del tratamiento de 20.000 ton/año de serrín o madera de coníferas.

Inmovilizado	125.000.000 Ptas.
Coste de la producción	62.000.000 »
Valor de la producción	96.000.000 »
Líquido bruto	34.000.000 »
Líquido neto	23.500.000 »
Rentabilidad s/inversión	18,80 %

VI.—Se hace una crítica final en la que se destacan favorablemente los resultados de balance y la posibilidad de aplicar el método a fábricas de capacidad de tratamiento relativamente bajo. En este sentido por apli-

cación de la regla de Williams y representación gráfica se llega a un punto crítico que corresponde a una capacidad mínima de tratamiento de 12.000 ton/año para la que es necesaria una inversión de 85.000.000 de Ptas. con una rentabilidad del 10 %.

Como inconvenientes se destacan, las reservas que se deben tomar ante la aplicación de un nuevo método para un proceso que viene fracasando en la mayoría de los intentos de realización industrial y la posibilidad de que en la práctica se presenten dificultades en el control de la temperatura durante la hidrólisis. Por todo ello se considera justificable la explotación del método siempre que fuese precedida de un estudio industrial en planta experimental.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) ARIES, R. S. y BOULITROL, R., Rentabilité d'un procédé chimique. Tabla 2 Dunod (1958).
- (2) ARIES, R. S. y BOULITROP, R., Rentabilité d'un procédé chimique. Tablas 35, 36 y 37 Dunod (1958).
- (3) ANT-MOURINEN, *Chem Techn.*, 15, 253-257 (1942).
- (4) BANCO CENTRAL, Estudio Económico (1958).
- (5) BERGIUS, F., *Ind. Eng. Chem.*, 29, 247 (1937).
- (6) BRACONNET, H., *Ann. Chim.-Phys.*, 2, 12, 172 (1819)
- (7) CLASSEN, A., Pat. alemana, 118.540 (1899) y 130.980 (1901)
- (8) DOREE, Ch. The methods of cellulose chemistry. N. Y. (1947).
- (9) EVANS, U. R., Introducción a la corrosión metálica. Marín (1950).
- (10) FERNÁNDEZ LADREDA, J. M., Symposium de temas básicos de química industrial. Aguilar (1951).
- (11) FIBRALGODÓN, S. A., Tejidos técnicos para la industria (1957).
- (12) FOUQUE. Pat. británica, 344.342 y 358.310.
- (13) GIORDANI, M., *Chem. et Ind.*, 21, 5, 265-272 (1930).
- (14) GUINOT, Saccharificación du bois par l'acide formique. *Chem. et Ind.*, 46, 283 (1941).
- (15) GUZMÁN, G., Aportación a la química del esparto español. Publicaciones de la Universidad de Murcia (1955).
- (16) GUZMÁN, G., Los azúcares reductores y su determinación analítica. Publicaciones de la Universidad de Murcia (1947).
- (17) HARRIS, E. E. y BEGLINGER, E., *Ind. Eng. Chem.*, 38, 9, 890 (1946).
- (18) HERENG, Patente.
- (19) HÜTTE, Manual del Ingeniero Químico, pág 561, Gili (1948).
- (20) KIRK-OTTMER, Enciclopedia de tecnología química. Tomo I. Uteha (1961).
- (21) KIRK-OTTMER, Enciclopedia de tecnología química. Tomo IV. Uteha (1962).
- (22) LÜERE, *Angew. Chem.*, 45, 369 (1932).
- (23) MEDINA, S. y VIAN, A., Resistencia química de materiales. Ed. Ciencia y Técnica, 1944.
- (24) MELSENS, C. F., *Dinglers polytechn. J.*, 138, 426-429 (1855).
- (25) NAVARRO SACRISTÁ, J.—Análisis químico de materiales celulósicos.
- (26) O.E.C.E., La lutte contre la corrosion aux U.S.A. (1955).
- (27) ORLOWSKI y CHAUCHETIER, *Protection par projection au postolet*. Dunod (1961).
- (28) PERRY J. H., Manual del Ingeniero Químico. Tabla 8 Sec. 5.<sup>a</sup> Uteha (1958).
- (29) PERRY, J. H., Manual del Ingeniero Químico. Sec. 13. Uteha (1958).
- (30) PERRY, J. H., Manual del Ingeniero Químico. Tabla VI. Sec. 15. Uteha 1958.
- (31) PERRY, J. H.—Manual del Ingeniero Químico. Sec. 18. Uteha 1958.
- (32) PERRY, J. H., Manual del Ingeniero Químico. Tabla I. Sec. 21. Uteha 1958.
- (33) PISTONO, J., Desecación de productos vegetales.
- (34) PRESCOTT, S. C. y C. G., Microbiología industrial. Aguilar 1952.



- (35) RECALDE y LÓPEZ, La gran industria química. Parte 1.ª Vol. I Gili, 1948.
- (36) SCHOLLER, H., *Chem. Ztg.* 60, 293 (1936).
- (37) Sindicato Vertical de Industrias Químicas. Estadística de la producción química nacional n.º 21, 1961.
- (38) SOLER, A., GUZMÁN, G. y MORENO, J., Aprovechamiento de ceras resinas y pigmentos extraídos simultáneamente del esparto. Comunicación al XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial, 1955.
- (39) SOLER, A. y MORENO, J., Nuevo procedimiento de sacarificación total de materiales celulósicos.—Comunicación al 28 Congreso Internacional de Química Industrial, 1955.
- (40) THIELG, G., La protección des constructions contre la corrosion. Eyrolles, 1954.
- (41) THIERSCH, Z., *Phys. Chem.*, 111, 175-189 (1924).
- (42) TOOD, F., Corrosión y Protección. Aguilar, 1959.
- (43) VIAN, A., El pronóstico económico en química industrial. *Química e Industria*, 1958.
- (44) VIAN, A. y OCON, J., Elementos de Ingeniería Química. Aguilar, 1957.
- (45) WILLSTATTER y ZECHMEISTER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46.
- (46) WINNACKER, K. y WEINGAERTNER, E., Tecnología Química. t. V. Gili. 1958.

