

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Marina Oliveira de Souza Dias

**Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol
de primeira e segunda geração e eletricidade a partir
da cana-de-açúcar**

Campinas
2011

Marina Oliveira de Souza Dias

**Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol
de primeira e segunda geração e eletricidade a partir
da cana-de-açúcar**

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para obtenção
do título de Doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Campinas
2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

D543d Dias, Marina Oliveira de Souza
Desenvolvimento e otimização de processos de
produção de etanol de primeira e segunda geração e
eletricidade a partir da cana-de-açúcar / Marina Oliveira
de Souza Dias. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Simulação por processos. 2. Etanol. 3. Cana-de-
açúcar. 4. Bagaço de cana. 5. Lingocelulose. I. Maciel
Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development and optimization of first and second generation
bioethanol and electricity production processes from sugarcane

Palavras-chave em Inglês: Simulation processes, Ethanol, Sugarcane, Bagasse,
Lignocellulose

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

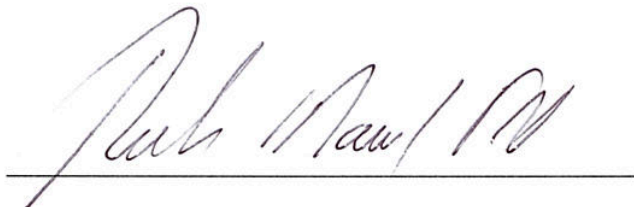
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio Maria Francisco Luiz Jose Bonomi, Silvia Azucena
Nebra de Pérez, Carlos Eduardo Vaz Rossell, Elenise Bannwart de
Moraes Torres

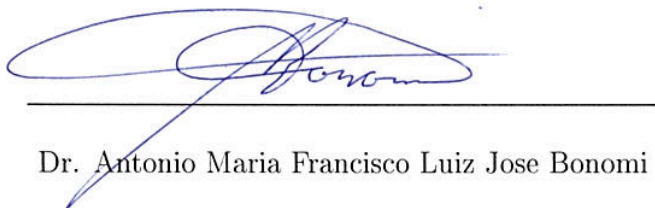
Data da defesa: 07/10/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Marina Oliveira de Souza Dias e aprovada em 7 de outubro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



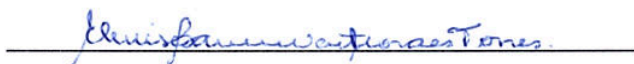
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



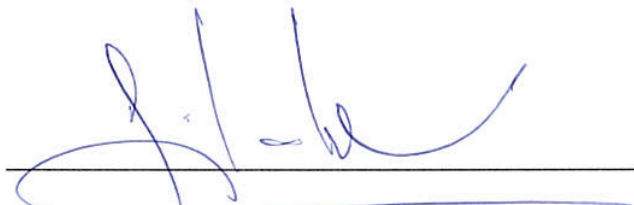
Dr. Antonio Maria Francisco Luiz Jose Bonomi



Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell

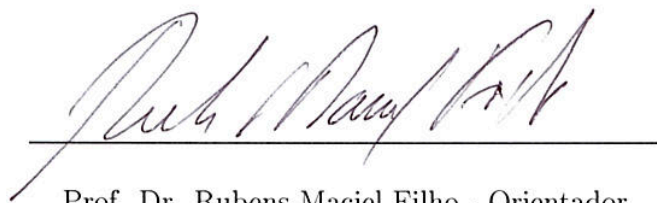


Dra. Elenise Bannwart de Moraes Torres



Profa. Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, is positioned above a solid horizontal line. The signature appears to read 'Rubens Maciel Filho'.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

Dedico este trabalho para minha querida família:

Murillo, Inês, Nicolau e Alfredo

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis. É preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”

“Nada beneficiará tanto a saúde humana e aumentará as chances de sobrevivência da vida na terra quanto a evolução para uma dieta vegetariana”

Albert Einstein

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a algumas pessoas que tiveram participação importante no desenvolvimento deste trabalho:

Ao meu marido, por tudo, e aos meus pais, que sempre me apoiaram e me incentivaram a continuar este trabalho mesmo nos momentos mais difíceis. Ao meu irmão, um verdadeiro guerreiro - seu otimismo me ajuda a continuar.

Ao meu orientador, professor Rubens, pela orientação, compreensão e apoio. Aos professores Rossell e Bonomi, pela ajuda fundamental com este trabalho, pelo apoio e pela confiança.

À Tassia, pela amizade e contribuição essencial neste trabalho. Ao Charles e à Sarita, pela amizade, ajuda e inventivo. Ao Marcelo, pela ajuda com as análises econômicas e ao Mantelatto, por todas as informações do processo. Aos demais amigos do CTBE: Otávio, Terezinha, Maria Teresa, Ísis, prof. George, Edgardo, Celina e tantos outros, pela amizade e pelas contribuições neste trabalho, incluindo Rosangela e Margarida, da biblioteca da ABTLuS.

À professora Silvia, por suas valiosas sugestões. Ao Reynaldo, pela ajuda e amizade. Aos colegas, funcionários e professores da FEQ, especialmente à professora Maria Regina e à Elenise.

Aos amigos da faculdade, que sempre ajudaram: Moti, Má, Tonoli, Sorô e Japa. A todos os demais, especialmente a Alice, Mirna, Denise, Felisa, Livia e os amigos do Leite na Pista.

Às tias, tios, vô e primos, que ajudaram minha mãe enquanto eu estava longe, mesmo à distância. Aos meninos, por me receberem em casa como se eu fosse uma dos Beatles e alegrarem meus dias, e a todos os outros que direta ou indiretamente contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

O aumento na demanda por biocombustíveis motivou a produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos (etanol de 2ª geração). Bioetanol é produzido em larga escala no Brasil a partir da cana-de-açúcar (etanol de 1ª geração) há mais de trinta anos. Grandes quantidades de materiais lignocelulósicos (bagaço e palha) são geradas durante o processamento da cana-de-açúcar; o bagaço é queimado para produção de energia, e a palha é queimada para facilitar a colheita ou deixada no campo. Buscou-se neste estudo determinar as melhores condições para inserção da produção de etanol de 2ª geração no Brasil a partir das frações lignocelulósicas da cana-de-açúcar, que possibilita o aumento da produção de etanol usando a mesma área cultivada e permite o uso de parte da infraestrutura do processo convencional. Neste sentido, são estudadas tecnologias que maximizam a produção de etanol, incluindo aquelas que diminuem o consumo de energia do processo convencional. Além disso, diferentes tecnologias para produção de etanol de segunda geração foram comparadas, incluindo diferentes tipos de pré-tratamento e condições de hidrólise enzimática. Simulações computacionais foram desenvolvidas para comparar as tecnologias; os resultados mostram que: a otimização do consumo de energia do processo convencional de produção de etanol e o uso de parte da palha são essenciais para aumentar significativamente a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar; o teor de sólidos utilizado nas reações de hidrólise apresenta um grande impacto na produção de etanol total; ganhos podem ser obtidos ao se integrar a produção de etanol de 2ª geração e eletricidade em uma destilaria autônoma convencional.

Abstract

Increase on biofuels demand has motivated the production of bioethanol from lignocellulosic materials (2nd generation ethanol). Bioethanol has been produced in large scale in Brazil from sugarcane (1st generation ethanol) for more than 30 years. Large amounts of lignocellulosic materials (bagasse and trash) are generated during sugarcane processing; bagasse is burnt for production of energy, while trash is burnt in the field to improve the harvest or left in the field. The best conditions for insertion of 2nd generation ethanol production in Brazil using sugarcane lignocellulosic fractions as feedstock were investigated in this study, leading to an increase on ethanol production using the same cultivated area and part of the infrastructure already available at the conventional process. In this way, technologies for maximization of ethanol production from sugarcane, including those that decrease energy consumption of the conventional ethanol production process were evaluated. In addition, different technologies for production of 2nd generation ethanol were compared, including different pretreatment methods and conditions for enzymatic hydrolysis. Simulations were developed to compare these technologies; results show that optimization of the energy demand of the conventional ethanol production process and use of part of the trash in the industry are crucial in order to increase ethanol production from sugarcane; solids content of hydrolysis reactions presents an important impact on overall ethanol production; significant gains can be obtained when 2nd generation ethanol and electricity production are integrated in an autonomous distillery.

Sumário

Resumo	ix
Abstract	x
Sumário	xi
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Figuras	xxi
Nomenclatura	xxiv
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Organização da tese	3
1.3 Contribuições da tese	4
2 Revisão da literatura	6
2.1 Cana-de-açúcar	6
2.1.1 Colheita da cana-de-açúcar	8
2.2 Produção de etanol de 1 ^a geração a partir da cana-de-açúcar	9
2.2.1 Recepção e limpeza da cana-de-açúcar	9
2.2.2 Preparo da cana e extração dos açúcares	10

2.2.2.1	Moendas	11
2.2.2.2	Difusores	12
2.2.3	Tratamento do caldo	13
2.2.3.1	Aquecimento do caldo	16
2.2.3.2	Adição de cal	17
2.2.3.3	Degasagem (flash)	18
2.2.3.4	Decantação e filtração do lodo	18
2.2.3.5	Concentração do caldo	19
2.2.3.6	Correção do teor de fosfatos	19
2.2.4	Fermentação alcoólica	20
2.2.4.1	Efeitos inibitórios	22
2.2.4.2	Processos industriais de fermentação alcoólica	23
2.2.4.3	Processos fermentativos com remoção contínua de etanol	24
2.2.5	Destilação alcoólica	26
2.2.6	Desidratação	28
2.3	Produção de etanol de 2 ^a geração a partir do bagaço e da palha da cana-de-açúcar	28
2.3.1	Pré-tratamento do material lignocelulósico	30
2.3.1.1	Explosão a vapor	31
2.3.1.2	Explosão com amônia	31
2.3.1.3	Processo hidrotérmico	31
2.3.1.4	Processos oxidativos	32

2.3.1.5	Pré-hidrólise com ácido diluído	33
2.3.1.6	Deslignificação	33
2.3.2	Hidrólise	33
2.3.2.1	Hidrólise com ácido diluído	34
2.3.2.2	Hidrólise com ácido concentrado	34
2.3.2.3	Hidrólise enzimática	34
2.3.3	Fermentação	35
2.3.4	Processo consolidado	36
2.4	Utilidades	37
2.4.1	Cogeração	37
2.4.1.1	Eficiência da produção de energia	39
2.4.2	Produção de água gelada	40
2.5	Simulação de biorrefinarias	41
2.5.1	Uso do simulador Aspen Plus	41
2.5.2	Uso do simulador SuperPro Designer	43
2.5.3	Simulação de biorrefinarias baseadas em cana-de-açúcar	44
2.5.4	Simulação do processo integrado de produção de etanol de 1 ^a e 2 ^a geração	47
3	Metodologia de simulação	48
3.1	Simulação com SuperPro Designer	48
3.2	Simulação com Aspen Plus	49
3.3	Inserção de componentes no simulador	50

3.3.1	Definição da composição da matéria prima	50
3.3.2	Inserção de componentes da biomassa	54
3.3.2.1	Verificação do Poder Calorífico Superior (PCS) – simulação de um calorímetro	54
3.3.3	Componentes usados na simulação	58
3.4	Escolha do pacote termodinâmico (Aspen Plus)	60
3.4.1	Elevação da temperatura de ebulição	60
3.4.2	Capacidade calorífica	62
3.5	Simulação dos processos de produção de etanol usando Aspen Plus	63
3.5.1	Destilaria autônoma padrão	63
3.5.1.1	Bloco preparo e extração	64
3.5.1.2	Bloco etanol	66
3.5.1.3	Bloco destilação	71
3.5.1.4	Bloco desidratação	73
3.5.1.5	Bloco cogeração	73
3.5.2	Destilaria autônoma otimizada	75
3.5.2.1	Uso da palha	76
3.5.2.2	Produção de vapor a alta pressão	76
3.5.2.3	Redução no consumo de vapor do processo	80
3.5.2.4	Processos alternativos de fermentação	84
3.5.3	Produção de etanol de 2ª geração	87
3.6	Metodologia de análise de viabilidade econômica	90

4	Avaliação de plantas de produção de etanol usando SuperPro Designer	92
4.1	Avaliação preliminar da produção de etanol e eletricidade em destilarias autônomas	92
4.2	Produção de etanol de 2 ^a geração <i>versus</i> produção de eletricidade	115
5	Otimização do processo de produção de etanol de 1 ^a geração para integração do processo de 2 ^a geração	124
5.1	Introdução	124
5.2	Desenvolvimento	125
6	Comparação entre fermentação a baixa temperatura e extrativa a vácuo	143
6.1	Introdução	143
6.2	Desenvolvimento	144
7	Processos independentes e integrados de produção de etanol de 2 ^a geração	165
7.1	Introdução	165
7.2	Desenvolvimento	166
8	Contribuições ao desenvolvimento de processos de produção de etanol de segunda geração	177
8.1	Introdução	177
8.2	Desenvolvimento	178
9	Análise econômica de diferentes alternativas	193
9.1	Estudo de diferentes condições do processo de produção de etanol de 2 ^a geração	193
9.2	Avaliação de diferentes sistemas de cogeração no processo integrado	207
10	Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	222

10.1	Conclusões	223
10.2	Sugestões de trabalhos futuros	226
	Referências Bibliográficas	228
A	Dados complementares	245
A.1	Dados das correntes	245
A.1.1	Preparo da cana e extração dos açúcares	245
A.1.2	Tratamento do caldo	246
A.1.3	Produção de etanol de segunda geração (2G)	247
A.1.4	Concentração do caldo e licor	247
A.1.5	Fermentação	248
A.1.6	Destilação e desidratação	249
A.1.7	Cogeração	249
A.2	Estimativa do investimento	250
A.2.1	Investimento na destilaria de primeira geração	250
A.2.2	Investimento na unidade de produção de etanol de segunda geração	251
A.2.3	Investimento para venda de energia elétrica	252
A.2.4	Cálculo do investimento	253

Lista de Tabelas

2.1	Composição básica da cana-de-açúcar (COPERSUCAR, 1987).	8
2.2	Fração média de sacarose (pol), fibra e açúcares redutores na cana-de-açúcar (safra 2006/2007 da Usina da Pedra).	8
2.3	Composição média dos caldos de cana-de-açúcar (COPERSUCAR, 1987). .	14
2.4	Teor médio de sólidos solúveis nos caldos de cana-de-açúcar (MANTE-LATTO, 2005).	14
2.5	Concentração de minerais dentre os sólidos solúveis não-açúcares no caldo misto (CHEN, 1993).	15
3.1	Teor de sacarose e fibra da cana-de-açúcar (MACEDO et al., 2008).	50
3.2	Teores médios de fibra e de sacarose (pol) na cana-de-açúcar considerados por diferentes autores.	51
3.3	Composição do bagaço da cana-de-açúcar e de suas frações (CGEE, 2009). .	51
3.4	Valores para composição do bagaço (% em massa) - coletânea de dados disponíveis na literatura (MACHADO, 2009).	52
3.5	Resultados médios obtidos na análise composicional do bagaço por diversos autores (CTC, 2010).	52

3.6	Valores para composição do bagaço (% em massa) (GOUVEIA et al., 2009), (ROCHA; SILVA, 2006 apud GOUVEIA et al., 2009).	52
3.7	Composição química do bagaço não peneirado e peneirado (RABELO, 2007).	53
3.8	Resultados obtidos para análises químicas do bagaço (% em massa, base seca).	53
3.9	Composição do bagaço da cana-de-açúcar (base seca) - padronização do valor médio para 50 amostras (ROCHA et al., 2010).	53
3.10	Composição (% em massa) da cana-de-açúcar considerada na simulação.	54
3.11	Componentes utilizados na simulação do processo integrado de 1ª e 2ª geração.	59
3.12	Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema água - sacarose (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006).	61
3.13	Parâmetros utilizados e capacidade calorífica estimados utilizando as equações 3.9 e 3.10 e obtidos no Aspen.	63
3.14	Vazão e composição da cana-de-açúcar adotada na simulação.	65
3.15	Principais parâmetros adotados na simulação da unidade de preparo e extração.	66
3.16	Principais parâmetros adotados na simulação das unidades de tratamento e concentração do caldo (MANTELATTO, 2010).	69
3.17	Formação de subprodutos da fermentação alcoólica - relação mássica com a produção de etanol (MANTELATTO, 2010).	70
3.18	Parâmetros do processo de destilação.	72
3.19	Parâmetros do sistema de cogeração (ENSINAS, 2008; SEABRA, 2008).	75
3.20	Parâmetros do sistema de cogeração para produção de vapor a 90 bar (adaptado de (ENSINAS, 2008; SEABRA, 2008; DIAS et al., 2009)).	78

3.21	Parâmetros do sistema de produção de água gelada por absorção com brometo de lítio	83
3.22	Principais parâmetros empregados na simulação do processo de fermentação a baixa temperatura.	85
3.23	Parâmetros dos processos de produção de etanol de 2ª geração simulados.	89
3.24	Principais parâmetros adotados para elaboração do fluxo de caixa.	91
A.1	Vazão das principais correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.	246
A.2	Principais características das correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.	246
A.3	Vazão das principais correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.	246
A.4	Principais características das correntes da unidade de tratamento do caldo.	247
A.5	Vazão das principais correntes da unidade 2G.	247
A.6	Principais características das correntes da etapa de fermentação.	247
A.7	Vazão e teor de sólidos solúveis (brix) das principais correntes da unidade de concentração do caldo.	248
A.8	Vazão das principais correntes da etapa de fermentação.	248
A.9	Principais características das correntes da etapa de fermentação.	248
A.10	Vazão e teor de etanol das principais correntes das unidades de destilação e desidratação.	249
A.11	Vazão das principais correntes da etapa de fermentação.	249

A.12 Dados de investimento para a destilaria autônoma de 1ª geração (DEDINI, 2009).	250
A.13 Dados de investimento para a unidade de produção de etanol de segunda geração anexa à destilaria (CGEE, 2009).	252
A.14 Investimento dividido por setor para a destilaria “básica” e para o cenário selecionado do processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração.	253

Lista de Figuras

2.1	Partes da planta da cana-de-açúcar (adaptado de Hassuani et al. (2005)). .	7
2.2	Esquema do processo de recepção, limpeza, preparo da cana e extração do caldo usando moendas com sistema de embebição composta (IGLESIAS, 2009).	12
2.3	Esquema do processo fermentativo extrativo a vácuo (adaptado de Maugeri e Atala (2006)).	26
2.4	Esquema simplificado da configuração das colunas empregadas no processo de destilação alcoólica.	27
2.5	Sistema de cogeração baseado no ciclo Rankine empregado no processamento da cana-de-açúcar (adaptado de Dias et al. (2011)), turbinas de contra-pressão.	38
2.6	Sistema de cogeração baseado no ciclo Rankine empregado no processamento da cana-de-açúcar (adaptado de Dias et al. (2011)), turbinas de condensação.	38
3.1	Esquema da simulação do calorímetro para determinação do PCS da celulose.	55
3.2	Elevação do ponto de bolha de soluções aquosas de sacarose - comparação entre dados da literatura (HUGOT, 1986) e estimados usando parâmetros do banco de dados simulador ou da literatura (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006).	61

3.3	Fluxograma geral da simulação da destilaria autônoma padrão no Aspen Plus.	64
3.4	Fluxograma das operações de limpeza da cana, moendas, peneiras de caldo misto e tratamento de água de lavagem.	65
3.5	Fluxograma das operações do bloco <i>ETANOL</i>	67
3.6	Fluxograma das operações do bloco <i>TRAT-ET</i>	67
3.7	Fluxograma das operações do bloco <i>CONC</i>	68
3.8	Fluxograma das operações do bloco <i>CENTRIF</i>	71
3.9	Fluxograma das operações do bloco <i>DESTILAC</i>	72
3.10	Fluxograma das operações do bloco <i>COGER</i>	73
3.11	Fluxograma do processo de cogeração para produção de vapor a 90 bar, com queima de todo o bagaço e palha.	77
3.12	Fluxograma do processo de cogeração para produção de vapor a 90 bar, com produção de material lignocelulósico excedente.	78
3.13	Produção de bagaço excedente em função da eficiência da caldeira.	79
3.14	Fluxograma do processo de concentração do caldo em evaporadores múltiplo efeito.	80
3.15	Fluxograma do processo de destilação múltiplo efeito.	82
3.16	Fluxograma do processo de produção de água gelada por absorção com brometo de lítio.	83
3.17	Fluxograma do processo de fermentação a baixa temperatura.	85
3.18	Fluxograma do processo de fermentação extrativa a vácuo.	86
3.19	Fluxograma do processo integrado de produção de etanol de 1 ^a e 2 ^a geração.	87

3.20 Fluxograma do processo de produção de etanol de 2ª geração - tecnologia atual.	88
3.21 Fluxograma do processo de produção de etanol de 2ª geração - tecnologia futura.	89

Nomenclatura

Siglas e definições

<i>1G</i>	<i>Etanol de primeira geração</i>
<i>2G</i>	<i>Etanol de segunda geração</i>
<i>AEAC</i>	<i>Álcool etílico anidro carburante</i>
<i>AEHC</i>	<i>Álcool etílico hidratado carburante</i>
<i>APCD</i>	<i>Aquecimento por contato direto</i>
<i>ART</i>	<i>Açúcares redutores totais</i>
<i>ARRT</i>	<i>Açúcares redutores residuais totais</i>
<i>Brix</i>	<i>Teor de sólidos solúveis</i>
<i>EME</i>	<i>Evaporador múltiplo efeito</i>
<i>°GL</i>	<i>Teor alcoólico em volume a 15 °C</i>
<i>MEG</i>	<i>Monoetilenoglicol</i>
<i>NRTL</i>	<i>Non-random two liquid, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade</i>
<i>PCI</i>	<i>Poder calorífico inferior</i>
<i>PCS</i>	<i>Poder calorífico superior</i>
<i>pol</i>	<i>Fração de sacarose aparente, medida utilizando-se um polarímetro</i>
<i>TC</i>	<i>Toneladas de cana</i>
<i>UNIQUAC</i>	<i>Universal QuasiChemical, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade</i>

Capítulo 1

Introdução

Um aumento significativo na demanda por bioetanol é previsto nos próximos anos (HEINIMÖ; JUNGINGER, 2009), devido a um conjunto de fatores: as mudanças climáticas, que levam à busca por fontes de energia com menor emissão de gases causadores do efeito estufa, tais como os biocombustíveis (KUMAR et al., 2010); as flutuações no preço do petróleo, que motivaram a busca por combustíveis alternativos, sendo que o bioetanol de 2ª geração (produzido a partir de materiais lignocelulósicos) recebeu grande atenção, devido aos baixos custos da matéria prima e à possibilidade do uso do bioetanol em mistura com a gasolina (JIMÉNEZ-GONZÁLEZ; WOODLEY, 2010); o aumento na demanda por bioetanol para utilização em motores *flex* (SOCCOL et al., 2010), que compõem a maior parte da frota de veículos leves no Brasil (LEITE et al., 2009); a busca pela independência energética, tendo em vista a instável situação política dos maiores produtores de petróleo no mundo, e a prevista exaustão dos recursos de origem fóssil (NIGAM; SINGH, 2011). Além disso, tem se buscado a utilização de etanol como matéria prima na indústria química, para produção de diferentes materiais de origem renovável visando a substituição de recursos fósseis na rota petroquímica (BREHMER et al., 2009).

O processo convencional de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar (1ª geração) comumente empregado na indústria é composto pelas seguintes etapas: recepção,

limpeza e preparo da cana-de-açúcar; extração dos açúcares; tratamento e concentração do caldo; fermentação, destilação e desidratação. Energia elétrica e térmica necessária para suprir o processo é produzida na própria usina, utilizando o bagaço, um subproduto do processo gerado nas moendas, como combustível em sistemas de cogeração.

Além de servir como combustível, o bagaço também pode ser transformado em etanol (2ª geração) por meio de processos de hidrólise, no qual a celulose e potencialmente a hemicelulose do bagaço são convertidas a açúcares fermentescíveis que podem ser fermentados a etanol. Como o combustível utilizado para produção de energia é também consumido como matéria prima, torna-se necessário reduzir o consumo de energia do processo de produção de etanol de 1ª geração, de forma a produzir maiores excedentes de bagaço.

Assim, neste trabalho busca-se a representação de processos de produção de etanol de 1ª e 2ª geração de forma a apontar os principais gargalos e pontos que devem ser estudados para viabilizar a produção de etanol de 2ª geração no Brasil. Para atingir os objetivos desta tese, diferentes ferramentas são empregadas: dois simuladores computacionais, SuperPro Designer e Aspen Plus, e planilhas eletrônicas.

1.1 Objetivos

Os objetivos gerais deste projeto de doutorado são:

- Desenvolvimento da simulação do processo convencional de produção de etanol de primeira geração e eletricidade, a partir da cana-de-açúcar;
- Estudo de melhorias no processo convencional de produção de etanol de primeira geração, visando a produção de maiores excedentes de energia elétrica e/ou de bagaço;
- Desenvolvimento de simulações do processo de produção de etanol de segunda geração utilizando bagaço e palha da cana-de-açúcar como matéria prima;
- Estudo do processo integrado de produção de etanol de 1ª e 2ª geração;

- Estudo de melhorias no processo de produção de etanol de 2ª geração.

1.2 Organização da tese

No Capítulo 2 é apresentada a descrição de processos de produção de etanol de 1ª e 2ª geração, sendo apresentados dados obtidos na indústria e na literatura.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada na simulação dos processos de produção de etanol de 1ª e 2ª geração. É apresentado em detalhe o procedimento utilizado para realizar as simulações usando o software Aspen Plus, além de algumas considerações sobre o software SuperPro Designer.

No Capítulo 4 são apresentados trabalhos desenvolvidos utilizando-se o simulador SuperPro Designer. Estes trabalhos tratam da produção de etanol e eletricidade em destilarias autônomas, integradas ou não à produção de etanol de 2ª geração.

Melhorias no processo convencional de produção de etanol de 1ª geração, visando a maximização da produção de eletricidade ou de material lignocelulósico excedente, são apresentadas no Capítulo 5, sendo analisado também o aumento na produção de etanol quando é integrada ao processo otimizado uma planta de produção de etanol de 2ª geração.

Um estudo de diferentes configurações do processo de fermentação alcoólica, comparando fermentação convencional (batelada alimentada com reciclo de células), fermentação a baixa temperatura utilizando água gelada produzida em sistema de absorção com brometo de lítio e fermentação extrativa a vácuo é apresentado no Capítulo 6.

A comparação entre o processo independente de produção de etanol de 2ª geração e processos integrados com a planta de 1ª geração, para diferentes níveis tecnológicos na hidrólise, é apresentada no Capítulo 7.

Diferentes condições dos processos de pré-tratamento e hidrólise do material lignocelulósico são analisadas em um processo integrado de produção de etanol de 1ª e 2ª geração

no Capítulo 8, sendo apontadas as condições nas quais a produção de etanol é maximizada.

Análise técnico-econômica do processo integrado de produção de etanol de 1^a e 2^a geração considerando-se diferentes configurações de processo, tais como vários pré-tratamentos, condições de hidrólise, uso das pentoses e diferentes sistemas de cogeração, são apresentadas no Capítulo 9.

As conclusões e sugestões de trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 10.

1.3 Contribuições da tese

Dentre as contribuições desta tese, destacam-se:

- Desenvolvimento da simulação do processo de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade, a partir da cana-de-açúcar;
- Avaliação do impacto de melhorias no processo convencional de produção de etanol e da inserção do processo de produção de etanol de segunda geração na planta otimizada;
- Avaliação do impacto da inserção de processos alternativos de fermentação no processo completo de produção de etanol em uma destilaria autônoma;
- Avaliação dos impactos do uso de diferentes sistemas de cogeração no processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração, mostrando que pequenos ganhos na produção de etanol podem ser obtidos quando caldeiras de baixa pressão (22 bar) são empregadas, porém com diminuição na produção de energia elétrica;
- Avaliação da produção simultânea de etanol de segunda geração e eletricidade em destilarias de cana-de-açúcar, mostrando que a produção de eletricidade aumenta a rentabilidade do processo;

- Comparação entre o processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração, e o processo independente de segunda geração, a partir da cana-de-açúcar, mostrando que o processo integrado apresenta vantagens sobre o independente;
- Análise técnico-econômica de diferentes configurações do processo de produção de etanol de primeira e segunda geração, indicando as melhores condições para inserção da produção de etanol de segunda geração em destilarias de cana-de-açúcar no Brasil.

Capítulo 2

Revisão da literatura

2.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar pertence ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas. A planta da cana-de-açúcar, representada na Figura 2.1, pode ser dividida nas seguintes partes: pontas, folhas (verdes e secas), colmos (que armazenam a maior parte da sacarose) e sistema radicular.

Os colmos da cana são utilizados como matéria prima para produção de açúcar e etanol, pois são ricos em sacarose. O bagaço da cana-de-açúcar é constituído por uma fração dos colmos e é obtido como subproduto do processamento da cana. As pontas, folhas verdes e secas compõem a palha da cana-de-açúcar, majoritariamente queimada ou deixada no campo (DIAS, 2008; PIPPO et al., 2011a), mas que vem sendo cada vez mais utilizada na indústria como combustível em caldeiras.

A composição da cana-de-açúcar varia em função da variedade de cana, do solo, do clima, da disponibilidade de água e da época na safra, dentre outros aspectos. A cana-de-açúcar é essencialmente uma mistura de caldo (solução aquosa de açúcares e outras substâncias orgânicas e inorgânicas) e fibra (material insolúvel). A composição básica da

cana-de-açúcar é apresentada na Tabela 2.1.

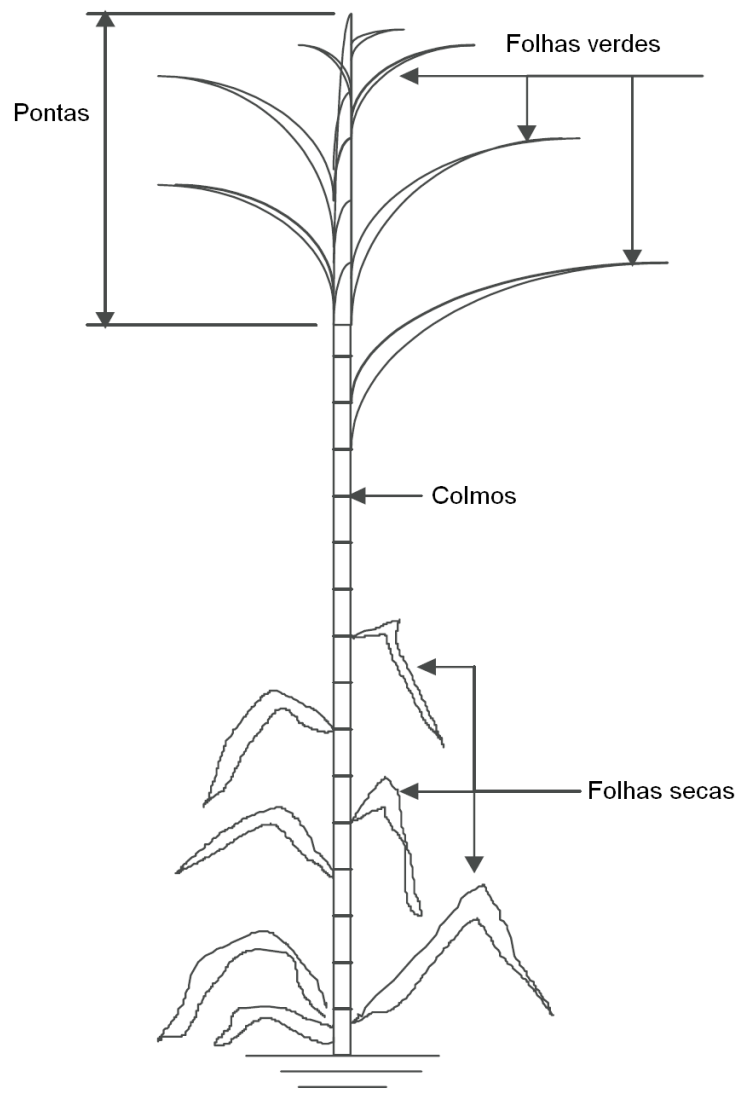


Figura 2.1: Partes da planta da cana-de-açúcar (adaptado de Hassuani et al. (2005)).

A quantidade de sólidos solúveis é geralmente expressa em Brix, que representa a concentração mássica (%) de sólidos solúveis totais aparentes. A quantidade de sacarose disponível na cana-de-açúcar é muitas vezes medida utilizando-se um polarímetro, e a sacarose medida desta forma é chamada de pol. Um exemplo do teor de açúcares e fibras presente na cana, obtido na safra 2006/2007 da Usina da Pedra, é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.1: Composição básica da cana-de-açúcar (COPERSUCAR, 1987).

Componente	Teor (% em massa)
Sólidos Totais	24 a 27
Sólidos Solúveis	10 a 16
Fibras (base seca)	11 a 16
Água	73 a 76

Tabela 2.2: Fração média de sacarose (pol), fibra e açúcares redutores na cana-de-açúcar (safra 2006/2007 da Usina da Pedra).

Componente	Teor (% em massa)
Pol	14,02
Fibra	13,21
Açúcares redutores	0,62

Os açúcares redutores são compostos principalmente por glicose e frutose, e as fibras representam a maior parte do bagaço e da palha. O bagaço da cana-de-açúcar possui cerca de 40 a 50% de celulose (polímero cristalino de glicose) e de 25 a 35% hemicelulose (polímero amorfo contendo geralmente xilose, arabinose, galactose, glicose e manose); o restante é composto majoritariamente por lignina, mas também por traços de minerais, ceras e outros compostos (SUN et al., 2004). Maiores informações sobre a composição do bagaço e da palha são apresentadas na seção 3.3.1.

2.1.1 Colheita da cana-de-açúcar

Tendo em vista a produção de etanol de segunda geração ou bioeletricidade, deve-se priorizar a colheita mecanizada da cana crua, isto é, sem a queima da palha no canavial; assim, parte da palha produzida no campo pode ser transportada até a usina e utilizada como insumo ou combustível. Tecnologias visando o aumento da eficiência do transporte de palha do campo para a usina estão sendo estudadas (PIPPO et al., 2011b; HASSUANI et al., 2005).

2.2 Produção de etanol de 1^a geração a partir da cana-de-açúcar

As seguintes operações são comumente empregadas na indústria para produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar (etanol de 1^a geração): recepção, limpeza e preparo da cana-de-açúcar; extração dos açúcares; tratamento e concentração do caldo; fermentação; destilação e desidratação; produção de energia elétrica e térmica. A seguir a descrição destas etapas, bem como alguns dados necessários para a representação do processo por meio de simulação computacional, são apresentados.

2.2.1 Recepção e limpeza da cana-de-açúcar

O teor de terra (impurezas minerais) arrastada com a cana-de-açúcar varia entre 0,3 e 1,6% (COPERSUCAR, 1984); na safra 2006/2007 da Usina da Pedra verificou-se o valor médio de 0,6%. Usualmente a cana descarregada nas mesas ou esteiras de alimentação da unidade de extração do caldo passa por um sistema de limpeza que utiliza água em circuito fechado, o que promove a remoção de certa quantidade de terra da cana, e após decantação dos sólidos essa água é utilizada novamente na limpeza. A principal desvantagem da utilização de água na limpeza da cana é a ocorrência de perdas consideráveis de açúcares, e o fato de que não deve ser empregada na lavagem da cana colhida mecanicamente (tanto cana verde ou queimada).

Um estudo detalhado do processo de lavagem da cana-de-açúcar com água foi conduzido por Birkett e Stein (apud REIN, 2007), que verificaram grandes perdas de açúcar (média de 3,2 kg/TC para cana picada, com redução de 25% para cana inteira). Além de diminuir as perdas de açúcar, a eliminação da lavagem com água fornece uma série de vantagens (MONGE; SCHUDMAK, 2002 apud REIN, 2007), tais como redução da quantidade de cal necessária na etapa de clarificação e controle do pH do caldo, aumento na pureza do caldo, aumento na eficiência de extração e aumento na recuperação de açúcares; no entanto, a

quantidade de cinzas no bagaço aumenta, com conseqüente diminuição na eficiência da caldeira e desgaste do equipamento, além de ocorrer maior arraste de sólidos no caldo.

O uso de água de lavagem no Brasil varia entre 1,4 a 8,26 m³/TC, nas usinas conveniadas ao Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) (ELIA NETO, 2008), sendo observado o valor médio de 2,2 m³/TC (ELIA NETO, 2009); a eficiência de remoção de terra é da ordem de 90% (BNDES; CGEE, 2008), e cerca de 7,5 t/100 TC de água de lavagem são perdidos na cana-de-açúcar (BIRKETT; STEIN, 2008 apud REIN, 2007).

O tratamento da água de lavagem de cana consiste na adição de polímero floculante e cal, na proporção aproximada de 2 ppm e 100 g/m³, respectivamente. A eficiência de remoção de partículas sólidas da água é de 99%, e a perda de água no lodo é da ordem de 2,5% (MANTELATTO, 2010).

Para contornar alguns destes problemas, o uso de um sistema de limpeza a seco da cana-de-açúcar vem sendo estudado. Um exemplo seria a utilização de um sistema de limpeza a seco que consiste de ventiladores, que promovem a separação de partículas vegetais (palhiço), e um sistema de ação mecânica, que promove a separação de partículas minerais por meio de separadores ou mesas com fundo perfurado nos quais a cana é revolvida. Eficiência de remoção de terra da ordem de 70% pode ser obtida em um sistema como esse. As perdas de açúcares, neste caso, seriam correspondentes a perdas de pedaços de cana na esteira, e são da ordem de 0,5%.

2.2.2 Preparo da cana e extração dos açúcares

Previamente à alimentação no sistema de extração dos açúcares, as células da cana precisam ser rompidas, de modo a aumentar a recuperação dos açúcares na etapa de extração. O preparo da cana-de-açúcar é realizado por meio de niveladores, picadores e desfibradores: a cana limpa passa por uma série de niveladores (facas giratórias), picadores (facas oscilantes) e desfibradores (martelos giratórios) que têm como objetivo a diminuição do tamanho da partícula e a uniformização do material a ser alimentado na etapa de extração

dos açúcares. Nestes equipamentos, a cana-de-açúcar é esmagada e picada, o que aumenta a eficiência de extração na etapa posterior do processo. A porcentagem de células abertas da cana-de-açúcar é chamada de índice de preparo, e deve ser igual ou superior a 82% no caso da utilização de moendas e superior a 92% no caso de difusores (LEAL, 2005).

A extração dos açúcares é feita principalmente utilizando-se moendas, mas os difusores também podem ser utilizados. A performance dos dois sistemas é semelhante, mas os difusores apresentam algumas vantagens em relação às moendas. A seguir informações sobre estes dois sistemas são detalhadas.

2.2.2.1 Moendas

As moendas são empregadas na maior parte (98%) das usinas brasileiras (LEAL, 2005). Usualmente são utilizados entre 4 e 6 ternos de moendas em uma unidade de extração, e é utilizada água de embebição para aumentar a extração dos açúcares. A taxa de água de embebição empregada é da ordem de 280 kg água/TC (de acordo com dados da safra 2006/2007 da Usina da Pedra). O sistema de embebição normalmente empregado é o composto, no qual água de embebição é alimentada antes do último terno de moendas; o caldo obtido neste terno é utilizado como embebição do penúltimo e assim sucessivamente até o segundo terno. No primeiro terno não há embebição, e o caldo obtido no primeiro e segundo ternos é enviado para as peneiras com o objetivo de remover as fibras arrastadas; o teor de bagacilho no caldo varia entre 0,1% e 1% (COPERSUCAR, 1989). As fibras retiradas nas peneiras são alimentadas novamente nas moendas, logo após o primeiro terno. No último terno é obtido o bagaço da cana-de-açúcar, que contém cerca de 50% de umidade. O caldo misto é obtido nas peneiras e armazenado, antes de ser enviado a um tanque pulmão. A extração dos açúcares nas moendas é da ordem de 96% (WALTER et al., 2008), mas pode atingir valores de até 98 % (LEAL, 2005). Um esquema do processo é apresentado na Figura 2.2.

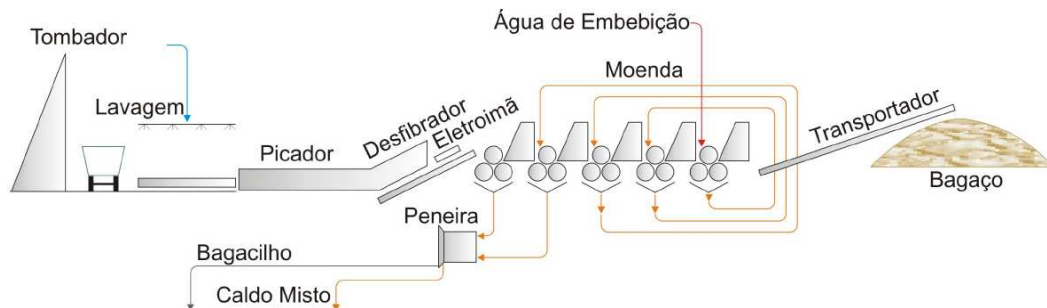


Figura 2.2: Esquema do processo de recepção, limpeza, preparo da cana e extração do caldo usando moendas com sistema de embebição composta (IGLESIAS, 2009).

A água utilizada para embebição é normalmente proveniente dos condensados dos evaporadores empregados na concentração do caldo, e está disponível a uma temperatura da ordem de 50°C. Os acionamentos das moendas, picadores, niveladores e desfibradores são usualmente feitos por acionamento direto: a pressão usual do vapor de alimentação das turbinas de acionamento é de 22 bar, e a temperatura de 300°C (é utilizado vapor superaquecido); a pressão do vapor de escape é igual a 2,5 bar, e este é utilizado para suprir necessidades térmicas do processo. O consumo de energia mecânica para acionamento é de cerca de 16 kWh/TC (ENSINAS, 2008). A eletrificação dos acionamentos promove uma redução no consumo de energia primária, já que este tipo de acionamento permite um uso mais eficiente do vapor de alta pressão (LEAL, 2005).

2.2.2.2 Difusores

O difusor é outro equipamento que pode ser utilizado para extrair os açúcares presentes na cana. No difusor, caldo é retirado da cana em contracorrente com água (70 a 80°C), que é bombeada utilizando-se bombas centrífugas. O bagaço obtido ao final do difusor possui umidade relativamente elevada, da ordem de 80%, e deve passar por um ou dois ternos de moenda para retirada da água e açúcares carregados (LEAL, 2005).

No difusor, o leito de cana com uma espessura de 1 a 1,5 m, é levado ao longo do comprimento do difusor sobre uma placa perfurada; o conteúdo do caldo dentro do difusor

deve ser suficiente para que o nível do líquido seja igual ao nível da cana, mantendo o leito saturado com líquido e evitando misturas indesejáveis e a formação de bolsões de ar, que prejudicariam o contato entre as duas fases (LEAL, 2005).

O caldo é separado das fibras por meio de processos de difusão e lixiviação. Neste processo é necessário que a cana apresente elevados índices de preparo, e portanto o preparo da cana precisa ser mais rigoroso. O uso de difusores permite a obtenção de eficiências de extração superiores a 98% e um caldo mais limpo, quando comparado ao caldo produzido nas moendas. Além disso, o difusor trabalha com vapor de baixa pressão (REIN, 2007). No entanto, o bagaço produzido nos difusores contém maior teor de cinzas do que aquele produzido nas moendas, o que exige alterações no projeto das caldeiras ou maior manutenção (LEAL, 2005). Além disso, ocorre maior formação de cor do caldo produzido nos difusores, o que é uma desvantagem quando o objetivo do processo é a produção de açúcar branco (REIN, 2007). Como vantagens do difusor em relação às moendas podem ser citados também menor consumo de potência (REIN, 2007), menores índices de infecção, menor desgaste, menores quantidades de sólidos no caldo e nível de extração igual ou superior àquele das moendas (MODESTO et al., 2006).

Apesar das vantagens do difusor em relação às moendas, as últimas são utilizadas na maioria das usinas brasileiras, devido principalmente ao conservadorismo do setor e à possibilidade de investimento gradual contando com a aquisição inicial de apenas 4 ternos de moendas. No caso do difusor o investimento inicial consiste na compra de todo o equipamento (difusor e pelo menos um terno de moenda).

2.2.3 Tratamento do caldo

O caldo obtido nas moendas ou difusores deve passar por uma etapa de tratamento que visa remover as impurezas que podem prejudicar o processo fermentativo, preservando os açúcares redutores e a sacarose.

O caldo misto é uma solução aquosa de açúcares (sacarose e açúcares redutores), mine-

rais e impurezas orgânicas e inorgânicas. Na Tabela 2.3 é apresentada a faixa de composição típica dos caldos da cana-de-açúcar.

Tabela 2.3: Composição média dos caldos de cana-de-açúcar (COPERSUCAR, 1987).

Componente	Teor (% em massa)
Água	75 a 88
Sacarose	10 a 21
Açúcares redutores	0,3 a 2,5
Não-açúcares orgânicos	0,5 a 1,5
Não-açúcares inorgânicos	0,2 a 0,7
Sólidos totais (brix)	12 a 23

Os sólidos totais (brix) presentes no caldo são detalhados na Tabela 2.4, que apresenta o teor de açúcares, ácidos, proteínas e outros componentes e na Tabela 2.5, onde o teor de minerais dentre os sólidos solúveis não-açúcares é apresentado.

Tabela 2.4: Teor médio de sólidos solúveis nos caldos de cana-de-açúcar (MANTELATTO, 2005).

Componente	Teor (% em massa)
Açúcares	75 a 93
- Sacarose	70 a 91
- Glicose	2 a 4
- Frutose	2 a 4
Sais	3 a 5
Ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
Ácidos orgânicos	1 a 3
- Ácidos carboxílicos	1,1 a 3,0
- Aminoácidos	0,5 a 2,5
Proteínas	0,5 a 0,6
Amido	0,001 a 0,05
Gomas	0,3 a 0,15
Ceras e graxas	0,05 a 0,15
Corantes e outros	3 a 5

A primeira etapa do tratamento do caldo consiste de um tratamento físico que visa a remoção de fibras arrastadas no caldo durante a etapa de extração dos açúcares. Esta etapa é realizada na indústria empregando-se principalmente peneiras rotativas, que se baseiam na separação de sólidos insolúveis, determinada pela abertura da tela utilizada na

peneira, seguida de peneiras estáticas autolimpantes (DSM).

Tabela 2.5: Concentração de minerais dentre os sólidos solúveis não-açúcares no caldo misto (CHEN, 1993).

Mineral	Teor dentre os sólidos solúveis não açúcar (% em massa)
Potássio (K_2O)	0,4 - 2
Sódio (Na_2O)	0,3 - 0,10
Sulfato (SO_3)	0,11 - 0,52
Cloreto (Cl)	0,1 - 0,29
Cálcio (CaO)	0,17 - 0,32
Magnésio (MgO)	0,2 - 0,33
Sílica (SiO_2)	0,06 - 0,71
Fosfato (P_2O_4)	0,01 - 0,4
Ferro (Fe_2O_3)	0,06 - 0,14
Cinzas (sulfato)	3,6 - 4,4
Cinzas	3,4 - 4,4
Porcentagem dos sólidos totais	8,41 - 13,61

Outro equipamento que pode melhorar a qualidade do caldo por meio da remoção das partículas insolúveis é o hidrociclone, no qual as partículas mais pesadas (terra e areia) são removidas por meio do princípio de separação centrífuga.

O caldo obtido ao fim das peneiras é encaminhado ao tratamento químico, no qual são removidas do caldo outras impurezas, na forma de compostos solúveis ou insolúveis, partículas coloidais e suspensões; ocorre também a neutralização do caldo, para evitar a inversão e decomposição da sacarose. Dias (2008) apresenta os aspectos mais importantes do tratamento do caldo em maiores detalhes.

Em muitas usinas brasileiras o tratamento de caldo para produção de etanol é feito de forma menos rigorosa do que aquele para produção de açúcar. Durante a safra de 2006/2007, a Usina da Pedra realizou um pré-tratamento consistindo das seguintes etapas: peneiramento do caldo, pré-aquecimento do caldo por meio de contato direto (APCD) até cerca de 70°C, aquecimento em trocadores de calor até cerca de 110°C, remoção de gases por meio do tanque flash, adição de polímero floculante, decantação, peneiramento, concentração em evaporador simples efeito, mistura com melão e água. Em 1990, o

IPT recomendou que o tratamento de caldo para produção de etanol fosse composto por peneiramento, calagem, aquecimento, decantação e concentração (esta última operação, no caso de destilarias autônomas; no caso de destilarias anexas é possível obter a concentração de açúcares adequada no mosto por meio de mistura entre caldo e melão) (CAMARGO, 1990). Estas operações são descritas a seguir.

2.2.3.1 Aquecimento do caldo

O aquecimento do caldo é feito com o objetivo de evitar perdas de açúcares durante o tratamento, já que baixas temperaturas favorecem a proliferação de microorganismos; assim, o aquecimento visa a destruição de bactérias, a degradação de amidos e proteínas, além de facilitar a remoção de gases na etapa de degasagem e catalisar a reação entre hidróxido de cálcio e ácido fosfórico (MANTELATTO, 2009). O caldo é aquecido até temperaturas entre 103 e 105°C (COPERSUCAR, 1989), realizando-se ou não a calagem a temperaturas intermediárias.

Uma opção de processo consiste na realização de duas etapas de aquecimento do caldo: na primeira, o caldo é aquecido até 70°C e recebe adição de leite de cal; posteriormente, é aquecido até 105°C. Caso o aquecimento seja feito a temperaturas inferiores, podem ocorrer problemas na clarificação como formação deficiente de flocos, coagulação e eliminação incompleta de gases. No caso de temperaturas elevadas podem ocorrer destruição e perdas de açúcares, além de haver consumo excessivo e desnecessário de vapor de aquecimento. O primeiro aquecimento pode ser feito por meio de trocadores de calor por contato direto, onde o caldo misto a 30°C é misturado ao vapor obtido por meio do flasheamento do caldo clarificado em multijatos (PIZAIA et al., 1986); alternativamente, o aquecimento pode ser feito utilizando-se trocadores de calor regenerativos, no qual o caldo quente obtido após os evaporadores troca calor com o caldo misto. O segundo aquecimento (até 105°C) deve ser feito utilizando-se vapor de escape das turbinas ou vapor vegetal (purgas do primeiro estágio do evaporador múltiplo efeito).

A utilização do APCD, apesar de diluir o caldo que posteriormente será concentrado, apresenta uma série de vantagens em relação ao trocador de calor por contato indireto operando com vapor de escape das turbinas, tais como: menores problemas de limpeza e menores custos de investimento, em comparação com trocadores de tubos e de placas; a possibilidade de uso de vapores menos nobres; menor probabilidade que ocorra bloqueio do trocador, já que este lida com sólidos; menor espaço necessário para construção do equipamento, que também não precisa ser limpo freqüentemente já que não ocorrem incrustações (REIN, 2007). A principal desvantagem do trocador por contato direto nesse caso é a necessidade de remoção da água adicionada nos estágios posteriores de concentração do caldo, o que eleva o consumo de vapor nestas etapas, e o resfriamento do caldo clarificado antes do etapa de concentração, já que a temperatura do caldo concentrado em evaporadores múltiplo efeito é muito baixa (da ordem de 60°C) para que seja feito o aproveitamento de seus vapores em um flash.

2.2.3.2 Adição de cal

A adição de cal elimina a maior parte dos ácidos orgânicos, já que os sais formados com estes ácidos são insolúveis (p. ex. oxalato de cálcio, tartarato de cálcio, etc); a matéria protéica (albumina) é coagulada, e parte da pectina e agentes que conferem cor ao caldo são destruídos ou se tornam insolúveis. No entanto, a pureza do caldo calado é aproximadamente igual àquela do caldo antes do tratamento. A purificação ocorre na etapa de decantação, com a retirada do material precipitado (HUGOT, 1986). Para um melhor desempenho do processo de calagem, este deve ser realizado a quente: o caldo é aquecido a uma temperatura intermediária (70°C), sendo realizada a adição de cal seguida de um aquecimento final até a temperatura de alimentação no flash (103 a 105°C). É importante ressaltar que o pH do caldo caleado utilizado para produção de etanol deve ser um pouco menor do que aquele utilizado na fabricação de açúcar (7 a 7,2), pois a cal pode promover uma impermeabilização na parede celular, prejudicando a fermentação e também induzindo a floculação e favorecendo a formação de incrustações nas colunas de

destilação (COPERSUCAR, 1987).

2.2.3.3 Degasagem (flash)

Gases incondensáveis que prejudicam a etapa de decantação são removidos do caldo utilizando um tanque flash, o que faz com que o caldo atinja uma temperatura de cerca de 98°C. Esta etapa promove a redução de bolhas de ar, que de outra forma permaneceriam aderidas aos flocos, dificultando a remoção de impurezas na etapa de clarificação (COPERSUCAR, 1989). Assim, o caldo quente (103 a 105°C) é enviado a um balão de flash que opera a pressão atmosférica para uma completa eliminação do ar.

2.2.3.4 Decantação e filtração do lodo

O caldo obtido no flash recebe polímero floculante, geralmente um copolímero de acrilamida de alto peso molecular (COPERSUCAR, 1987), que tem como objetivo a promoção da formação de partículas maiores e mais densas na etapa de decantação. Durante as reações de calagem e como consequência da adição do polímero floculante, ocorre floculação das impurezas do caldo, que tendem a se depositar no decantador. A eficiência do decantador depende principalmente do pH do caldo após a calagem, temperatura do caldo, vazão uniforme do caldo, remoção de gases incondensáveis no flash, quantidade de fosfato no caldo, adição de polímero floculante e da própria qualidade da cana (COPERSUCAR, 1989).

O decantador trabalha com temperaturas de cerca de 98°C; temperaturas menores na alimentação do decantador levam a menores velocidades de decantação das partículas em suspensão e coagulação incompleta. A queda de temperatura no decantador deve ser pequena, pois temperaturas muito baixas levam a perdas de açúcares devido à ação de microorganismos, e o tempo de decantação não deve ser muito longo: a faixa recomendada é de 2,5 a 3,5 h (COPERSUCAR, 1989). Estas impurezas são removidas no lodo, enquanto o caldo clarificado é obtido no topo. A quantidade de lodo produzida no decantador

representa entre 15 e 20% do caldo que entra no decantador, e a concentração de sólidos no lodo varia entre 8 e 12 % (COPERSUCAR, 2008; MANTELATTO, 2010).

O lodo obtido no decantador é filtrado normalmente em filtros rotativos a vácuo para recuperação do açúcar arrastado, em uma operação que emprega água de lavagem da torta e adição de bagacilho para aumentar a eficiência da recuperação dos açúcares. O filtrado é reciclado ao processo, sendo misturado ao caldo antes da adição de leite de cal. Entre 30 e 40 kg de torta são produzidos para cada tonelada de cana moída (CORTEZ et al., 1992); a água de lavagem do filtro deve ter vazão equivalente à 150% da quantidade de torta produzida (COPERSUCAR, 1989), e sua temperatura deve ser da ordem de 80°C de forma a facilitar a filtração, promovendo a redução da viscosidade da mistura (CAMARGO, 1990). Bagacilho é utilizado no filtro na razão entre 0,5 e 0,7 t/100 TC (MANTELATTO, 2009) de forma a melhorar a retenção de flocos no filtro. A torta deve conter teor de água entre 75 e 80% (COPERSUCAR, 1989).

2.2.3.5 Concentração do caldo

O caldo é concentrado em evaporadores, com o objetivo de obter a concentração de açúcares adequada para o processo fermentativo. Diferentes arranjos de evaporadores podem ser empregados, em simples ou múltiplo efeito, sendo os de simples efeito mais comuns na indústria brasileira. Evaporadores múltiplo efeito com quatro ou cinco estágios operando de forma co-corrente também são encontrados; nesses equipamentos o caldo, que apresenta inicialmente concentração de 14 - 16 °Brix, é concentrado a 55 - 65 °Brix nos evaporadores.

2.2.3.6 Correção do teor de fosfatos

A adição de ácido fosfórico é comumente empregada para melhorar o tratamento do caldo. O ácido fosfórico é adicionado com o objetivo de aumentar o teor de fosfatos do caldo, já que na etapa posterior de calagem o sal fosfato de cálcio é produzido e precipitado, aumentando a eficiência da remoção de impurezas na etapa de decantação. Teor mínimo

de fosfato no caldo de 250 ppm é recomendado para que seja obtida uma boa clarificação (CAMARGO, 1990).

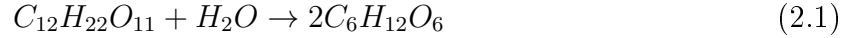
2.2.4 Fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica é o processo mais empregado para produção de etanol. A fermentação alcoólica pode ser definida como a ação de leveduras sobre açúcares fermentáveis contidos em uma solução ou suspensão; é um processo biológico no qual a energia formada por reações de oxidação pode ser utilizada para o crescimento, e a oxidação parcial anaeróbia da d-glicose produz etanol e dióxido de carbono, além de liberar calor. Dessa forma, a levedura realiza a fermentação do açúcar com o objetivo de obter a energia necessária para sua sobrevivência, sendo o etanol apenas o subproduto do processo.

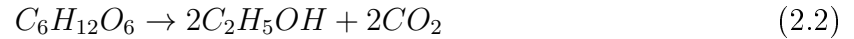
Dentre as matérias açucaradas, costuma-se distinguir entre as fermentescíveis (monossacarídeos) e as não-diretamente fermentescíveis (dissacarídeos). Os dissacarídeos são fermentados após uma reação de hidrólise, na qual são formados monossacarídeos. No caso de materiais amiláceos, tais como o milho, é necessário realizar a sacarificação química ou enzimática do material previamente à fermentação. No caso da utilização de materiais lignocelulósicos, como o bagaço da cana-de-açúcar, é necessário realizar pré-tratamento do material e hidrólise da celulose para obtenção de monossacarídeos.

O processo fermentativo global é resultado de uma série de reações parciais sucessivas, com formação de vários compostos intermediários em reações que ocorrem em alta velocidade. Estas reações são catalisadas por um microorganismo, sendo o mais comum a levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

As reações realizadas pelos microrganismos vivos são, na sua grande maioria, catalisadas por enzimas sintetizadas por estes microrganismos, o que torna a velocidade das reações compatíveis com as exigências metabólicas. As leveduras produzem as invertases, que catalisam a hidrólise da sacarose formando os monômeros glicose e frutose (PÚGLIA, 2006), representada pela equação 2.1:



As hexoses (glicose e frutose) geradas são convertidas a etanol e dióxido de carbono:



A equação 2.2 foi descrita primeiramente por Gay-Lussac em 1810 (GLAZER; NIKAIDO, 2007). A partir desta equação é possível calcular o rendimento estequiométrico da produção de etanol (eq. 2.3):

$$\eta = \frac{92 \text{ g etanol}}{180 \text{ g glicose}} = 0,511 \text{ g etanol/g glicose} \quad (2.3)$$

No entanto, como o etanol é um subproduto do crescimento da levedura, uma parte do substrato é utilizada para produzir mais células. Além de etanol e dióxido de carbono, a fermentação de um mol de glicose produz 2 mols de ATP, que são utilizados para manutenção das funções celulares e produção de novas células; outros subprodutos são formados em reações adicionais, sendo os principais o glicerol, álcoois superiores (álcoois amílicos, butanol), ácidos orgânicos (acético, succínico e láctico), etc. (BASSO, 2006).

Dentre os subprodutos gerados na fermentação alcoólica, o glicerol é aquele formado em maior quantidade. A formação de glicerol na fermentação alcoólica está acoplada ao crescimento, à formação de ácidos e a situações de stress para a levedura, tais como stress osmótico causado por elevadas concentrações de açúcares ou sais no mosto, contaminação bacteriana, presença de sulfito no mosto e temperatura elevada (BASSO, 2006). Quando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* cresce em meio com elevadas concentrações de açúcares, a maior razão de produção de glicerol em relação a etanol ocorre no início da fermentação, quando a pressão osmótica e a taxa de fermentação são mais elevadas (GLAZER; NIKAIDO, 2007).

O óleo fúsel é uma mistura de álcoois superiores, principalmente álcoois amílicos e butílicos, que são produzidos a partir da degradação de aminoácidos, que por sua vez são oriundos de reações de quebra de proteínas presentes na matéria prima. O caldo da cana-de-açúcar possui baixos teores de proteínas, portanto a quantidade de óleo fúsel formada na fermentação é menor do que no caso de outras matérias primas, principalmente quando são utilizados grãos (GLAZER; NIKAIDO, 2007).

A produção de ácidos lácticos é favorecida quando o pH da fermentação atinge valores superiores a 5, o que favorece o crescimento de *Lactobacillus*. Estas bactérias fermentam a glicose, produzindo acetatos e lactatos, além de etanol. Para evitar a contaminação do reator, a fermentação deve ser conduzida a pH inferiores a 5 (GLAZER; NIKAIDO, 2007).

2.2.4.1 Efeitos inibitórios

O primeiro fator que foi reconhecido como causador de inibição da levedura foi o etanol. Os fatores que influenciam a sensibilidade do microrganismo ao etanol são a temperatura, a aeração e a composição do meio (ATALA, 2004).

As membranas citoplasmáticas de leveduras e bactérias consistem de uma bicamada lipídica com complexos protéicos, que servem de canais através dos quais ocorrem interações entre os meios interior e exterior à célula, ou que atuam como mecanismos reguladores dos gradientes iônicos existentes nestes meios. Assim, a membrana citoplasmática atua como uma barreira à difusão de prótons e outros íons e à passagem de pequenas moléculas da célula para o meio externo e vice-versa (GLAZER; NIKAIDO, 2007).

A membrana citoplasmática permite que moléculas de etanol passem através dela livremente, e conseqüentemente a concentração de etanol dentro das células está em equilíbrio com aquela do meio externo. Um aumento na concentração de etanol altera a estabilização da camada lipídica, perturbando interações lipídeo-lipídeo e lipídeo-proteína. Assim, a membrana não atua de forma eficiente e pode sofrer um colapso, permitindo que moléculas pequenas escapem da célula (GLAZER; NIKAIDO, 2007).

O etanol apresenta um efeito significativo sobre a velocidade de crescimento celular em concentrações acima de 15 g/L; a máxima concentração de etanol a partir da qual as células cessam o crescimento é da ordem de 100 g/L (LUONG, 1985), mas a temperatura da fermentação pode aumentar ou diminuir esse valor.

2.2.4.2 Processos industriais de fermentação alcoólica

Dois tipos de processos são mais freqüentemente empregados nas unidades industriais no Brasil para produção de etanol: Melle-Boinot (batelada alimentada com reciclo de células) e contínuo com reciclo de células. Uma descrição destes dois processos é apresentada a seguir.

Processo Melle-Boinot O processo batelada alimentada com reciclo de células (Melle-Boinot) é o processo mais comumente empregado nas usinas brasileiras, sendo utilizado em cerca de 85% das unidades industriais filiadas ao CTC (Centro de Tecnologia Canavieira). O emprego deste processo na indústria se generalizou a partir da década de 1960, e somente a partir da década de 1980 outros processos, como o contínuo, consolidaram-se como uma alternativa viável, já que grandes investimentos eram necessários para promover pequenos ganhos de produtividade no processo batelada alimentada.

Neste processo, uma suspensão de leveduras chamada de “pé-de-cuba”, que contém cerca de 30% de células em volume, é alimentada a uma dorna de fermentação até completar cerca de um quarto de seu volume. A fonte de açúcares (mosto, composto por caldo de cana-de-açúcar puro ou em mistura com o melaço) é alimentada em seguida; o tempo total de enchimento de uma dorna é de cerca de 5h, dependendo do tamanho da dorna, e o tempo total de fermentação varia entre 8 e 13h, dependendo das condições do processo. Durante o enchimento da dorna, a velocidade da fermentação é maior, e conseqüentemente a liberação de energia, já que a reação de conversão de açúcares a etanol é exotérmica. O resfriamento da dorna é usualmente feito por meio de serpentinas ou trocadores de calor

a placas, até temperaturas de cerca de 30 a 35°C. Nestas temperaturas, o vinho obtido ao fim da fermentação contém teor de etanol entre 8 e 12°GL (teor de etanol em volume).

Industrialmente se determina o fim da fermentação alcoólica como o tempo no qual a concentração de açúcares na dorna, medida em termos de °Brix (teor de sólidos solúveis), não varia após o intervalo de uma hora. Após o fim da fermentação, as dornas são esvaziadas e o vinho levedurado, que contém cerca de 10% (massa) de levedo, é neutralizado por meio da adição de soda, sendo em seguida encaminhado às centrífugas, onde ocorre a separação do fermento. Este fermento é recuperado e encaminhado à unidade de tratamento de fermento. O vinho de levedurado obtido nas centrífugas é encaminhado para a unidade de destilação, onde é realizada a purificação do produto.

Processo contínuo com reciclo de células Na fermentação contínua ocorre adição de meio de cultura e retirada de vinho de forma contínua e constante do reator, mantendo-se assim o volume reacional constante. Este é um processo que vem sendo cada vez mais utilizado na indústria brasileira. Maiores informações sobre a fermentação contínua estão apresentadas em Andrietta (1994), Dias (2008) e Gouvêia (2000).

2.2.4.3 Processos fermentativos com remoção contínua de etanol

Como o etanol produzido durante o processo fermentativo inibe a atividade metabólica da levedura, a utilização de técnicas de extração do etanol do meio fermentativo simultaneamente à sua produção melhora o desempenho do processo (ATALA, 2004). Diferentes processos lidando com a remoção do etanol durante a fermentação são encontrados na literatura; existem aqueles baseados na fermentação sob vácuo (CYSEWSI; WILKE, 1978; RAMALINGHAM; FINN, 1977), em técnicas de pervaporação (CHRISTEN et al., 1990), na integração de um sistema de extração líquido-líquido ao reator de fermentação (DAUGULIS et al., 1994) ou de um sistema de destilação flash ao processo (ISHIDA; SHIMIZU, 1996; MAIORELLA et al., 1984).

O processo fermentativo extrativo a vácuo apresenta a maior quantidade de aspectos positivos quando se considera a realidade brasileira (SILVA, 1997).

Processo fermentativo extrativo a vácuo No processo fermentativo extrativo um processo de fermentação contínua é acoplado a um sistema de extração a vácuo, o que faz com que o etanol seja retirado ao mesmo tempo em que é produzido, permitindo que sua concentração no reator permaneça em níveis baixos ao longo do processo fermentativo. Assim, a inibição da levedura pelo produto diminui, aumentando a produtividade do processo. O etanol é removido utilizando-se um evaporador flash a vácuo, e é possível operá-lo em uma temperatura que elimine o trocador de calor na dorna de fermentação, já que uma parte da fase líquida obtida no flash a baixa temperatura é reciclada ao reator. Desta forma, seria possível diminuir os custos fixos e de manutenção do processo (ATALA, 2004).

Uma das principais vantagens deste processo é a possibilidade do emprego de substrato com elevada concentração de açúcares, já que o principal produto inibidor (etanol) é removido continuamente e sua concentração permanece em baixos níveis dentro do reator. Dessa forma, a produção de vinhaça, que é o principal resíduo gerado na etapa da destilação, é muito menor do que aquela dos processos convencionais de fermentação, que utilizam baixas concentrações de substrato.

Utilizando melão como matéria prima, Atala (2004) obteve teor alcoólico no fermentador de 5 °GL, valor que é pouco inibitório para a levedura mesmo em face de maiores concentrações de substrato, e álcool evaporado (vinho) com cerca de 50 °GL. Assim, o vinho é alimentado na unidade de purificação do produto (colunas de destilação) com maior teor de etanol, o que leva à produção de menor quantidade de vinhaça e, conseqüentemente, menores perdas de etanol na vinhaça.

Um esquema representativo do processo de fermentação extrativa a vácuo é apresentado na Figura 2.3.

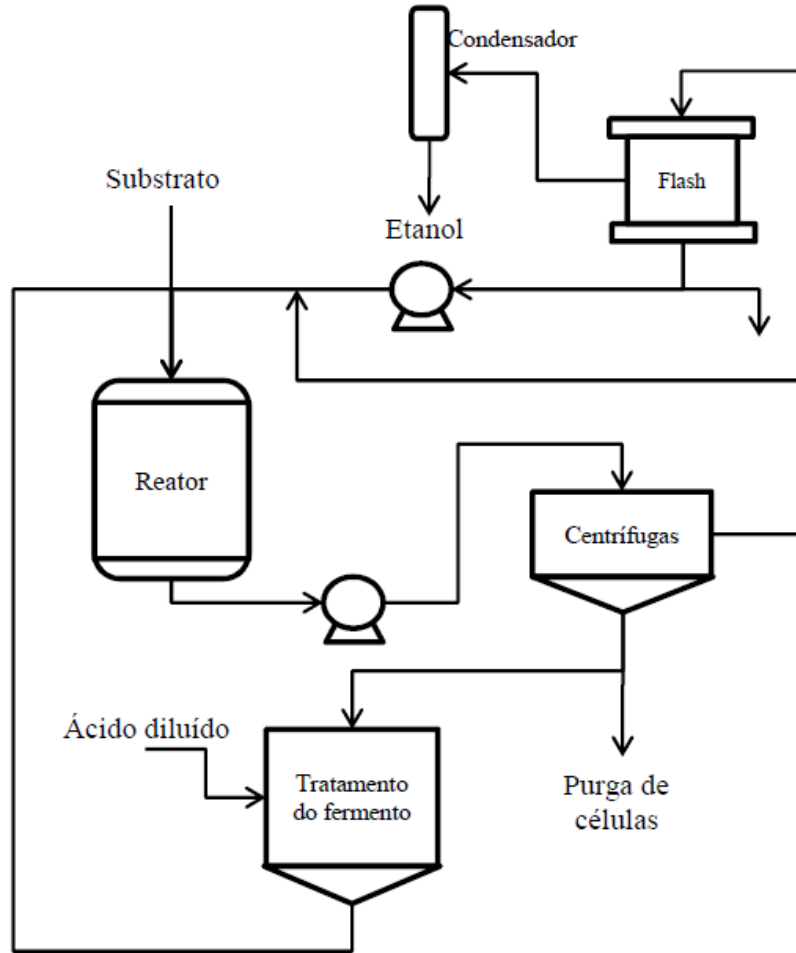


Figura 2.3: Esquema do processo fermentativo extrativo a vácuo (adaptado de Maugeri e Atala (2006)).

2.2.5 Destilação alcoólica

Na destilação é feita a purificação do vinho, que contém teor de etanol entre 7 e 10% em massa. Na configuração mais freqüente do processo de destilação alcoólica utilizado nas usinas brasileiras existem 5 colunas: A, A1, D, B e B1, conforme mostrado na Figura 2.4. A coluna A é conhecida como coluna de esgotamento do vinho, A1 de epuração do vinho e D de concentração de álcool de 2ª. O conjunto destas três colunas é chamado de coluna de destilação. A coluna B é a coluna de retificação, e a coluna B1, de esgotamento. Este segundo conjunto é chamado de conjunto de retificação, e nele obtém-se o AEHC,

com teor de etanol entre 92,6 e 93,8% em massa. Mais informações sobre o processo de destilação alcoólica podem ser encontradas em Dias (2008) e Junqueira (2010).

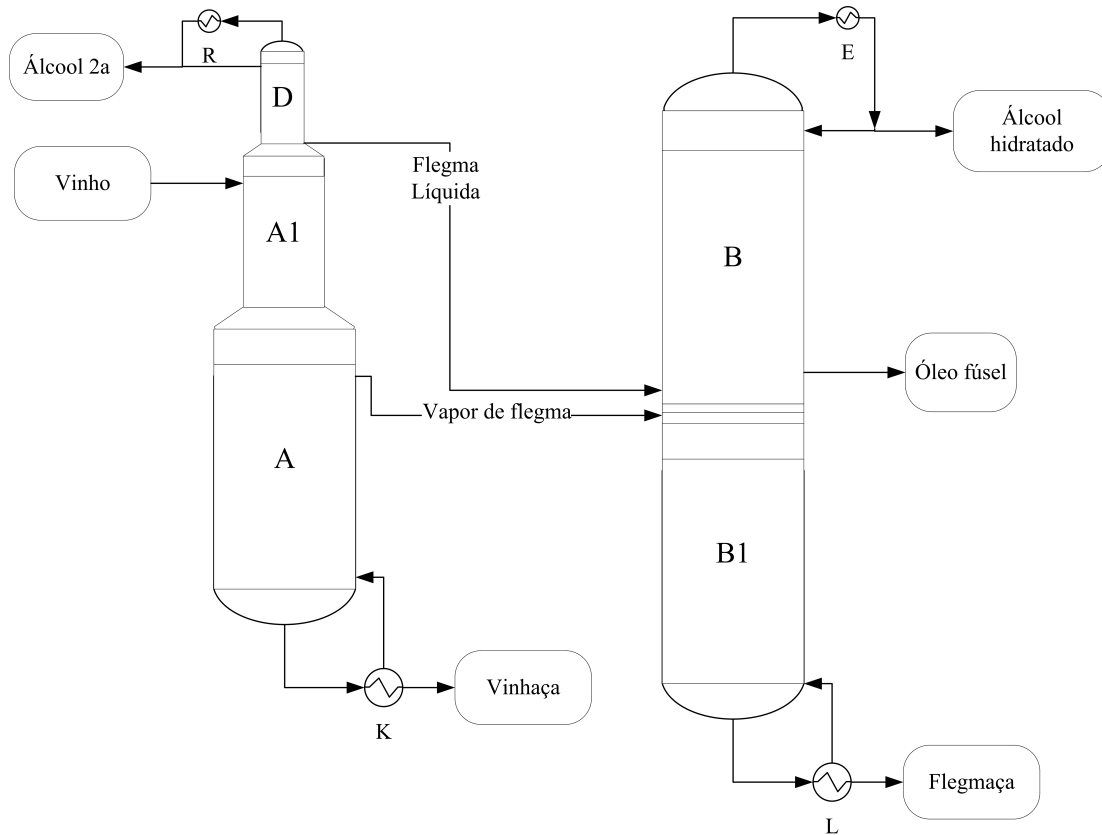


Figura 2.4: Esquema simplificado da configuração das colunas empregadas no processo de destilação alcoólica.

Podem ser destacados como opções de melhoria do processo de destilação empregado na indústria: otimização do número de pratos das colunas (MEIRELLES, 2006), utilização de vinhos de maiores teores alcoólicos (DIAS, 2008), estudos de internos de torres e de configurações duplo e múltiplo efeito, otimização da posição de alimentação e da razão de refluxo das colunas.

A utilização de colunas de destilação em diferentes níveis de pressão permite a redução do consumo de vapor nos refeedores, já que são obtidos diferentes níveis de temperatura nas colunas, o que permite a recuperação da carga térmica de vapores obtidos nos refeedores de colunas operando a menores pressões.

2.2.6 Desidratação

Para sua utilização como aditivo na gasolina, o AEHC produzido na destilação deve ser desidratado de modo a atingir teor alcoólico de, no mínimo, 99,3% em massa. Já que etanol e água formam um azeótropo com concentração de etanol igual a 95,6% (massa, correspondente a 89% mol), não é possível obter etanol anidro por meio de destilação convencional do AEHC. No Brasil os principais métodos de desidratação utilizados na indústria alcooleira são: destilação azeotrópica heterogênea com cicloexano, destilação azeotrópica homogênea com MEG e adsorção em peneiras moleculares. Informações sobre os principais métodos de desidratação de etanol encontrados na indústria ou com potencial de aplicação industrial são apresentadas por Dias (2008) e Junqueira (2010).

2.3 Produção de etanol de 2^a geração a partir do bagaço e da palha da cana-de-açúcar

Dentre as diferentes opções para otimização do processo de produção de bioetanol, destacam-se a proposição de diferentes configurações de processo e o aproveitamento da cana integral, principalmente do bagaço e da palha da cana-de-açúcar, para produção de bioetanol. No processo empregado atualmente, a maior parte destes dois importantes subprodutos são queimados, seja para facilitar a colheita, no caso da palha, seja para produção de energia térmica e elétrica em sistemas de cogeração, no caso do bagaço (ENSINAS et al., 2007). No entanto, estes materiais lignocelulósicos podem ser utilizados para produção de bioetanol por meio de processos de pré-tratamento e hidrólise, que permitem a obtenção de açúcares fermentescíveis a partir dos polímeros de carboidratos celulose e hemicelulose (RABELO, 2007), presentes na estrutura do bagaço e da palha. Na hidrólise da celulose se obtém glicose, que é facilmente fermentescível empregando-se microrganismos comumente empregados na indústria, enquanto que a hidrólise da hemicelulose gera pentoses, que ainda não possui tecnologia de fermentação a etanol em nível comercial.

O uso de materiais lignocelulósicos como matéria prima para produção de bioetanol tem sido investigado com grande interesse nos últimos anos, mas seu uso em processos de escala industrial ainda não se tornou viável (BALAT et al., 2008). Estudos considerando diferentes configurações e o consumo de energia do processo integrado de produção de etanol, utilizando tanto o caldo quanto o bagaço da cana-de-açúcar como matéria prima, ainda são necessários para promover a viabilização técnica e econômica da tecnologia de hidrólise. Além disso, é essencial otimizar o processo de produção de etanol de 1ª geração visando a obtenção de maiores frações de bagaço excedente, de forma a disponibilizar a maior quantidade possível deste produto para o processo de produção de etanol de 2ª geração. Neste cenário, a simulação de processos é uma importante ferramenta, pois permite o estudo relativamente rápido de diversos tipos de processos e o levantamento do respectivo consumo de energia. A simulação do processo pode fornecer bases para a definição da configuração a ser testada em escala piloto, além de ser utilizada para validar dados experimentais, obtidos em escala laboratorial ou piloto, que por sua vez podem ser utilizados na simulação do processo industrial.

O bagaço é um material muito promissor para a produção de bioetanol: ele está disponível na unidade industrial de produção de etanol de primeira geração (1G), já que é um subproduto do processamento da cana-de-açúcar, e melhores tecnologias de cogeração permitem a geração de maiores quantidades de bagaço excedente. Além disso, a produção de etanol a partir do bagaço (2G) pode compartilhar operações unitárias do processo de produção convencional de etanol da cana-de-açúcar, tais como fermentação e destilação, o que promove uma diminuição nos custos de equipamentos. O licor de açúcares obtido na hidrólise pode ser diluído no caldo da cana-de-açúcar, diminuindo desta forma o impacto de inibidores da fermentação eventualmente formados na etapa de pré-tratamento, tais como furfural e seus derivados.

A eliminação gradativa da queima da palha, que já vem sendo implantada no estado de São Paulo e deve ocorrer de forma semelhante em outros estados, aumenta a disponibilidade deste importante resíduo lignocelulósico. Uma fração da palha deve ser deixada no campo,

de forma a contribuir para o controle de doenças e evitar o crescimento de outras espécies, além de formar uma camada protetora do solo. Estima-se que cerca de 60% da palha deve ser deixada no campo (HASSUANI et al., 2005); a fração remanescente pode ser transportada para a usina e utilizada como matéria prima da produção de etanol e/ou eletricidade.

Para permitir o aproveitamento do material lignocelulósico como fonte de açúcares para produção de etanol, a resistência da parede celular da planta à deconstrução biológica ou enzimática (recalcitrância da biomassa) deve ser considerada. Esta resistência afeta o transporte de massa e a acessibilidade de catalisadores às estruturas da biomassa, o que prejudica a conversão do processo (HIMMEL et al., 2007). Desta forma, é necessário realizar um pré-tratamento do material previamente à sua sacarificação. Nas seções a seguir é feita uma revisão dos principais métodos de pré-tratamento disponíveis.

2.3.1 Pré-tratamento do material lignocelulósico

O objetivo do pré-tratamento do material lignocelulósico é remover ou modificar a estrutura da lignina e das hemiceluloses para facilitar a hidrólise da celulose, mantendo preservada sua estrutura. Os processos empregados podem ser físicos, químicos, biológicos ou combinados. Esta é uma etapa fundamental do processo de transformação do material em etanol, visto que pode consumir grande quantidade de energia e ocasionar perdas de celulose.

É desejável que uma etapa de deslignificação simultânea ou seqüencial ao pré-tratamento seja conduzida, de forma a aumentar os rendimentos da etapa posterior de hidrólise enzimática.

Um resumo de alguns processos de pré-tratamento é apresentado a seguir.

2.3.1.1 Explosão a vapor

No processo de pré-tratamento por explosão a vapor o material lignocelulósico é sujeito a tratamento a vapor a temperaturas na faixa de 180 a 200°C por alguns minutos, etapa posterior ou não à impregnação por catalisadores como ácido sulfúrico e dióxido de enxofre. Na ausência de catalisadores, ocorrem reações de autohidrólise, nas quais o ácido acético proveniente da biomassa age como catalisador das reações de hidrólise da hemicelulose por meio da diminuição do pH do meio (CARRASCO et al., 2010).

Diferentes trabalhos envolvendo o tratamento do bagaço da cana-de-açúcar por explosão a vapor podem ser encontrados na literatura (CARRASCO et al., 2010; KAAR et al., 1998; MARTÍN et al., 2002; SILVA, 1995).

2.3.1.2 Explosão com amônia

O processo AFEX (*Ammonia fiber expansion*) é um processo de pré-tratamento alcalino no qual amônia concentrada entra em contato com o material lignocelulósico sob temperaturas moderadas, aumentando a susceptibilidade da celulose à hidrólise enzimática (DALE et al., 2010) sem remover a lignina ou a hemicelulose do material (CHUNDAWAT et al., 2011). É um processo adequado para o pré-tratamento de gramíneas e resíduos agrícolas, mas não para madeira. Novas configurações estão sendo desenvolvidas para permitir o uso de elevado teor de sólidos no pré-tratamento e recuperação de grande parte da amônia, com baixos custos de operação (DALE, 2011).

2.3.1.3 Processo hidrotérmico

Neste processo o material lignocelulósico é submetido à ação de água quente líquida pressurizada sob elevadas temperaturas (entre 150 e 230°C) por curtos períodos, o que promove a remoção da maior parte da hemicelulose e de parte da lignina. Neste caso, o ácido acético formado a partir da biomassa atua como catalisador das reações de hidrólise,

promovendo a despolimerização da hemicelulose (SILVA et al., 2011). Assim, é possível obter uma fase líquida composta essencialmente de derivados da hemicelulose e uma polpa sólida composta por celulose e lignina (BOUSSARSAR et al., 2009). De forma a obter maiores rendimentos na etapa posterior de hidrólise enzimática da celulose, a remoção de lignina em uma etapa posterior de deslignificação deve ser conduzida (REZENDE, 2010).

A ausência de catalisadores ácidos previne a ocorrência de corrosão e a necessidade de etapas de neutralização e recuperação de catalisador, sendo uma vantagem do tratamento hidrotérmico em relação a outros processos de pré-tratamento (BOUSSARSAR et al., 2009; SILVA et al., 2011).

2.3.1.4 Processos oxidativos

Estes processos podem ser conduzidos de diferentes formas; a mistura de água e ar ou oxigênio, por exemplo, a elevada pressão e temperatura promove a mudança de fase da hemicelulose (da fase sólida para líquida), sem catalisar as moléculas liberadas de hemicelulose (CARDONA et al., 2010). O peróxido de hidrogênio alcalino, utilizado sob condição ambiente de pressão e temperatura, é um agente efetivo na deslignificação e solubilização da hemicelulose, aumentando a susceptibilidade do material lignocelulósico à hidrólise enzimática. Neste caso, o material lignocelulósico é submetido a soluções com baixa concentração de H_2O_2 (entre 1 e 10%), por períodos relativamente curtos (até 24h) e temperaturas amenas (20 a 60°C). O processo com peróxido de hidrogênio apresenta como vantagem menor consumo de enzimas na etapa posterior de hidrólise enzimática, em comparação a outros processos de pré-tratamento como o catalisado por cal (RABELO, 2010). Uma desvantagem dos processos oxidativos é a oxidação parcial da lignina, que promove uma redução no seu poder calorífico.

2.3.1.5 Pré-hidrólise com ácido diluído

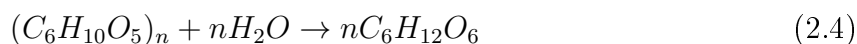
A pré-hidrólise é a hidrólise da fração hemicelulósica do material lignocelulósico a temperaturas moderadas (100 a 150°C) sob a presença de ácidos diluídos (sulfúrico, clorídrico, acético, fosfórico e nítrico, principalmente) por períodos que variam de alguns minutos a poucas horas. As baixas concentrações de ácido permitem que as frações lignina e celulose permaneçam inalteradas na fase sólida (CARDONA et al., 2010).

2.3.1.6 Deslignificação

A deslignificação do material é obtida usualmente por meio da ação de agentes alcalinos (deslignificação alcalina) (RUEDA, 2010), como hidróxido de cálcio e sódio, e de solventes orgânicos (deslignificação organosolv) (RABELO, 2010). Nestes processos são empregadas baixas relações sólido/líquido e as temperaturas são moderadas (da ordem de 100°C para deslignificação alcalina e 180°C para organosolv), por períodos da ordem de horas (RUEDA, 2010; MESA et al., 2010).

2.3.2 Hidrólise

O material lignocelulósico pré-tratado contém celulose mais acessível à ação de catalisadores de reações de hidrólise, usualmente ácidos ou enzimáticos, que permitem a produção de açúcares fermentescíveis. Na hidrólise a celulose é convertida a glicose, conforme indicado pela equação 2.4.



Três diferentes processos podem ser empregados para produzir tais açúcares a partir da biomassa: hidrólise com ácido concentrado ou diluído e hidrólise enzimática.

2.3.2.1 Hidrólise com ácido diluído

O processo de hidrólise com ácido diluído foi o primeiro processo implantado para converter celulose a etanol. A hidrólise da fração celulósica ocorre sob temperaturas relativamente elevadas (da ordem de 200°C) e baixas concentrações de ácido (0,4%), normalmente depois de uma etapa de pré-tratamento com ácido diluído (pré-hidrólise) com separação do licor hidrolisado de pentoses para evitar a decomposição dos açúcares gerados na pré-hidrólise a furfural (HAMELINCK et al., 2005). No entanto, as elevadas temperaturas empregadas na hidrólise da celulose levam a perdas consideráveis de açúcares e lignina, gerando compostos inibidores da fermentação como hidroximetilfurfural (RABELO, 2010).

Zhang et al. (2009) afirmam que o processo de hidrólise com ácido diluído é o mais próximo da escala comercial; além disso, o pré-tratamento com ácido diluído pode ser empregado como pré-tratamento de processos enzimáticos, e elevados rendimentos e concentrações de açúcares podem ser obtidos. Rendimentos de glicose da ordem de 50% são obtidos após cerca de 3 minutos de reação catalisada por ácido sulfúrico diluído (HAMELINCK et al., 2005).

2.3.2.2 Hidrólise com ácido concentrado

Neste processo elevados rendimentos (da ordem de 90% para glicose) podem ser obtidos, mas o uso de soluções aquosas de ácidos em elevada concentração requer o uso de equipamentos altamente resistentes à corrosão (RABELO, 2010). A reação é relativamente rápida (10 - 12 horas) e a degradação dos açúcares é baixa, mas o custo de recuperação dos ácidos é elevado (HAMELINCK et al., 2005).

2.3.2.3 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática tem apresentado melhores resultados do que a hidrólise com ácidos, já que não são gerados neste processo compostos inibidores da etapa posterior de

fermentação, apesar de o processo ser mais longo (CARDONA et al., 2010). As condições empregadas no processo são brandas (pH 4,8, 45 - 50°C) (RABELO, 2007); o tempo de reação, a quantidade de enzimas e a relação sólido-líquido dependem do substrato, do tipo de pré-tratamento e das características do complexo enzimático utilizado (RABELO, 2010).

Historicamente, o uso de enzimas na produção de etanol apresenta custo proibitivo, mas os custos de equipamentos e de utilidades é menor do que aqueles de processos ácidos (BALAT et al., 2008). As celulasas empregadas na hidrólise enzimática constituem uma mistura de grupos de enzimas como endoglucanases, exoglucanases e β -glicosidases que interagem com a estrutura cristalina da celulose, removendo a celobiose da cadeia e hidrolisando-a a glicose (KUMAR et al., 2010).

A área superficial e a cristalinidade são os fatores estruturais que mais influenciam a hidrólise enzimática; além destes, a inibição das enzimas pelo produto final e desativação devido à agitação mecânica reduz a taxa de reação e conseqüentemente, o rendimento da hidrólise (RABELO, 2010).

2.3.3 Fermentação

A fermentação do licor de glicose (C6) produzido na hidrólise enzimática da celulose a etanol é relativamente simples, contanto que não existam no meio grandes quantidades de substâncias inibitórias como furfural e hidroximetilfurfural. A inclusão da fermentação das pentoses (C5) geradas a partir da hemicelulose, no entanto, ainda não é possível utilizando os mesmos microrganismos empregados na fermentação da glicose, apesar dos grandes avanços no desenvolvimento de microrganismos modificados (SIMS et al., 2010). A fermentação dos hidrolisados da hemicelulose é vista como fundamental para o sucesso econômico da produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos (GÍRIO et al., 2010).

Como as pentoses representam uma elevada fração dos açúcares disponíveis, sua fer-

mentação a etanol representa um importante fator na viabilização do processo de produção de etanol de 2ª geração; a formação de etanol a partir da xilose é representada pela equação 2.5 (HAMELINCK et al., 2005):



Atualmente, maiores rendimentos em etanol podem ser obtidos considerando-se a fermentação de C5 e C6 em separado, do que a co-fermentação (fermentação simultânea de C5 e C6) (KAZI et al., 2010). A seleção e melhoria de leveduras que fermentam naturalmente as pentoses a etanol e o desenvolvimento de linhagens recombinantes de *Sacharomyces cerevisiae* têm sido foco de estudos nos últimos anos (RABELO, 2010). No entanto, acredita-se que a co-fermentação com a fração celulósica seja a configuração mais adequada (GÍRIO et al., 2010).

2.3.4 Processo consolidado

O processo consolidado (CBP, *consolidated bioprocessing*) é a configuração do processo de transformação do material lignocelulósico a etanol realizando todas as etapas (produção de enzimas - celulasas e hemicelulasas; hidrólise dos carboidratos presentes no material pré-tratado a açúcares; fermentação das hexoses - glicose, manose e galactose; fermentação das pentoses - xilose e arabinose) em uma única operação, utilizando para tanto microrganismos geneticamente modificados. Este processo apresenta potencial de redução de custos e aumento da eficiência, em comparação com processos envolvendo a produção isolada de enzimas celulolíticas (LYND et al., 2005). No contexto brasileiro, uma barreira ao uso deste processo seria a impossibilidade de compartilhar parte dos equipamentos (concentração e fermentação) com a infraestrutura existente no processo convencional de produção de etanol de 1ª geração, mas as vantagens em se utilizar o CBP para produção de etanol a partir do bagaço ainda devem ser estudadas.

2.4 Utilidades

As unidades produtoras de etanol a partir da cana-de-açúcar são auto-suficientes em sua produção de energia, pois utilizam o bagaço produzido nas moendas como combustível em sistemas de cogeração, gerando vapor para acionamentos diretos e aquecimento, além de energia elétrica em turbogeradores (PALACIO, 2010). No caso do uso de equipamentos de elevada eficiência, excedentes (de bagaço ou de eletricidade) podem ser produzidos. Além de vapor e eletricidade, pode ser produzida também água gelada para resfriamento.

2.4.1 Cogeração

Cogeração é um termo empregado para designar processos de produção conjunta de energia térmica e energia elétrica ou mecânica a partir de uma única fonte combustível, apresentando maior eficiência que aquela obtida em sistemas de geração exclusiva de vapor ou potência (WALTER, 1994).

Os sistemas de cogeração existentes hoje nas usinas de cana-de-açúcar são baseados em ciclos Rankine, e são ilustrados na Figura 2.5. O vapor gerado nas caldeiras é expandido em turbinas, gerando energia elétrica e produzindo vapor de escape para atender à demanda térmica do processo de produção de etanol.

No caso em que não ocorre aproveitamento do bagaço para produção de etanol (2G), todo o material lignocelulósico pode ser queimado, como mostrado na Figura 2.6, em que o excedente de vapor gerado é condensado usando-se turbinas de extração e condensação; no caso em que ocorre produção de etanol 2G, somente a quantidade de vapor necessária para atender à demanda térmica do processo é gerada, sendo utilizadas somente turbinas de contra-pressão (Figura 2.5), limitando a produção de vapor à demanda do processo (PALACIO, 2010).

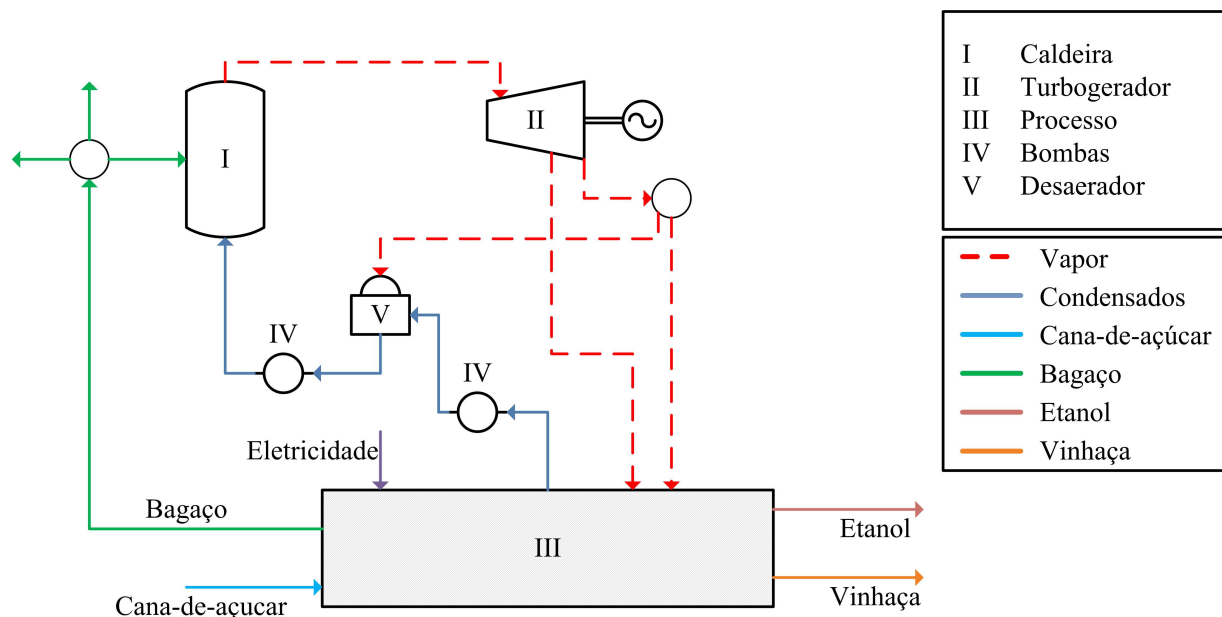


Figura 2.5: Sistema de cogeração baseado no ciclo Rankine empregado no processamento da cana-de-açúcar (adaptado de Dias et al. (2011)), turbinas de contra-pressão.

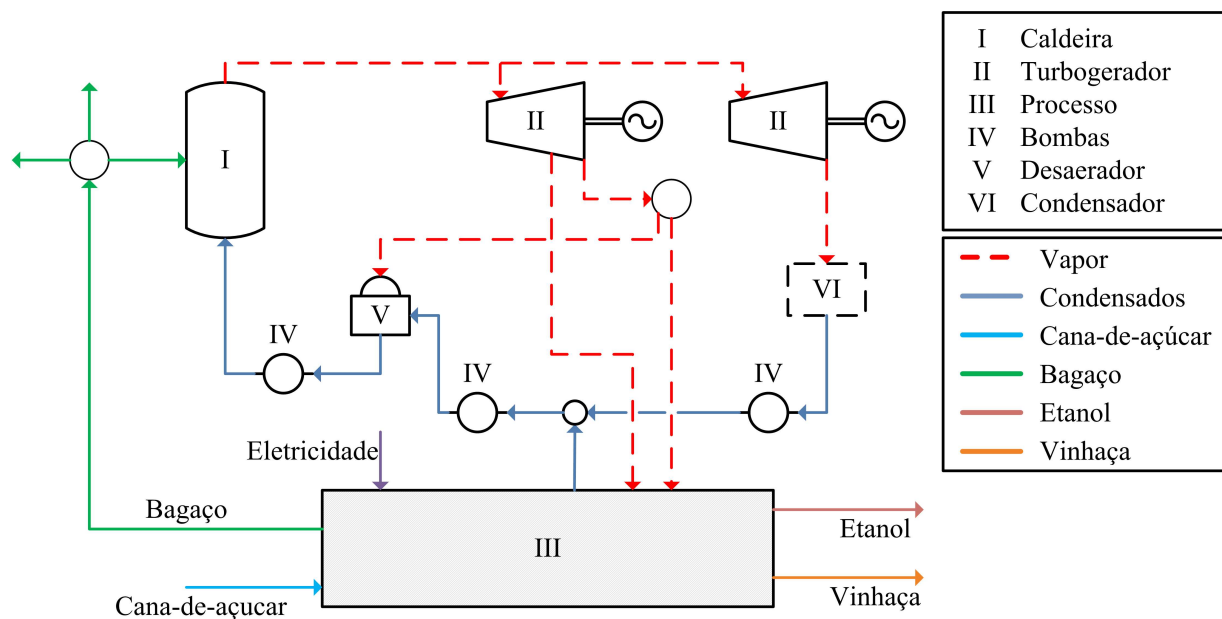


Figura 2.6: Sistema de cogeração baseado no ciclo Rankine empregado no processamento da cana-de-açúcar (adaptado de Dias et al. (2011)), turbinas de condensação.

Devido ao fato que materiais lignocelulósicos (bagaço e palha) são utilizados tanto como matéria prima para produção de etanol quanto como combustível para geração de energia,

a quantidade de material lignocelulósico disponível para ser utilizado como matéria prima em um processo de produção de etanol de 2ª geração, integrada ao processo de produção de etanol de 1ª geração, é proporcional ao consumo de energia do processo; este, por sua vez, também é afetado pela quantidade de material lignocelulósico hidrolisado já que resíduos deste processo (por exemplo, lignina e celulose não consumida) podem ser utilizados como combustível, além do fato que o etanol produzido a partir da celulose aumenta o consumo de vapor do processo.

Assim, a quantidade de material lignocelulósico disponível para ser utilizado na hidrólise é calculada iterativamente, considerando a demanda de energia do processo produtivo (1G e 2G) e da unidade de cogeração.

2.4.1.1 Eficiência da produção de energia

O aumento dos parâmetros de vapor utilizado em sistemas de cogeração leva ao aumento da eficiência do ciclo. A auto-suficiência em energia da planta é atingida com sistemas de cogeração baseados em caldeiras para produção de vapor a 21 kgf/cm² e 300°C (ARNAO, 2007); atualmente, caldeiras para produção de vapor a 120 kgf/cm² e 530°C estão disponíveis, permitindo a produção de grandes excedentes de energia elétrica (PALACIO, 2010). No entanto, como caldeiras e turbinas têm vida útil acima de 25 anos, muitas usinas ainda empregam caldeiras para produção de vapor de baixa pressão, sem produção de excedentes de energia elétrica. Na verdade, somente a partir de 1999, após a desregulamentação do setor elétrico, gerar excedentes de energia elétrica passou a ser uma meta no setor (SEABRA, 2008). A decisão entre investir ou não em sistemas de cogeração avançados para produção de excedentes de energia elétrica deve ser baseada nos preços da energia elétrica e no mercado existente na região onde se localiza a usina, dentre outros fatores.

Atualmente, as caldeiras fabricadas no Brasil apresentam eficiência entre 80 e 89% (base PCI). Caldeiras antigas, no entanto, ainda são amplamente encontradas nas usinas

brasileiras, e possuem eficiência mais baixa (entre 65 e 80%) (MANTELATTO, 2010).

2.4.2 Produção de água gelada

Algumas operações do processo de produção de etanol podem requerer água gelada como utilidade para manter a temperatura em níveis inferiores àqueles possíveis de serem obtidos utilizando-se água de resfriamento comum (produzida em torres de resfriamento). Uma das formas de se produzir água gelada é o processo de absorção com brometo de lítio, que vem sendo estudado em uma planta demonstração semi-industrial pela Dedini em uma usina do grupo Cosan (OLIVÉRIO et al., 2010) para produzir água gelada usada no resfriamento de dornas de fermentação.

Os sistemas de refrigeração por absorção utilizam uma fonte de calor para seu funcionamento, e apresentam consumo de energia mecânica menor que aqueles de sistemas de compressão de vapor, além de baixo consumo de energia elétrica. Um dos tipos mais comuns de sistema de absorção é o sistema de simples efeito, no qual calor ingressa no sistema no gerador, onde é alimentada a fonte de energia, e no evaporador, onde é retirado calor da corrente que se deseja resfriar. Outros componentes do sistema são o condensador e o absorvedor, onde o calor é removido do sistema (PALACIOS BERECHÉ, 2007).

O coeficiente de desempenho (COP) de sistemas de refrigeração por absorção é definido de acordo com a equação 2.6:

$$COP = \frac{\text{Fluxo de calor no evaporador}}{\text{Fluxo de calor no gerador}} \quad (2.6)$$

A água gelada pode ser empregada para resfriar dornas de fermentação ou condensadores das colunas de destilação múltiplo efeito, aumentando a eficiência do processo (DIAS, 2008).

Outros sistemas de produção de água gelada que podem ser considerados na indústria

sucroalcooleira podem ser baseados em ejetores ou tanques para acúmulo de água resfriada em torres de resfriamento eficientes (DIAS et al., 2007).

2.5 Simulação de biorrefinarias

Ferramentas de simulação computacionais têm sido cada vez mais utilizadas no desenvolvimento de biorrefinarias nos últimos anos, para representar a transformação da biomassa a biocombustíveis e outros produtos químicos. Nesta seção são apresentados alguns trabalhos relacionados ao assunto disponíveis na literatura.

2.5.1 Uso do simulador Aspen Plus

A produção de etanol foi estudada por meio de simulação usando Aspen Plus por vários autores (ADEN; FOUST, 2009; ALZATE; TORO, 2006; DUTTA et al., 2010; FOUST et al., 2009; KAZI et al., 2010; LEIBBRANDT et al., 2011; OJEDA et al., 2011b; PALACIOS BERECHÉ, 2011; PICCOLO; BEZZO, 2009; SASSNER et al., 2008; TAO; ADEN, 2009), cada um considerando situações específicas e com diferentes níveis de detalhamento. Alguns exemplos são mostrados a seguir.

Em 2006, Alzate e Toro (2006) analisaram diferentes configurações do processo de produção de etanol a partir de madeira do ponto de vista energético, empregando o simulador Aspen Plus e um software desenvolvido pelo próprio grupo para cálculo da desidratação do etanol. Foram comparadas 7 configurações, que combinaram pré-tratamento com ácido diluído, detoxificação, hidrólise enzimática e fermentação das pentoses e hexoses em operações separadas, SSF (hidrólise e fermentação simultâneas) ou SSCF (hidrólise e co-fermentação simultâneas), destilação azeotrópica ou pervaporação para desidratação do etanol, etc. As simulações permitiram a avaliação da produção de etanol e do consumo de energia em cada caso, mas a quantidade de eletricidade produzida foi calculada a partir de informações disponíveis na literatura. Os autores concluem que o procedimento adotado

(desenvolvimento de diferentes simulações, combinando várias opções tecnológicas para cada etapa do processo) foi eficiente na análise conduzida, permitindo o desenvolvimento de melhorias no processo global. Além disso, concluem também que o balanço de energia da produção de etanol lignocelulósico é mais favorável do que aquele oriundo de cana-de-açúcar ou milho, principalmente se são considerados processos integrados (SSF, reciclo de correntes de efluentes, cogeração).

A comparação entre custos de produção e demanda de energia da produção de etanol a partir de diferentes matérias primas foi conduzida por Sassner et al. (2008), também empregando o simulador Aspen Plus. O modelo é focado nas operações de pré-tratamento e SSF, e demonstra a importância que elevados rendimentos a etanol e baixa demanda de energia apresentam na análise econômica do processo.

Um modelo técnico-econômico da produção de bioetanol a partir de *corn stover* tem sido desenvolvido e aprimorado pelo NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) nos últimos anos, sendo publicados relatórios detalhados em 2011 e 2002 (ADEN et al., 2002; HUMBIRD et al., 2011). O modelo descreve a produção de etanol por meio de pré-tratamento da biomassa com ácido diluído, seguido por hidrólise enzimática da celulose e fermentação da xilose e das hexoses a etanol. Este modelo é baseado no simulador Aspen Plus, e faz uso de parâmetros determinados experimentalmente, tais como conversões dos reatores, ou fornecidos por fabricantes de equipamentos, como aqueles necessários para representar equipamentos de separação sólido-líquido. Parâmetros necessários para estimar o custo de aquisição de cada equipamento foram obtidos a partir de cotações com fornecedores de equipamentos e são apresentados nos relatórios. Os relatórios apresentam como principal resultado o preço mínimo de venda (MESP) do etanol lignocelulósico, considerando-se uma “n-ésima” planta de produção, que representa uma planta que sucede a instalação de “n” plantas bem sucedidas.

Outros trabalhos também desenvolvidos pelos pesquisadores do NREL estão disponíveis na literatura. Tao e Aden (2009) abordam a produção de biocombustíveis atualmente em escala comercial (etanol de milho e de cana-de-açúcar, biodiesel de soja), comparada à

produção de biocombustíveis que estão ainda por se tornar comerciais (etanol celulósico e biobutanol). No caso dos biocombustíveis comerciais, os autores mostram que uma parcela significativa do custo de produção deve-se à matéria prima, mas o investimento em equipamentos é muito maior no caso dos biocombustíveis que ainda não são produzidos em escala comercial. Foust et al. (2009) também fazem uma comparação entre diferentes processos de produção de etanol; o primeiro é baseado na rota bioquímica e utiliza *corn stover* como matéria prima, enquanto o segundo é baseado na rota termoquímica e utiliza lascas de madeira. Além de realizar análise técnico-econômica, baseada em simulações em Aspen Plus e análise de fluxos de caixa em planilhas eletrônicas, os autores também analisam as emissões de gases causadores do efeito estufa, dentre outros fatores. Os autores ressaltam a importância de se utilizar as mesmas bases (produto, dimensões da planta, considerações econômicas) quando são comparadas diferentes tecnologias, e mostram que dentro das considerações das análises, os dois processos estudados fornecem resultados similares.

2.5.2 Uso do simulador SuperPro Designer

Além do simulador Aspen Plus, também são encontrados na literatura trabalhos relacionados à simulação de biorrefinarias baseados no software SuperPro Designer. Klein-Marcuschamer et al. (2010) disponibilizaram na internet ¹ um modelo de avaliação técnico-econômica desenvolvido com o simulador SuperPro Designer. O modelo inclui todas as operações unitárias presentes no processo de conversão de *corn stover* a etanol, dados de custos e investimento em equipamentos. Neste trabalho, os autores estudaram diferentes cenários considerando alterações na qualidade da matéria prima, na atividade enzimática, na fermentação das pentoses e na tolerância das leveduras ao ácido acético e etanol. Utilizando o modelo, os autores estimaram o custo mínimo de produção de etanol (MESP), além da produção de etanol, investimento e custos operacionais em cada cenário. Além disso, o modelo permite a realização de análises de sensibilidade, visando direcionar a pesquisa

¹Disponível no site <http://econ.jbei.org>

relacionada à produção de biocombustíveis.

Um processo alternativo (moagem úmida enzimática) à produção convencional de etanol de milho (moagem úmida) foi estudado por meio de simulação usando SuperPro Designer por Ramírez et al. (2009). Neste trabalho os autores construíram um modelo técnico-econômico capaz de prever o impacto de modificações nos preços do milho e de enzimas nos custos operacionais do processo. O mesmo grupo desenvolveu também estudos relacionados ao processo convencional de moagem úmida do milho para produção de amido, utilizando o mesmo simulador (RAMÍREZ et al., 2008).

A produção de etanol e arabinosilano, dentre outros produtos, em uma biorrefinaria que utiliza trigo como matéria prima também foi estudada utilizando o simulador SuperPro Designer (MISAILIDIS et al., 2009). Neste trabalho são analisadas três configurações: o processo base de etanol a partir de trigo, e dois processos de co-produção de arabinosilano baseados em diferentes tecnologias. Os autores concluem que co-produtos, tais como o arabinosilano, são cruciais para a viabilidade econômica de biorrefinarias.

Outros trabalhos baseados em simulações usando SuperPro Designer estão disponíveis na literatura; grande parte é relacionada a processos biotecnológicos, como a produção de fármacos e biomateriais (BIWER; HEINZLE, 2004; LIMA et al., 2008) e tratamento de resíduos (KOTOUPAS et al., 2007; ACOSTA-ESQUIJAROSA et al., 2006).

2.5.3 Simulação de biorrefinarias baseadas em cana-de-açúcar

A maior parte dos trabalhos apresentados nas seções anteriores foi conduzida por pesquisadores estrangeiros e está relacionada principalmente à utilização do milho como matéria prima. Análises do uso da cana-de-açúcar como matéria prima em biorrefinarias também encontram-se disponíveis na literatura; alguns trabalhos relacionados à simulação do processamento da cana-de-açúcar são apresentados nessa seção.

Um estudo recente sobre a integração do processo de produção de etanol de segunda ge-

ração utilizando bagaço da cana-de-açúcar com a primeira geração foi realizado utilizando-se o simulador Aspen Plus (PALACIOS BERECHÉ, 2011), considerando redução do consumo de vapor do processo por meio de aplicação da metodologia Pinch-Point, com ênfase na modelagem do sistema de cogeração. O autor mostra que a minimização do consumo de utilidades quentes do processo leva a um aumento significativo da produção de etanol no processo integrado. Além disso, o autor também avaliou o uso de membranas para concentração do licor hidrolisado, que apresenta consumo de energia consideravelmente menor do que evaporadores, permitindo assim ganhos na produção de etanol.

Seabra et al. (2010) compararam o processamento das frações lignocelulósicas da cana-de-açúcar por meio das rotas bioquímica e termoquímica em plantas adjacentes a unidades de processamento de cana-de-açúcar no Brasil, do ponto de vista técnico-econômico. Os modelos empregados foram baseados em modelos desenvolvidos pelo NREL em Aspen Plus e em destilarias autônomas otimizadas (eficiente sistema de cogeração, com consumo de vapor reduzido e de capacidade de processamento elevada - 1000 TC/h). Foram comparadas plantas isoladas e *clusters* de destilarias, nos quais 2 ou 3 plantas fornecem material lignocelulósico para a produção de etanol de segunda geração em uma planta adjacente à destilaria. A produção de etanol pode aumentar significativamente quando além do bagaço for utilizada também a palha como matéria prima, tanto na rota bioquímica quanto termoquímica. Nas duas rotas a eletricidade é um co-produto importante, mas maiores excedentes foram obtidos quando a rota bioquímica foi considerada. Análise econômica foi conduzida para estimar o preço mínimo de venda do etanol, que foi semelhante para as duas rotas.

Considerando-se que atualmente a fração lignocelulósica da cana-de-açúcar é utilizada como combustível para produção de eletricidade, Seabra e Macedo (2011) compararam o uso da fração lignocelulósica excedente para geração de eletricidade ou de etanol de segunda geração em plantas adjacentes a unidades convencionais de produção de etanol de primeira geração, do ponto de vista técnico, econômico e ambiental. Os autores mostram que as análises são fortemente dependentes das considerações técnicas e da região na qual

a planta está inserida, e por isso avaliações específicas devem ser conduzidas para avaliar o uso do bagaço no Brasil. Os modelos foram baseados em simulações desenvolvidas em Aspen Plus e incluem também o uso de parte da palha produzida no campo. Para a rota bioquímica considerou-se o modelo utilizado por Seabra et al. (2010), baseado no modelo desenvolvido pelo NREL (ADEN et al., 2002). Os autores verificaram que dentro das considerações assumidas no estudo, a produção de etanol de segunda geração leva a conversão mais eficiente da energia e menores emissões de gases causadores do efeito estufa, quando comparada à produção de eletricidade, mas atualmente a produção de eletricidade é mais rentável.

Walter e Ensinas (2010) também analisaram a produção de eletricidade e biocombustíveis de segunda geração a partir de resíduos da cana-de-açúcar, mas o modelo computacional empregado foi desenvolvido pelos autores. As rotas termoquímica e bioquímica foram analisadas em plantas adjacentes a destilarias autônomas processando dois milhões de toneladas de cana por ano. Dentro das condições do estudo verificou-se que a rota termoquímica, baseada em gaseificação da biomassa e conversão de Fischer-Tropsch (produção de diesel e gasolina), é mais eficiente, do ponto de vista de conversão de energia, do que a opção bioquímica.

Melhorias no processamento da cana-de-açúcar para produção de açúcar, etanol e eletricidade foram propostas por Ensinas et al. (2009) e Serra et al. (2009) usando simulações e análises exergéticas, utilizando para tanto o software EES. O foco destes trabalhos foi apontar os pontos de maior potencial de melhoria, com aumento da eficiência energética do sistema. Os autores verificaram que a indústria brasileira de processamento de cana-de-açúcar apresenta um potencial significativo para redução do consumo de energia e recursos naturais. Outros trabalhos disponíveis na literatura mostram a produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar, mas não são relacionados à produção de etanol de primeira geração. Ojeda et al. (2011a), Ojeda et al. (2011b) comparam diferentes opções tecnológicas para a produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço excedente de uma planta de primeira geração, mas sem integração a essa planta. Modelos

baseados em Aspen Plus foram construídos para representar o pré-tratamento, hidrólise, fermentação e purificação. Softwares desenvolvidos pelos autores foram empregados para realização de análise exergética, e SimaPro para análise do ciclo de vida.

2.5.4 Simulação do processo integrado de produção de etanol de 1^a e 2^a geração

Além dos trabalhos relacionados à produção integrada de etanol de 1^a e 2^a geração citados anteriormente (PALACIOS BERECHÉ, 2011; WALTER; ENSINAS, 2010), outros trabalhos relacionados estão disponíveis na literatura usando outras matérias primas além da cana-de-açúcar. Čuček et al. (2011) realizaram a simulação de uma biorrefinaria baseada em milho usando o simulador MIPSYN (*Mixed-Integer Process SYNthesizer*) produzindo etanol a partir do grão e a partir da gaseificação do *corn stover*. Os autores realizaram estudos de integração mássica, energética e otimização do uso de água, além de análise econômica de duas alternativas de processo (gaseificação seguida de fermentação do gás de síntese ou síntese catalítica), verificando que os melhores resultados foram obtidos para o processo integrado com a rota catalítica.

Um estudo de viabilidade da integração do processo de produção de etanol a partir do amido de milho e de materiais lignocelulósicos também foi conduzido pelo NREL (WALLACE et al., 2005) considerando diferentes cenários. Os autores verificaram que o processo integrado apresenta benefícios econômicos intermediários entre a planta independente de produção de etanol lignocelulósico a partir do *corn stover* e a planta independente de produção de etanol a partir do amido do milho.

Capítulo 3

Metodologia de simulação

As simulações foram conduzidas utilizando-se diferentes simuladores comerciais: inicialmente foi utilizado o simulador SuperPro Designer, v. 7.5 (INTELLIGEN, INC., 2009); por último, foi utilizado o Aspen Plus v. 7.1 (ASPENTECH, 2010).

3.1 Simulação com SuperPro Designer

O simulador SuperPro Designer pode ser empregado em uma variedade de indústrias (química, farmacêutica, alimentos, tratamento de resíduos, etc). É um simulador de rápido aprendizado que realiza balanços de massa e energia de processo, além de dimensionamento de equipamentos e estimativas de investimentos, de forma rápida e prática, apresentando também capacidade de lidar com componentes sólidos e processos batelada. No entanto, na versão utilizada neste trabalho (7.5) não estavam disponíveis as ferramentas para representar operações unitárias como colunas de destilação complexas, turbinas, etc, exigindo o uso de planilhas eletrônicas para completar a simulação do processo de produção de etanol incluindo o sistema de cogeração. Estes e outros problemas, como a falta de modelos termodinâmicos, tornaram necessário o uso de simuladores mais complexos, como o Aspen Plus. No entanto, verificou-se que o simulador SuperPro Designer é adequado para fazer

estimativas iniciais de rendimento de processos e dimensionamento de equipamentos; além disso, apresenta geralmente rápida convergência, exigindo menor tempo do que simuladores como Aspen Plus.

No capítulo 4 são apresentados alguns trabalhos desenvolvidos com o simulador SuperPro Designer.

3.2 Simulação com Aspen Plus

O Aspen Plus é o simulador de processos mais utilizado no mundo, também em várias indústrias; apresenta um pacote de propriedades termodinâmicas e métodos de estimativas bem mais completo do que o software SuperPro Designer. Além disso, possui algumas operações unitárias que permitem representar o processo de forma mais realista, como colunas de destilação complexas, e modelos que predizem o comportamento termodinâmico de misturas de forma acurada. A execução de problemas de análise de sensibilidade e de otimização também é possível, facilitando a comparação de diferentes cenários. No entanto, o usuário precisa de um tempo maior de aprendizado em comparação com o SuperPro Designer, principalmente se forem utilizados outros programas da AspenTech em conjunto, como Aspen Economic Analyzer, que faz estimativas de dimensionamento e custos de equipamentos, e Aspen Energy Analyzer, que faz o projeto de rede de trocadores de calor para integração energética. Uma das principais desvantagens da versão 7.1 do Aspen Plus em relação ao SuperPro Designer é a falta de estimativa de dimensionamento de equipamentos na simulação, sendo necessário utilizar outro software para realizar tal atividade.

Levando-se em conta as vantagens do simulador Aspen Plus, este foi o simulador empregado na maior parte do trabalho. Nas próximas seções são apresentados detalhes sobre as simulações desenvolvidas com este software.

3.3 Inserção de componentes no simulador

Nenhum dos dois simuladores utilizados neste trabalho apresenta em sua base de dados os componentes do material lignocelulósico, além de outros componentes importantes para representar a biorrefinaria de cana-de-açúcar.

A inserção de componentes no simulador deve levar em conta a complexidade da matéria prima, a cana-de-açúcar, que apresenta composição variável, sendo afetada pelo clima, tipo de solo e época da safra, dentre outros fatores. Na seção 3.3.1 é apresentado o processo para definição da composição da matéria prima (cana-de-açúcar e suas frações lignocelulósicas) utilizada nas simulações.

3.3.1 Definição da composição da matéria prima

As características mais importantes da cana-de-açúcar para o processo de produção de etanol e eletricidade são o teor de açúcares e de fibras. Visto que a composição da cana-de-açúcar varia ao longo do tempo, das condições de clima e solo e da região, dentre outros fatores, diferentes valores são encontrados na literatura e na indústria para estas importantes variáveis. Seabra et al. (2010) afirmam que em uma tonelada de colmos de cana-de-açúcar estão presentes cerca de 150 kg de açúcares e 125 kg de fibras (base seca), além de 140 kg de folhas e pontas (palha) por tonelada de colmo. O teor de fibras nos colmos varia entre 11 e 16%, e o de sólidos solúveis totais, que incluem os açúcares e impurezas, varia entre 10 e 16% (MORANDIN et al., 2011). Na Tabela 3.1 são apresentados valores médios e projeções para teor de sacarose e de fibra na cana-de-açúcar no Brasil.

Tabela 3.1: Teor de sacarose e fibra da cana-de-açúcar (MACEDO et al., 2008).

Componente	Média em 2002	Média em 2005	Projeção para 2020
Sacarose (% da cana)	14,53	14,22	15,25
Fibra (% da cana)	13,46	12,73	13,73

Na Tabela 3.2 é apresentada uma compilação de dados de teor de sacarose e de fibra

nos colmos da cana-de-açúcar disponíveis na literatura.

Tabela 3.2: Teores médios de fibra e de sacarose (pol) na cana-de-açúcar considerados por diferentes autores.

Teor de fibra na cana (% massa)	Pol da cana (% massa)	Referência
14,0	14,0	Ensinas (2008)
13,0	14,5	Seabra (2008)
14,0	14,0	Ensinas et al. (2007)
13,5	15,0 ^a	Leal (2008)
12,9	14,0	Leal (2005)
12,7	14,2	Finguerut (2006)
12,0	13,3	Dias et al. (2009)

^aInclui também outros açúcares

Assim, teores de fibra entre 12 e 14%, e de sacarose entre 13 e 14,5% são freqüentemente adotados em estudos e trabalhos na área.

As fibras da cana são compostas por celulose, hemicelulose e lignina, além de outros compostos que compõem as cinzas. As fibras são os principais componentes do bagaço; valores para a composição do bagaço e de suas frações encontrados na literatura são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição do bagaço da cana-de-açúcar e de suas frações (CGEE, 2009).

Componente	Fração (% base seca)		
	Bagaço	Fibra	Medula
Celulose	46,6	47,7	41,2
Pentosanos	25,2	25,0	26,0
Lignina	20,7	19,5	21,7
Organosolúveis	2 - 3		
Aquosolúveis	2 - 3		
Cinzas	2 - 3		

Diferentes autores compilaram informações sobre a composição do bagaço encontrada na literatura, em termos do teor de celulose, hemicelulose e lignina; alguns valores estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores para composição do bagaço (% em massa) - coletânea de dados disponíveis na literatura (MACHADO, 2009).

Fração - % (base seca)		
Celulose	Hemicelulose	Lignina
37	ND	24,6
32 a 48	19 a 24	23 a 32
46,86	27,5	26,27
38,6	23	23
34,4	22,4	20,3
54,55	26,75	10,44
41 a 44	25 a 27	20 a 22
43,8	25,8	22,1
46,6	25,2	20,7

Resultados de análise composicional do bagaço estão também disponíveis, como mostrado nas Tabelas 3.5 e 3.6.

Tabela 3.5: Resultados médios obtidos na análise composicional do bagaço por diversos autores (CTC, 2010).

Fração - % (base seca)				Referência
Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	
37	28	21	ND	Bon (apud CTC, 2010)
26 a 47	19 a 33	14 a 23	1 a 5	Paturau (apud CTC, 2010)
38	33	22	3	Walford (apud CTC, 2010)

Tabela 3.6: Valores para composição do bagaço (% em massa) (GOUVEIA et al., 2009), (ROCHA; SILVA, 2006 apud GOUVEIA et al., 2009).

Fração - % (base seca)				
Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Extrativos
42,8	25,8	22,1	1,4	6,1
43,9	26,4	22,2	ND	ND

Rabelo (2007) apresenta resultados da análise da composição química do bagaço peneirado e não peneirado, como mostrado na Tabela 3.7.

Outros resultados obtidos para análise química do bagaço da cana-de-açúcar são mostrados na Tabela 3.8.

Tabela 3.7: Composição química do bagaço não peneirado e peneirado (RABELO, 2007).

Composição	Bagaço não peneirado (%)	Bagaço peneirado (%)
Extrativos	0,6±0,3	2,3±0,1
Cinzas	3,8±0,1	5,3±0,1
Lignina total	25,8±0,2	29,3±1,6
Celulose	39,6±1,6	34,1±0,9
Hemicelulose	19,7±0,6	17,7±0,5
Grupos acetila	2,5±0,2	2,4±0,1

Tabela 3.8: Resultados obtidos para análises químicas do bagaço (% em massa, base seca).

Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Extrativos	Outros	Referência
37,35±0,5	23,66±0,9	25,10±0,5	1,79±0,02	3,25±0,2	ND	Garcia (2009)
37,35	23,65	25,09	1,55	3,25	9,11	Fuentes (2009)
43,7±0,7	21,8±0,2	28,0±2,0	ND	ND	ND	Ruzene (2005)

Rocha et al. (2010) analisou a composição de 50 frações de bagaço obtidas em diferentes usinas, épocas da safra, condições de operação, etc. Os resultados obtidos para a composição média, padronizados para 100%, são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Composição do bagaço da cana-de-açúcar (base seca) - padronização do valor médio para 50 amostras (ROCHA et al., 2010).

Componente	Teor (% massa)
Celulose	43,38
Hemicelulose	25,63
Lignina	23,24
Cinzas	2,94
Extrativos	4,82

Considerou-se que estes resultados representariam adequadamente a composição média do bagaço, e os valores apresentados na Tabela 3.9 foram utilizados como base na simulação.

Considerou-se que 2/3 das cinzas obtidas nas análises de bagaço são inerentes à fibra, e a fração restante é oriunda da planta da cana-de-açúcar. Além das fibras e açúcares, a cana-de-açúcar é composta por ácidos orgânicos, sais, minerais e outras impurezas. Na definição da composição da cana-de-açúcar, considerou-se que cerca de 13% da cana-de-açúcar limpa (sem terra) é composta por bagaço (celulose, hemicelulose, lignina e cinzas),

produzindo aproximadamente 130 kg bagaço/TC (base seca), ou 260 kg/TC de bagaço (umidade de 50%). Definiu-se a fração de açúcares como 15,3% de ART (14% de sacarose). A composição do colmo da cana-de-açúcar (sem terra) e da cana recebida na usina (com terra) é apresentada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Composição (% em massa) da cana-de-açúcar considerada na simulação.

Componente	Fração na cana sem terra	Fração na cana recebida na usina (com terra)
Ácidos orgânicos	0,56	0,56
Glicose	0,6	0,6
Minerais	0,2	0,2
Sais	1,31	1,3
Fosfato	0,03	0,03
Terra	0	0,6
Sacarose	14,00	13,92
Água	70,29	69,87
Celulose	5,99	5,95
Hemicelulose	3,54	3,52
Lignina	3,21	3,19
Cinzas (do bagaço)	0,27	0,27

3.3.2 Inserção de componentes da biomassa

A base de dados para componentes de biomassa desenvolvida pelo NREL (WOOLEY; PUTSCHE, 1996), disponível em NREL (2007) foi utilizada como base para inserção dos componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina). Para verificar se os resultados fornecidos pelo simulador estavam corretos, foi feita a avaliação da estimativa do poder calorífico superior (PCS) destes combustíveis.

3.3.2.1 Verificação do Poder Calorífico Superior (PCS) – simulação de um calorímetro

Para representar um calorímetro, foi simulada a combustão completa de 1 kg/s de material com a quantidade estequiométrica de oxigênio necessária, ambos a 25°C, em um

reator estequiométrico com conversão de 100%. Os produtos da reação (gases de combustão) são resfriados em um trocador de calor até 25°C. A energia liberada neste trocador de calor é correspondente ao PCS do material queimado.

Um exemplo da simulação do calorímetro para a celulose é mostrado na Figura 3.1:

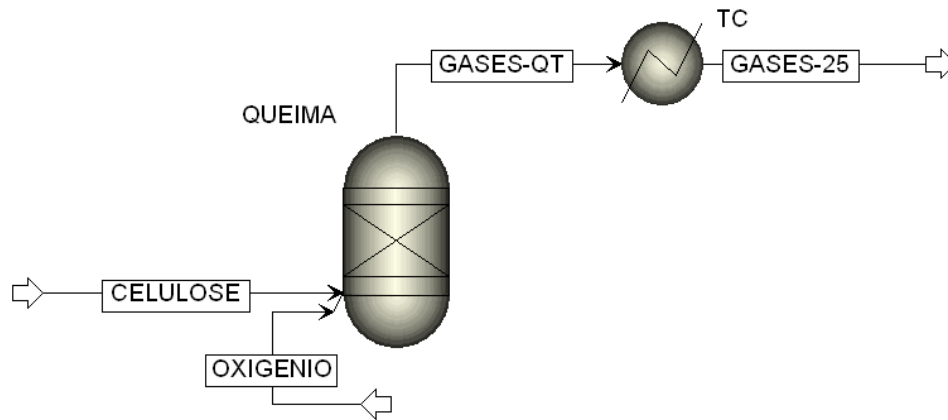


Figura 3.1: Esquema da simulação do calorímetro para determinação do PCS da celulose.

Considerou-se a unidade repetitiva da celulose ($C_6H_{10}O_5$) e o valor de entalpia de formação da celulose fornecido pelo NREL (-976362000 J/kmol) (WOOLEY; PUTSCHE, 1996). 1 kg/s de celulose corresponde a 22,202 kmol/h de celulose. Considerando-se a estequiometria da reação de combustão:



São necessários 133,2 kmol/h de oxigênio. A entalpia da reação de combustão da celulose calculada pelo simulador (*Heat of Reaction*) é igual a -2594398 kJ/kmol, o que corresponde a -16000 kJ/kg. A energia liberada no trocador de calor TC é igual a 17299127 W. Logo, o PCS da celulose é igual a:

$$PCS = \frac{17299127 J/s}{1 kg/s} = 17299,127 kJ/kg = 4131,825 kcal/kg \quad (3.2)$$

Segundo Domalski et al. (1986), o PCS (*Gross Heat of Combustion*) da celulose (*avicel*) determinado a 28°C é igual a 17340,76 kJ/kg; da celulose de algodão (*cotton linter*) e de polpa de madeira a 30°C, igual a 17426 e 17455 kJ/kg, respectivamente. Logo, conclui-se que a energia liberada na queima da celulose é bem representada pelo simulador Aspen Plus, com parâmetros determinados pelo NREL (WOOLEY; PUTSCHE, 1996).

Similarmente, foram feitos cálculos para determinação do PCS da hemicelulose, lignina e bagaço. No caso da hemicelulose, também foi utilizada sua unidade repetitiva ($C_5H_8O_4$) e o valor de entalpia de formação calculado por Wooley e Putsche (1996): -762416000 J/kmol. 1 kg/s de hemicelulose correspondem a 27,2 kmol/h; de acordo com a reação de combustão:



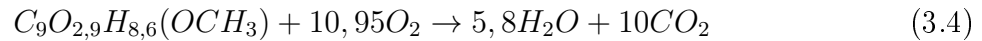
São necessários 136,2 kmol/h de oxigênio. A entalpia da reação de combustão da hemicelulose calculada pelo simulador (*Heat of Reaction*) é igual a -2172899 kJ/kmol, o que corresponde a -16446 kJ/kg.

A energia liberada no trocador de calor TC é igual a 17719548 W. Logo, o PCS da hemicelulose é igual a 17719 kJ/kg. Na literatura (DOMALSKI et al., 1986) é apresentado o valor de 16666 kJ/kg para o PCS da hemicelulose extraída de madeira (*northern red oak*) determinado a temperatura ambiente - como a estrutura da hemicelulose difere de acordo com o tipo de planta, e a diferença entre o valor obtido no simulador e na literatura não é muito elevada, assumiu-se que a energia liberada na queima da hemicelulose também é bem representada pelo simulador Aspen Plus, com parâmetros determinados pelo NREL (WOOLEY; PUTSCHE, 1996).

No caso da lignina considerou-se alteração nas propriedades determinadas por Wooley e Putsche (1996), já que a lignina selecionada pelo NREL representa ligninas de madeira, com fórmula básica $C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$. Assim, buscou-se na literatura informações sobre a

fórmula da lignina do bagaço de cana-de-açúcar; Marabezi (2008) afirma que a fórmula $C_9O_{2,9}H_{8,6}(OCH_3)$ representa adequadamente a lignina da cana de açúcar. Assim, foi necessário estimar novo valor para a entalpia de formação da lignina, considerando sua nova massa molecular. Para tanto, considerou-se valor de PCS para a lignina do bagaço de cana-de-açúcar disponível na literatura de 27000 kJ/kg (TURNS, 2000; STANMORE, 2010).

A massa molecular da lignina do bagaço é igual a 194,2 kg/kmol; assim, a entalpia de combustão da lignina é igual a -5243313 kJ/kmol. A entalpia de formação da lignina pode ser determinada considerando-se sua reação de combustão:



Como:

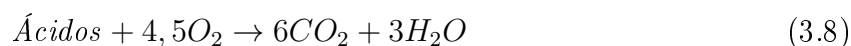
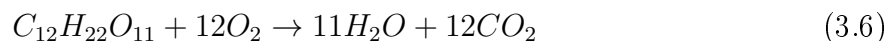
$$\Delta H_{comb,lignina} = 5,8\Delta H_{\acute{a}gua,l}^f + 10\Delta H_{CO_2}^f - \Delta H_{lignina}^f \quad (3.5)$$

E a entalpia de formação da água líquida e do CO_2 são iguais a -68,3174 e -94,052 kcal/mol (SANDLER, 1989) (que correspondem a -285840002 e -393513568 J/kmol, respectivamente), a entalpia padrão de formação da lignina é calculada como -349695061 J/kmol.

Substituindo-se este valor na entalpia de formação da lignina na base de dados desenvolvida pelo NREL, assim como o valor sua massa molecular, obtém-se o valor de 26924596 W para a energia liberada no trocador de calor TC; logo, o PCS da lignina calculado pelo simulador é igual a 26924,596 kJ/kg; próximo, portanto, do valor teórico. O valor calculado para a entalpia da reação de combustão da lignina é igual a -25689 kJ/kg.

Por fim, foi feito o cálculo do PCS do bagaço com composição considerada na simulação, que foi apresentada na Tabela 3.9.

Considerando-se uma unidade produtora de etanol de primeira geração, com moagem de 500 TC/h, a vazão de bagaço produzido nas moendas é igual a 36,86 kg/s. Além das reações de combustão descritas anteriormente (equações 3.1 a 3.4), foram incluídas também as reações de combustão de sacarose (equação 3.6), glicose (equação 3.7) e ácidos orgânicos (equação 3.8), que representam os extrativos:



A energia liberada no trocador de calor TC é igual a 352004362W para a energia trocada no trocador TC, durante a queima de 36,86 kg/s de bagaço úmido, sendo obtido o valor de 9550 kJ/kg para o PCS do bagaço úmido. Para o bagaço seco, obtém-se PCS igual a 19105 kJ/kg, valor próximo, portanto, daquele disponível na literatura (4600 kcal/kg (HUGOT, 1986), o que corresponde a cerca de 19250 kJ/kg).

Conclui-se então que o simulador é capaz de estimar com precisão a energia liberada na queima dos componentes lignocelulósicos que ocorre no processamento da cana-de-açúcar.

3.3.3 Componentes usados na simulação

Na Tabela 3.11 são apresentados os componentes utilizados na simulação do processo de produção de etanol de 1ª e 2ª geração.

Tabela 3.11: Componentes utilizados na simulação do processo integrado de 1ª e 2ª geração.

Componente	Fórmula	Estado físico ^a	Banco de dados ^b
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	Convencional	Aspen Plus
Aconitato de cálcio		Sólido	Hipotético
Ácidos orgânicos	$C_6H_6O_6$	Convencional	Aspen Plus
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	Convencional	Aspen Plus
Dióxido de carbono	CO_2	Convencional	Aspen Plus
Etanol	C_2H_6O	Convencional	Aspen Plus
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	Convencional	Aspen Plus
Glicerol	$C_3H_8O_3$	Convencional	Aspen Plus
Minerais	K_2O	Convencional	Aspen Plus
Sais	KCl	Convencional	Aspen Plus
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Convencional	Aspen Plus
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Convencional	Aspen Plus
Terra	SiO_2	Convencional	Aspen Plus
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Convencional	Aspen Plus
Água	H_2O	Convencional	Aspen Plus
Celulose	$C_6H_{10}O_5$	Sólido	Hipotético
Hemicelulose	$C_5H_8O_4$	Sólido	Hipotético
Lignina	$C_9O_{2,9}H_{8,6}(OCH_3)$	Sólido	Hipotético
Levedura	$CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$	Sólido	Hipotético
Floculante		Sólido	Aspen Plus
Oxigênio	O_2	Convencional	Aspen Plus
Nitrogênio	N_2	Convencional	Aspen Plus
Cicloexano	C_6H_{12}	Convencional	Aspen Plus
Dióxido de enxofre	SO_2	Convencional	Aspen Plus
Isobutanol	$C_4H_{10}O$	Convencional	Aspen Plus
Álcool isoamílico	$C_5H_{12}O$	Convencional	Aspen Plus
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Convencional	Aspen Plus
Óxido de cálcio	CaO	Convencional	Aspen Plus
Fosfato de cálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	Sólido	Aspen Plus
Xilose	$C_5H_{10}O_5$	Convencional	Aspen Plus
Hidróxido de sódio	NaOH	Convencional	Aspen Plus
Enzimas		Convencional	Hipotético

^aComponentes de estado físico “Convencional” podem ser líquidos, gases ou sólidos em solução

^bComponentes do banco de dados “Hipotético” foram inseridos na base de dados do simulador

Os componentes ácidos orgânicos, glicose, minerais, sais, terra, sacarose, água, celulose, hemicelulose, lignina e ácido fosfórico (representando o fosfato) fazem parte da composição da cana-de-açúcar; óxido de cálcio, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, dióxido de enxofre,

oxigênio, nitrogênio, cicloexano, hidróxidos de amônio e de cálcio, enzimas, levedura e floculante são utilizados como insumos, reagentes ou solventes no processo. Xilose, fosfato de cálcio, álcool isoamílico, isobutanol, etanol, ácido acético, glicerol, dióxido de carbono são produtos de reações químicas (fermentação, hidrólise, etc.) que ocorrem ao longo do processo.

3.4 Escolha do pacote termodinâmico (Aspen Plus)

A escolha do pacote termodinâmico consistiu na comparação de estimativas de elevação do ponto de ebulição de soluções aquosas de sacarose e de estimativas da capacidade calorífica de caldos de cana-de-açúcar com diferentes composições, entre os resultados do simulador e dados disponíveis na literatura.

3.4.1 Elevação da temperatura de ebulição

Foram analisadas as estimativas fornecidas pelo simulador utilizando-se os modelos NRTL e UNIQUAC. Verificou-se que os resultados obtidos com o modelo UNIQUAC apresentavam comportamento muito distante do real, apresentando uma diminuição no ponto de bolha da solução com um aumento no teor de sacarose da solução. Usando NRTL, o comportamento predito pelo simulador aproximou-se dos dados experimentais para frações de sacarose de até 60% em massa. Assim, buscaram-se na literatura outros parâmetros de interação binária. Starzak e Mathlouthi (2006) estimaram os parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema água-sacarose, que são apresentados na Tabela 3.12.

Os resultados obtidos estão representados na Figura 3.2.

Tabela 3.12: Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema água - sacarose (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006).

Parâmetro	valor
$A_{\text{água,sacarose}}$	227,3
$A_{\text{sacarose,água}}$	-224,72
$B_{\text{água,sacarose}}$	-8,3359
$B_{\text{sacarose,água}}$	12,554
$C_{\text{água,sacarose}}$	1,252
$C_{\text{sacarose,água}}$	-1,8257
$D_{\text{água,sacarose}}$	$-5,0513 \times 10^{-4}$
$D_{\text{sacarose,água}}$	$-4,41 \times 10^{-4}$

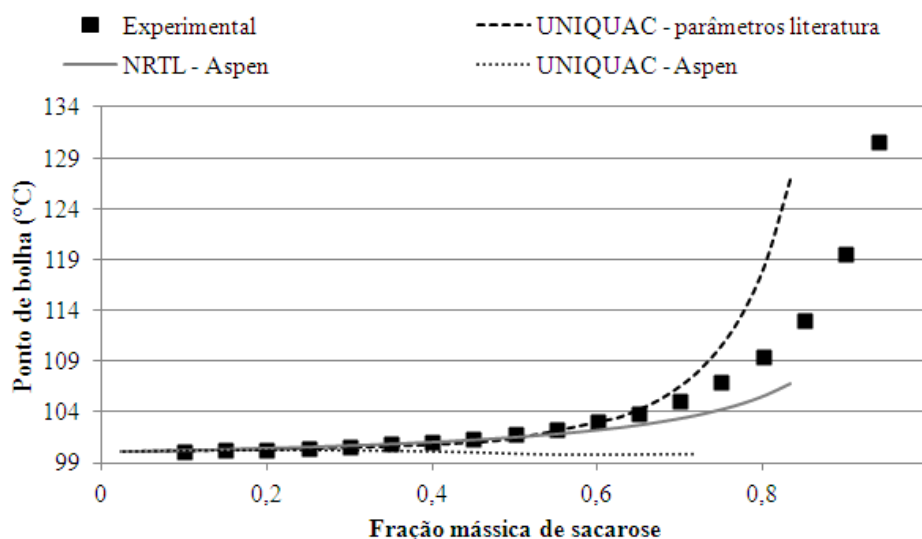


Figura 3.2: Elevação do ponto de bolha de soluções aquosas de sacarose - comparação entre dados da literatura (HUGOT, 1986) e estimados usando parâmetros do banco de dados simulador ou da literatura (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006).

É possível concluir então que na faixa de concentração de sacarose (até 65% em massa) utilizada no processo convencional de produção de etanol, tanto os modelos UNIQUAC com parâmetros da literatura (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006) quanto o modelo NRTL com parâmetros da base de dados do simulador Aspen Plus representam adequadamente os dados experimentais. Para elevadas concentrações de sacarose, ambos fornecem resultados diferentes dos dados experimentais. Conclui-se, então, que o modelo NRTL com os parâmetros disponíveis no simulador pode ser empregado com relativa precisão. Este

foi o modelo empregado em toda a simulação, a não ser nos blocos onde for declarado o contrário.

A equação de estado RK (Redlich-Kwong) foi utilizada para o cálculo da fase vapor, exceto no caso das colunas de destilação onde foi considerada a equação de estado de Hayden-O'Connell.

3.4.2 Capacidade calorífica

Outra comparação realizada com o intuito de verificar a precisão da estimativa realizada pelo simulador foi feita entre os dados de capacidade calorífica estimados pelo simulador, usando o modelo NRTL, e aqueles calculados a partir de correlações disponíveis na literatura. Esta comparação foi feita considerando-se os resultados obtidos na simulação do evaporador de múltiplo efeito, no qual a concentração do caldo de cana-de-açúcar aumenta de 20 a 65 °Brix.

As equações 3.9 (GEORGIEVA et al., 2003) e 3.10 (HUGOT, 1986) foram utilizadas para calcular a capacidade calorífica (C_p) da mistura em cada efeito.

$$C_p = 4186,8 - 29,7Bx + 4,61BxPur + 0,075BxT \quad (3.9)$$

Em que Bx é o brix (teor de sólidos solúveis, %), Pur é a pureza (razão entre teor de sacarose e teor de sólidos solúveis) e T é a temperatura da corrente (°C). C_p é calculado em J/kg°C.

$$C_p = 1 - [0,6 - 0,0018T + 0,0008(100 - Pur)] \frac{Bx}{100} \quad (3.10)$$

Neste caso, Pur é a pureza (dada em %) e C_p é calculado em cal/g°C.

Os parâmetros empregados nos cálculos e os resultados são apresentados na Tabela

3.13.

Tabela 3.13: Parâmetros utilizados e capacidade calorífica estimados utilizando as equações 3.9 e 3.10 e obtidos no Aspen.

Efeito	Brix %	T °C	Pol %	Cp eq. 3.9 J/kg°C	Cp eq. 3.10 J/kg°C	Cp Aspen J/kg°C	Dif. (eq. 3.9)%	Dif. (eq. 3.10)%
1	20,5	115,7	17,5	3835	3833	3998	-4,2	-4,3
2	24,3	109,0	20,7	3760	3759	3817	-1,5	-1,6
3	30,0	100,8	25,6	3640	3639	3566	2,0	2,0
4	40,6	83,9	34,6	3396	3397	3123	8,0	8,1
5	65,0	58,9	55,4	2799	2809	2280	18,5	18,8

Verifica-se então que, com exceção do último efeito do evaporador múltiplo efeito, onde o teor de sólidos solúveis é o maior em toda a simulação (em todas as outras etapas o teor de sólidos solúveis permanece abaixo de 25%), a diferença (Dif.) entre o valor da capacidade calorífica estimado pelo simulador e o valor calculado utilizando-se correlações disponíveis na literatura é menor que 10%.

3.5 Simulação dos processos de produção de etanol usando Aspen Plus

Neste capítulo são descritas as principais simulações desenvolvidas em Aspen Plus estudadas neste trabalho. Foram estudadas destilarias autônomas, nas quais toda a cana é utilizada para produção de etanol, e a integração de processos de produção de etanol de 2ª geração em destilarias autônomas otimizadas, em unidades que processam 500 TC/h.

3.5.1 Destilaria autônoma padrão

A destilaria autônoma padrão apresenta parâmetros operacionais médios encontrados no setor atualmente. A simulação foi dividida em blocos hierarquia, cada um representando as principais etapas do processo, como mostrado na Figura 3.3.

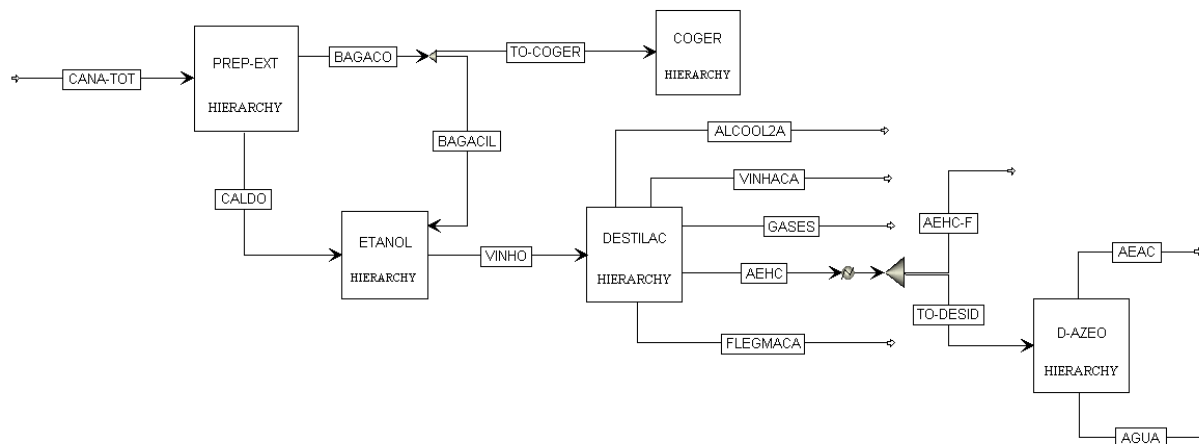


Figura 3.3: Fluxograma geral da simulação da destilaria autônoma padrão no Aspen Plus.

Assim, as operações de preparo e extração (bloco *PREP-EXT*), tratamento, concentração do caldo e fermentação (bloco *ETANOL*), produção de energia (bloco *COGER*), destilação (bloco *DESTILAC*) e desidratação (bloco *D-AZEO*) foram representadas na simulação. Nas seções 3.5.1.1 a 3.5.1.5 é descrito o procedimento utilizado para simular cada etapa.

3.5.1.1 Bloco preparo e extração

No bloco *PREP-EXT* estão representadas as operações de limpeza da cana (com água), moendas, peneiras de caldo misto e tratamento de água de lavagem. O fluxograma deste bloco é mostrado na Figura 3.4.

No simulador os componentes sólidos da corrente são inseridos na *substream CISOLID*; os demais componentes são inseridos na *Substream Mixed*. A composição da corrente de alimentação de cana-de-açúcar é mostrada na Tabela 3.14:

A glicose representa os açúcares redutores e o ácido fosfórico, os fosfatos da cana (correspondendo a cerca de 220 ppm de fosfato na cana total). A vazão total de cana foi definida como 503018 kg/h, o que correspondem a 500 toneladas de cana (sem terra) por hora.

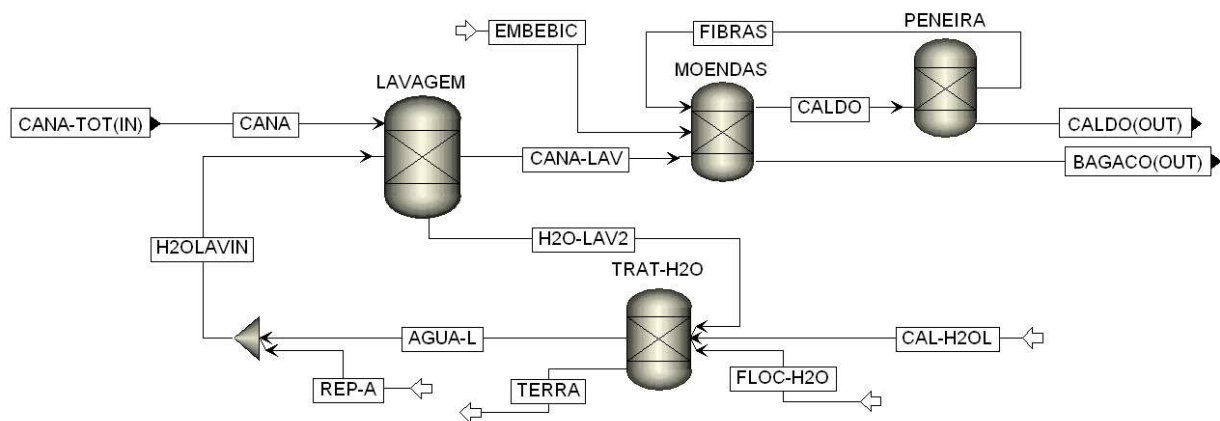


Figura 3.4: Fluxograma das operações de limpeza da cana, moendas, peneiras de caldo misto e tratamento de água de lavagem.

Tabela 3.14: Vazão e composição da cana-de-açúcar adotada na simulação.

<i>Substream Mixed</i>		
Componente	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica (%)
Ácidos orgânicos	2818	0,64
Glicose	3019	0,68
Minerais	990	0,22
Sais	7920	1,80
Terra	3018	0,68
Sacarose	70000	15,93
Água	351456	79,99
Ácido fosfórico	152	0,03
<i>Substream CISOLID</i>		
Componente	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica (%)
Celulose	29930	47,02
Hemicelulose	17681	27,78
Lignina	16032	25,19

Não foi considerada na simulação a etapa de preparo da cana, já que esta operação faz apenas transformações físicas na estrutura da cana-de-açúcar. No entanto, o consumo de energia desta etapa é considerado na unidade de cogeração.

Várias especificações são inseridas nesta seção como *Design Specs*, nas quais a vazão de água de embebição e de lavagem, as perdas de açúcares e outros parâmetros são calculados automaticamente pelo simulador em função da vazão de cana e das especificações

fornecidas. Os principais parâmetros adotados na simulação desta etapa do processo são mostrados na Tabela 3.15.

Tabela 3.15: Principais parâmetros adotados na simulação da unidade de preparo e extração.

Parâmetro	Valor
Água de lavagem	2,2 m ³ /TC
Remoção de terra na lavagem	90%
Perdas de açúcares na lavagem	0,8 kg/TC
Arraste de água de lavagem na cana	7,5 kg/TC
Água de embebição	280 kg/TC
Eficiência de extração	96%
Umidade do bagaço	50%
Floculante no tratamento de água	2 ppm
Cal no tratamento de água	100 g/m ³
Perda de água e açúcares no tratamento de água	2,5%
Remoção de sólidos no tratamento de água	99%
Teor de fibras no caldo das moendas	0,55%
Remoção de fibras e terra nas peneiras	65%
Umidade das fibras retidas nas peneiras	72%

Dois tipos de utilidades quentes são definidas na simulação: VAP-2BAR e VAP115 ET; a primeira corresponde ao vapor de escape produzido no sistema de cogeração, enquanto que a segunda corresponde ao vapor vegetal obtido no evaporador, onde o caldo é concentrado, como é usualmente feito na indústria.

3.5.1.2 Bloco etanol

No bloco *ETANOL* estão representadas as operações de tratamento do caldo, dentro do bloco *TRAT-ET*, concentração do caldo, dentro do bloco *CONC*, fermentação e tratamento do fermento (dentro do bloco *CENTRIF*). O fluxograma do bloco *ETANOL* é apresentado na Figura 3.5.

O fluxograma da simulação do tratamento do caldo é mostrado na Figura 3.6. O caldo é concentrado no bloco *CONC*, representado na Figura 3.7.

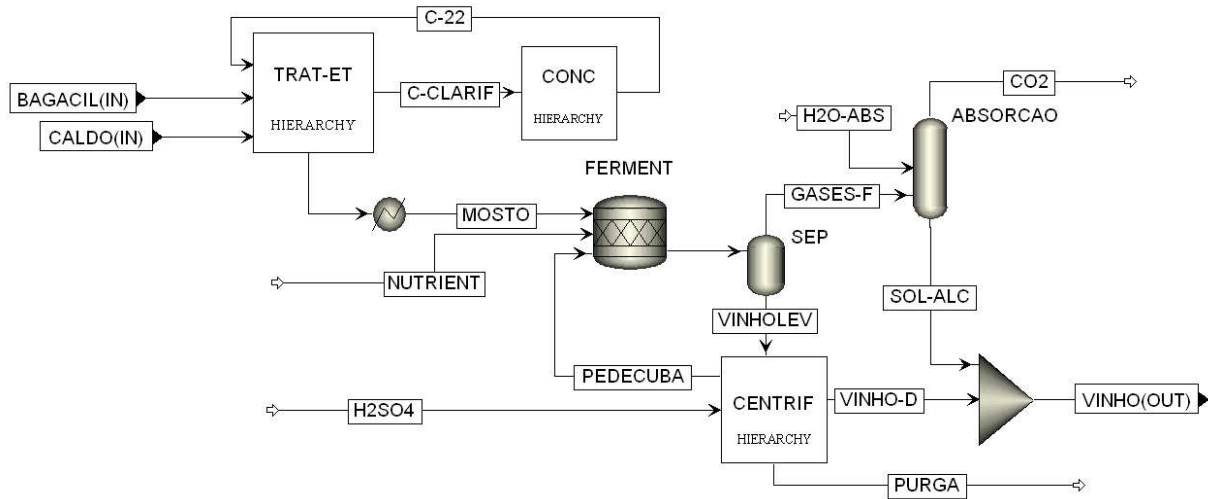


Figura 3.5: Fluxograma das operações do bloco *ETANOL* .

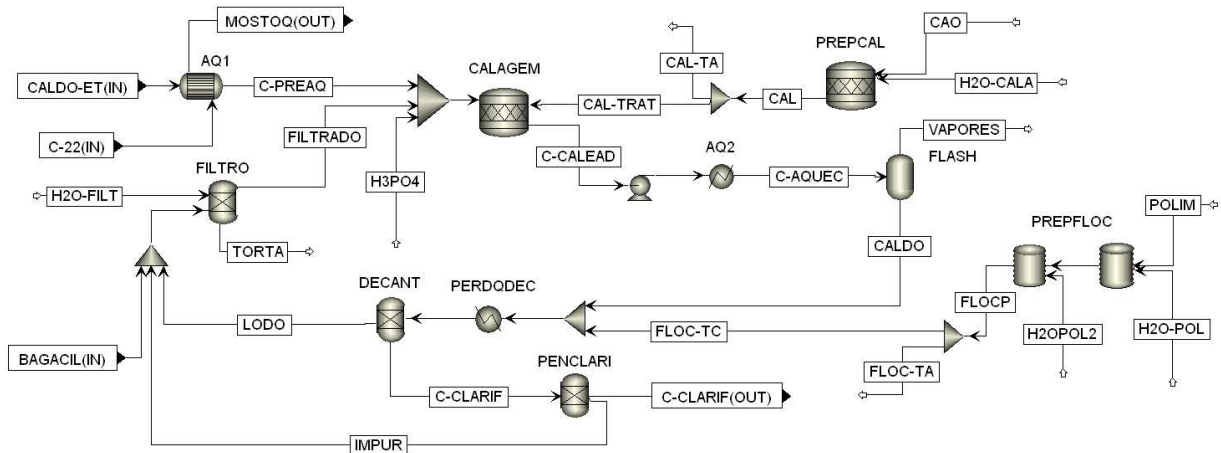


Figura 3.6: Fluxograma das operações do bloco *TRAT-ET* .

Assim, o caldo obtido nas peneiras de caldo misto é direcionado ao tratamento do caldo, que consiste em aquecimento regenerativo com caldo concentrado (corrente C-22 proveniente do bloco *CONC*) até 70°C, adição de ácido fosfórico e de cal, aquecimento a 105°C (utilizando vapor), degasagem, adição de floculante, decantação de impurezas, filtração do lodo, e peneiramento do caldo clarificado.

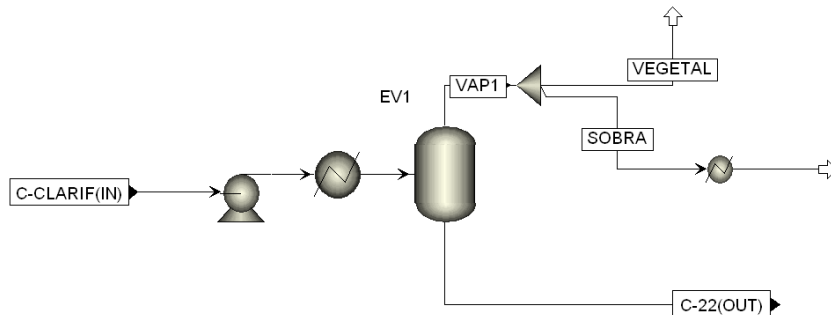


Figura 3.7: Fluxograma das operações do bloco *CONC* .

Nesta unidade também são produzidos leite de cálcio (cal) e solução polimérica utilizados em todo o processo, incluindo portanto a cal e o polímero utilizado na etapa anterior de tratamento de água de lavagem de cana (representado na Figura 3.6 pela corrente CAL-TA e FLOC-TA, respectivamente). O trocador de calor PERDQDEC representa as perdas de calor que ocorrem no decantador, não sendo portanto um trocador de calor real. Os principais parâmetros da simulação do processo de tratamento e concentração de caldo são mostrados na Tabela 3.16.

No bloco *CONC* o caldo é pré-aquecido utilizando-se vapor vegetal antes de ser alimentado no evaporador, onde todo o caldo clarificado é concentrado até um teor de sólidos de cerca de 19%, utilizando vapor de escape. Dentre as *Design Specs* utilizadas neste bloco, uma delas varia a quantidade de água evaporada no evaporador de modo a atingir teor de etanol no vinho alimentado nas colunas de 8,5 °GL. A corrente de vapor VEGETAL produzida no evaporador EV1 é utilizada como utilidade de aquecimento nos refervedores das colunas de destilação A e B, minimizando a vazão da corrente SOBRA.

No reator de fermentação, simulado como um reator estequiométrico, foram inseridas 7 reações químicas; as equações 3.11 e 3.12 representam a fermentação da sacarose a etanol:

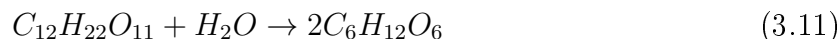
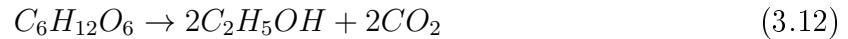
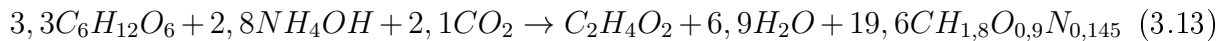


Tabela 3.16: Principais parâmetros adotados na simulação das unidades de tratamento e concentração do caldo (MANTELATTO, 2010).

Parâmetro	Valor
Concentração do ácido fosfórico	85%
Teor de fosfato no caldo após adição de H_3PO_4	250 ppm
Teor de água no leite de cal	6% (massa)
Quantidade de CaO utilizada no tratamento	0,6 kg/TC
Concentração da solução polimérica - 1ª diluição	0,1%
Concentração da solução polimérica - 2ª diluição	0,05%
Adição de polímero floculante	2,5 g/TC
Eficiência de decantação de insolúveis	99,7%
Temperatura na saída do decantador	98°C
Umidade do lodo	90%
Adição de água no filtro	150% da torta
Temperatura da água de lavagem	90°C
Adição de bagacilho no filtro	6 kg/TC
Quantidade de torta de filtro	25 kg/TC
Retenção de sólidos no filtro	65%
Pol da torta de filtro	1,5%
Remoção de insolúveis na peneira de caldo clarificado	65%
Concentração de insolúveis retidos na peneira	30%



A conversão das equações 3.11 e 3.12 foram definidas como 100 e 90%, respectivamente. Os outros subprodutos são representados de acordo com as equações abaixo; a equação 3.13 representa o crescimento da levedura; as equações 3.14 e 3.15 representam os álcoois superiores (isoamílico e isobutanol, respectivamente); glicerol e ácido acético são formados como indicam as equações 3.16 e 3.17.





Os coeficientes estequiométricos foram calculados de forma a balancear as equações; a conversão de cada reação foi calculada a partir da produção relativa de cada subproduto em relação ao etanol, apresentada na Tabela 3.17:

Tabela 3.17: Formação de subprodutos da fermentação alcoólica - relação mássica com a produção de etanol (MANTELATTO, 2010).

Parâmetro	Valor (%)
Glicerol/Etanol	6,33
Ácidos/Etanol	3,56
ARRT/Etanol	0,25
Levedura/Etanol	5,85

Assim, a conversão das equações 3.16, 3.17 e 3.13 foram então calculadas utilizando-se *Design Specs* relacionando a produção destes subprodutos à produção de etanol (no caso da formação de levedura considerou-se também a adição de nutriente, NH_4OH na corrente NUTRIENT). A quantidade de açúcares redutores residuais totais (ARRT) foi utilizada para calcular a conversão das reações 3.14 e 3.15.

Considerou-se que o volume de pé-de-cuba (suspensão de células alimentada ao reator) em relação ao volume de mosto é igual a 25%; a quantidade de células (base seca) no pé-de-cuba foi considerada igual a 10% (em massa), o que corresponde a cerca de 30% em base

úmida. O vinho levedurado obtido ao fim da fermentação é tratado no bloco *CENTRIF*, como mostrado no fluxograma da Figura 3.8:

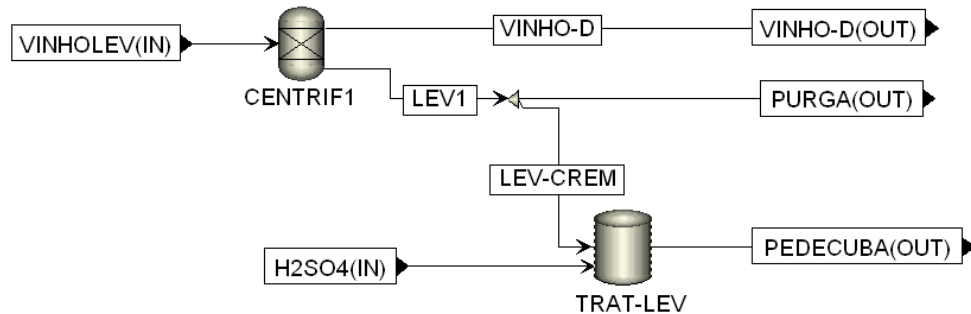


Figura 3.8: Fluxograma das operações do bloco *CENTRIF* .

A separação das células do vinho ocorre na centrífuga, onde a separação foi definida considerando-se quantidade de células (base seca) no creme de 22% e 6,5% em massa de etanol, com eficiência de retenção de sólidos de 99%. A quantidade de H_2SO_4 adicionada no tratamento de células foi definida como 5 kg/m^3 de etanol produzido, e a quantidade de água aquela em quantidade suficiente para atingir 10% de células (em massa, base seca) no pé-de-cuba. A quantidade de creme de levedura removido na purga foi calculada de forma a atingir fração de pé-de-cuba no reator de fermentação de 25%.

Os gases produzidos na fermentação são coletados e o etanol arrastado é recuperado utilizando-se coluna de absorção. Especificou-se que o teor de etanol na solução alcoólica da lavagem de gases é de 3% em massa.

O vinho delevedurado obtido nas centrífugas é misturado à solução alcoólica da lavagem dos gases e encaminhado à destilação.

3.5.1.3 Bloco destilação

O vinho é pré-aquecido no condensador da coluna B (trocador de calor E) até 73°C e trocando calor com a vinhaça até 82°C , antes de ser alimentado no topo da coluna A1.

Etanol hidratado com 93% de etanol em massa é produzido na coluna B, como representado na Figura 3.9.

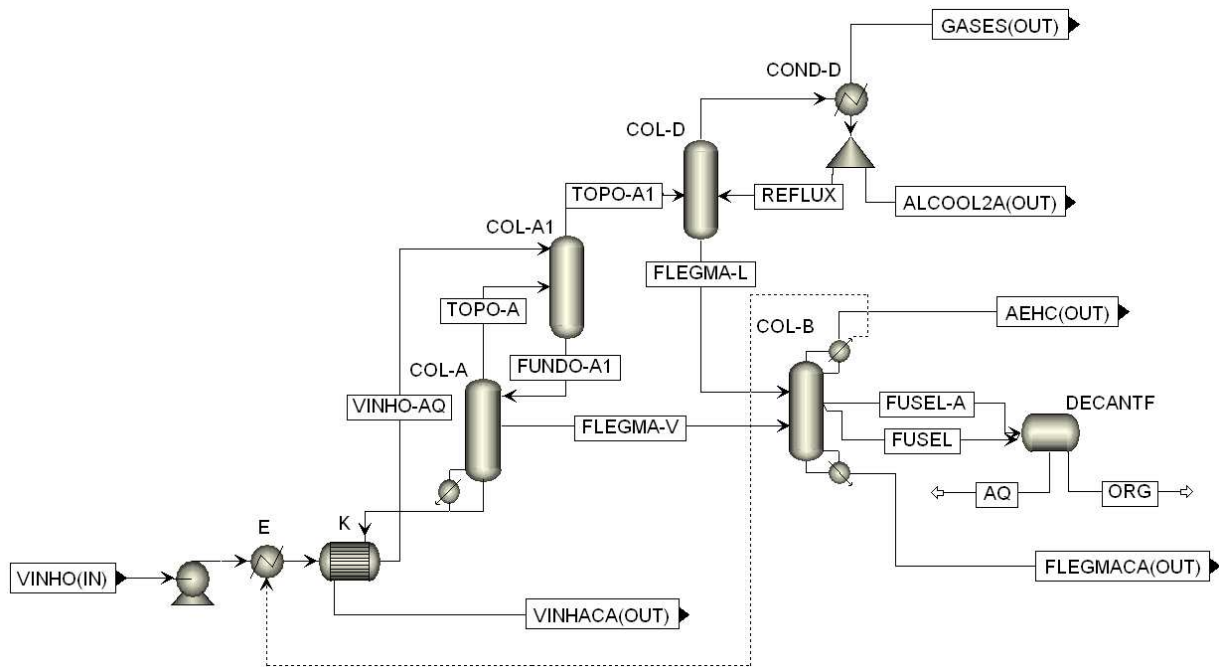


Figura 3.9: Fluxograma das operações do bloco *DESTILAC* .

Os principais parâmetros da simulação das colunas de destilação são mostrados na Tabela 3.18.

Tabela 3.18: Parâmetros do processo de destilação.

Parâmetro	Valor
Número de pratos - coluna A	20
Número de pratos - coluna A1	8
Número de pratos - coluna D	6
Número de pratos - coluna B, B1	60
Teor de etanol na vinhaça	0,02% (massa)
Teor de etanol no AEHC	93,0% (massa)

As colunas A e B trabalham com aquecimento utilizando refeedores (aquecimento indireto) que operam com vapor vegetal ou de escape.

3.5.1.4 Bloco desidratação

Na destilaria padrão o processo de destilação azeotrópica é utilizado para produzir etanol anidro. No processo completo, a destilação azeotrópica é representada somente por meio de um trocador de calor com consumo de vapor de escape proporcional à produção de etanol anidro (1,9 kg de vapor 2,5 bar por litro de etanol anidro) (MEIRELLES, 2006).

3.5.1.5 Bloco cogeração

No bloco *COGER* é simulada a produção de vapor e eletricidade utilizando bagaço (e eventualmente palha) como combustível. O fluxograma da simulação do sistema de cogeração para produzir vapor a 22 bar (representando a situação média presente na indústria atualmente) é mostrado na Figura 3.10.

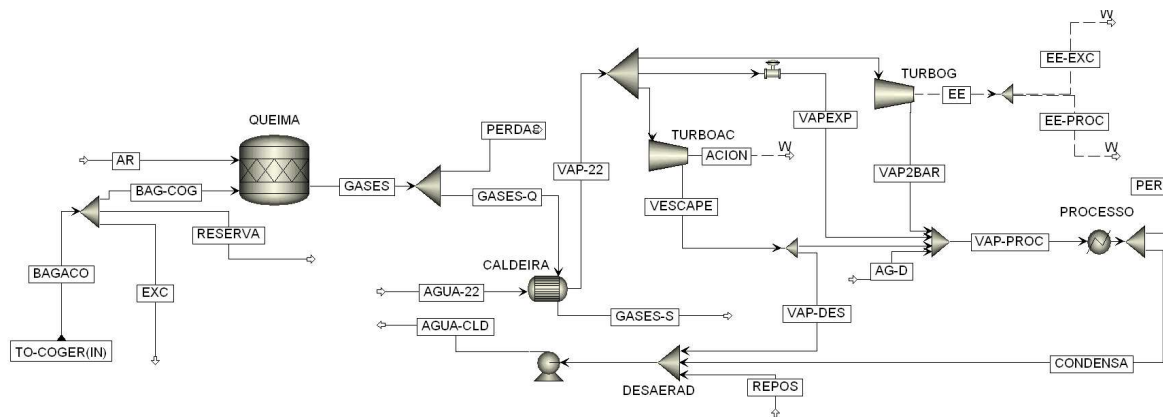


Figura 3.10: Fluxograma das operações do bloco *COGER* .

O bagaço produzido nas moendas é alimentado no sistema de cogeração. Uma fração do bagaço é separada como reserva para ser utilizado em partidas da planta. A queima do bagaço ocorre em um reator estequiométrico, onde ocorrem todas as reações de combustão apresentadas na seção 3.3.2.1, com conversão de 100%. Ar em excesso é adicionado ao reator, fornecendo o oxigênio necessário. Uma fração dos gases quentes produzidos no reator é separada e inutilizada na simulação, a fim de que seja obedecida a eficiência da caldeira; o restante dos gases é utilizado para aquecer a água pressurizada de forma a

atender a demanda de vapor do processo e mantendo a temperatura de saída dos gases da caldeira em um valor determinado, que varia de acordo com a pressão da caldeira (os parâmetros empregados na simulação são apresentados ao longo deste trabalho).

Vapor superaquecido é produzido no bloco CALDEIRA; parte do vapor é utilizado em turbinas de acionamento direto - TURBOAC (utilizadas para acionar moendas e outros equipamentos da unidade de preparo e extração) - a fração de vapor que é alimentada no TURBOAC é aquela suficiente para produzir a energia mecânica correspondente à demanda do processo. Outra parte do vapor é alimentada em um turbogerador (TURBOG), no qual é produzida energia elétrica. No caso do sistema para produção de vapor a 22 bar, o restante do vapor disponível é expandido em uma válvula; sua vazão é bem menor do que aquela das correntes de vapor de acionamento e alimentado no gerador - a quantidade de vapor expandida é calculada pelo simulador como aquela suficiente para zerar o excedente de energia elétrica mas atendendo à demanda de energia elétrica do processo (no caso da destilaria que não vende excedentes de energia - quando é produzida eletricidade excedente, o sistema é simulado de maneira diferente, como será mostrado na seção 3.5.2.2) .

O vapor obtido na saída das turbinas de acionamento direto, do turbogerador e da válvula estão a 2,5 bar e superaquecidos; água para dessuperaquecimento é fornecida, produzindo vapor de escape a 2,5 bar e cerca de 150°C. Este vapor fornece a energia térmica necessária ao processo, que é representado como um trocador de calor. Assumiu-se que uma parte dos condensados obtidos no processo é perdida, o restante é alimentado no desaerador, no qual uma fração do vapor de escape é alimentada visando manter temperatura elevada, juntamente a água de reposição. Água de reposição é utilizada para repor as perdas e é calculada de forma a igualar a vazão da corrente de água na saída da bomba (corrente AGUA-CLD) à vazão da corrente alimentada na caldeira (corrente AGUA-22).

Nos equipamentos que utilizam água (como caldeiras, turbinas, trocadores de calor) foi utilizado o pacote termodinâmico STEAMNBS, recomendado para estimar propriedades do vapor e da água pura (ASPENTECH, 2010). Nos equipamentos onde correntes de elevadas temperaturas (maiores que 1000°C) , como o reator onde ocorre a queima e por

onde circulam os gases, foi considerado o pacote RKS-BM (equação de estado Redlich-Kwong-Soave e Boston-Mathias).

A quantidade de bagaço queimada é calculada pelo simulador como aquela suficiente para manter a temperatura dos gases no valor especificado; a quantidade de água alimentada na caldeira também é calculada pelo simulador de forma a atender a demanda de vapor do processo (a vazão da corrente VAP-PROC é igual à demanda da utilidade VAP-2BAR).

Os principais parâmetros da destilaria autônoma padrão são apresentados na Tabela 3.19.

Tabela 3.19: Parâmetros do sistema de cogeração (ENSINAS, 2008; SEABRA, 2008).

Parâmetro	Valor
Reserva de bagaço	5%
Excesso de ar na queima	30%
Eficiência da caldeira 22 bar (base PCI)	75%
Temperatura do vapor produzido na caldeira	300°C
Temperatura dos gases na saída da caldeira	170°C
Eficiência isentrópica da turbina	72%
Eficiência do gerador	98%
Eficiência isentrópica da turbina de acionamento direto	55%
Demanda de energia elétrica do processo	12 kWh/TC
Demanda de energia mecânica do processo	16 kWh/TC
Perdas de condensados	5%
Pressão no desaerador	1,4 bar
Temperatura no desaerador	105°C

3.5.2 Destilaria autônoma otimizada

A simulação do processo integrado de produção de etanol de 1ª e 2ª geração é baseada em uma destilaria autônoma otimizada, na qual o consumo de vapor de processo é reduzido e a produção de energia elétrica é maximizada. A redução no consumo de vapor do processo é essencial para aumentar a disponibilidade de material lignocelulósico para ser utilizado como matéria prima para produção de etanol de 2ª geração; já a maximização da

produção de energia elétrica é visada nos processos em que não ocorre produção de etanol de 2ª geração e todo o material lignocelulósico disponível é utilizado como combustível em caldeiras para produção de energia elétrica. Os itens incluídos na otimização da destilaria autônoma para os dois casos são discutidos a seguir; os resultados são apresentados no Capítulo 5.

3.5.2.1 Uso da palha

Com a proibição da queima da palha no campo (PIPPO et al., 2011a), grandes quantidades deste material poderão estar disponíveis para uso no processo industrial. A quantidade de palha que deve ser deixada no campo depende de condições específicas como variedade da cana, clima, etc. (HASSUANI et al., 2005), mas diferentes autores consideram que o transporte de 50% da palha para a usina deve se tornar realidade nos próximos anos (DIAS et al., 2009; WALTER; ENSINAS, 2010; PIPPO et al., 2011a).

Assumiu-se teor de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas da palha da cana-de-açúcar igual ao do bagaço; a umidade da palha foi considerada igual a 15% (massa). Nos cenários em que foi considerada a recuperação da palha, assumiu-se que metade dos 140 kg de palha por tonelada de cana estão disponíveis.

3.5.2.2 Produção de vapor a alta pressão

A produção de grandes excedentes de energia elétrica é possível mediante o emprego de caldeiras de alta pressão para produção de vapor. Atualmente, caldeiras de 90 bar ou maior pressão podem ser encontradas na indústria. Na Figura 3.11 está representada a simulação do processo de cogeração para produção de vapor a 90 bar com queima de todo o material disponível.

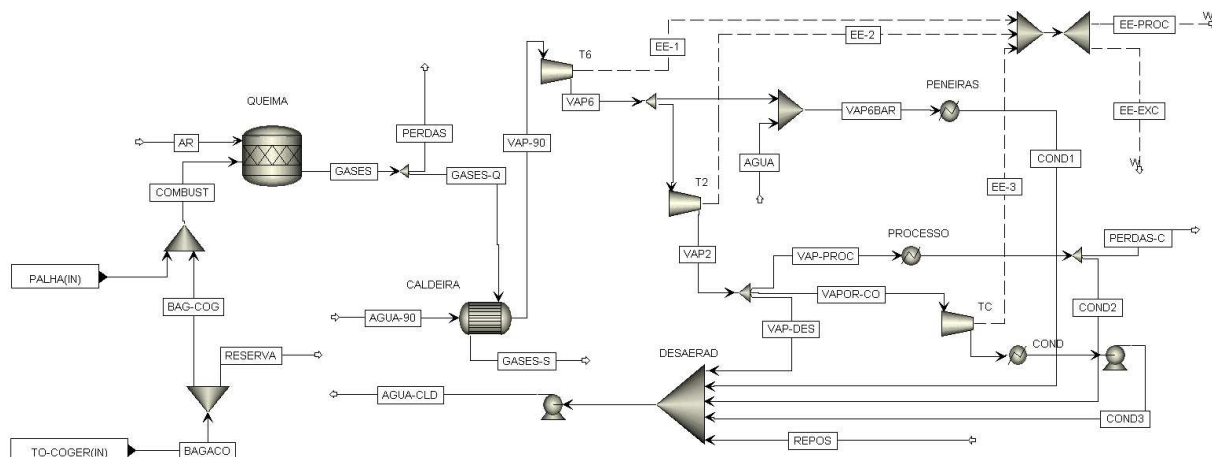


Figura 3.11: Fluxograma do processo de cogeração para produção de vapor a 90 bar, com queima de todo o bagaço e palha.

Neste caso água a 90 bar (AGUA-90) é alimentada na caldeira, produzindo vapor a 90 bar e 520°C. Este vapor é expandido na turbina T6, produzindo energia elétrica, onde vapor a 6 bar é produzido para alimentar o sistema de desidratação com peneiras moleculares. Vapor a 6 bar é alimentado na turbina T2, onde vapor a 2,5 bar é produzido para suprir o processo. Como toto o material lignocelulósico é queimado, a quantidade de vapor gerada nas caldeiras é maior que a demanda de vapor do processo; assim, uma turbina de extração-condensação (TC) é empregada, onde vapor a 0,11 bar é produzido e condensado no condensador COND. Considerou-se na destilaria otimizada acionamento dos equipamentos totalmente eletrificado, portanto não são utilizadas turbinas de acionamento direto.

No caso da utilização de sistemas de cogeração a 90 bar na produção de etanol de 2ª geração, somente o vapor necessário para atender à demanda do processo é produzido e assim, o material lignocelulósico excedente (EXC-LIGN) é enviado para a unidade 2G, não existindo então a turbina de condensação como mostrado na Figura 3.12.

Os parâmetros do sistema de cogeração otimizado são mostrados na Tabela 3.20.

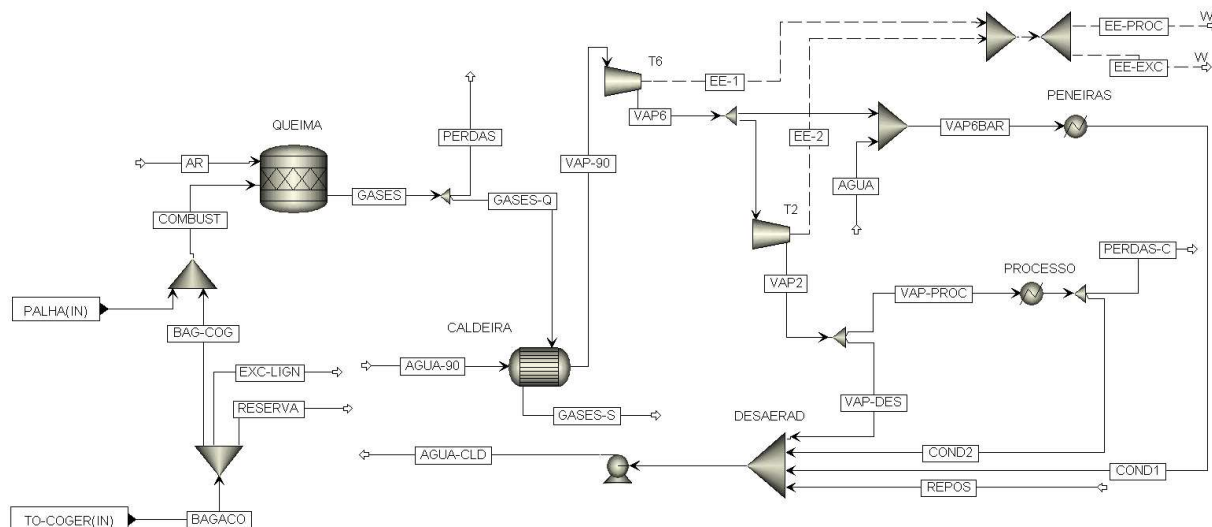


Figura 3.12: Fluxograma do processo de cogeração para produção de vapor a 90 bar, com produção de material lignocelulósico excedente.

Tabela 3.20: Parâmetros do sistema de cogeração para produção de vapor a 90 bar (adaptado de (ENSINAS, 2008; SEABRA, 2008; DIAS et al., 2009)).

Parâmetro	Valor
Reserva de bagaço	5%
Excesso de ar na queima	30%
Eficiência da caldeira 90 bar (base PCI)	86,6%
Temperatura do vapor produzido na caldeira	520°C
Temperatura dos gases na saída da caldeira	160°C
Eficiência isentrópica da turbina - alta pressão	72% ^a
Eficiência isentrópica da turbina - pressão intermediária	81%
Eficiência isentrópica da turbina de condensação	70%
Eficiência do gerador	98%
Pressão de condensação	0,11 bar
Demanda de energia elétrica do processo	30 kWh/TC
Perdas de condensados	5%
Pressão no desaerador	1,4 bar
Temperatura no desaerador	105°C

^aEficiência das turbinas fornecidas pela NG metalúrgica (ENSINAS, 2008)

É importante notar que o aumento da pressão do vapor gerado na caldeira leva a um aumento na produção de energia elétrica no turbogerador, mas também aumenta o consumo de bagaço na caldeira. Foram feitas simulações do processo de produção de vapor com produção de bagaço excedente para caldeiras produzindo vapor a 22, 65 e 90 bar. A temperatura de saída dos gases foi fixada (160°C para caldeiras de 65 e 90 bar e 180°C para caldeiras de 22 bar) (MANTELATTO, 2010). A quantidade de bagaço excedente para um consumo de vapor fixo em cada caso é mostrada na Figura 3.13.

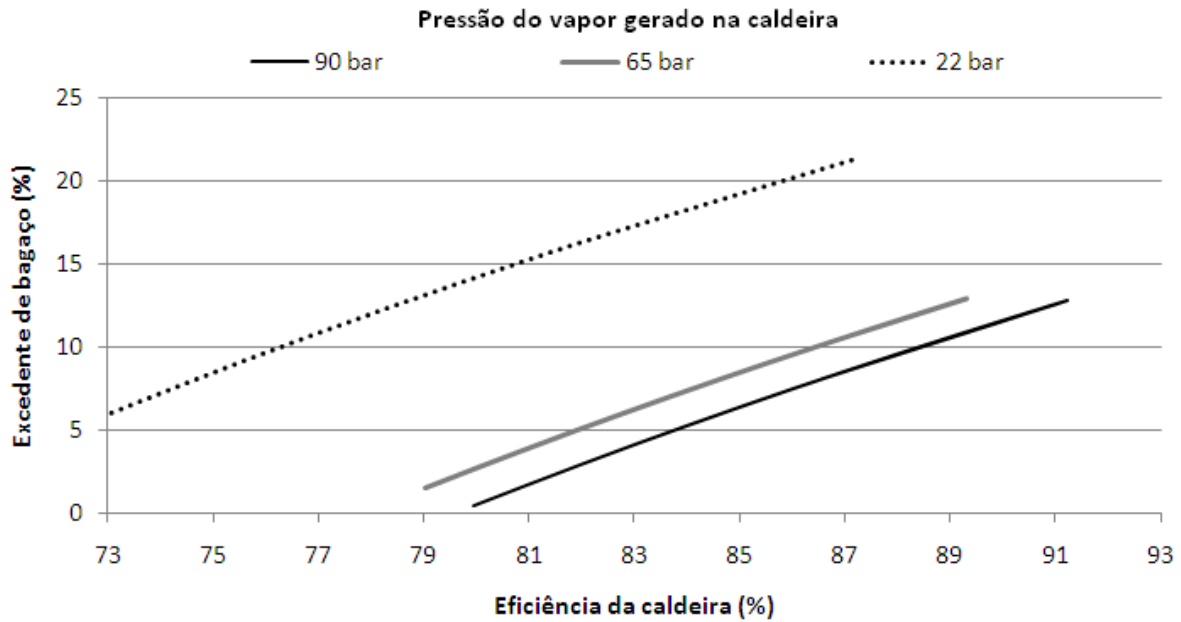


Figura 3.13: Produção de bagaço excedente em função da eficiência da caldeira.

Assim, caldeiras de 22 bar com elevada eficiência (atualmente são encontradas caldeiras novas de 22 bar com eficiência de 86%) permitem a produção de maiores excedentes de bagaço do que caldeiras eficientes de 90 bar (hoje, com eficiência da ordem de 88% (MANTELATTO, 2010)). No entanto, a produção de energia elétrica excedente aumenta de cerca de 17 kWh/TC (caldeiras de 22 bar) para 64 kWh/TC (caldeiras de 90 bar).

3.5.2.3 Redução no consumo de vapor do processo

Diferentes procedimentos podem ser adotados na indústria para reduzir o consumo de vapor do processo, produzindo maiores excedentes de material lignocelulósico. Os principais avanços adotados neste trabalho são listados a seguir.

Concentração do caldo em evaporadores múltiplo efeito Em destilarias autônomas convencionais a concentração do caldo antes da fermentação é realizada empregando-se evaporadores simples, nos quais é produzido vapor vegetal que é utilizado como utilidade no processo. Uma forma de diminuir o consumo desta operação é o emprego de evaporadores múltiplo efeito (EME) como os já utilizados na fábrica de açúcar, onde o caldo é concentrado até 65 °Brix. No caso da destilaria autônoma, apenas uma fração do caldo deve ser concentrada, já que a concentração do caldo alimentado na fermentação deve ser da ordem de 20 °Brix.

Um esquema da simulação do evaporador múltiplo efeito, baseado em Dias (2008), é mostrado na Figura 3.14.

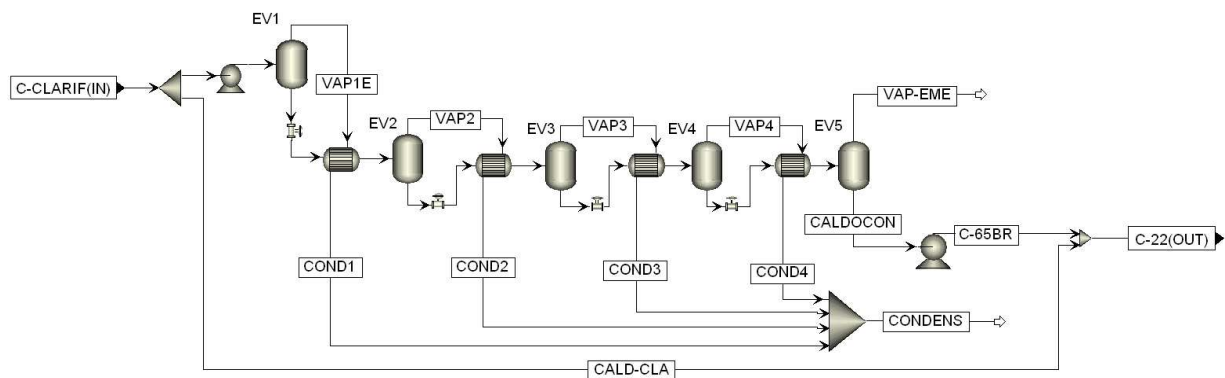


Figura 3.14: Fluxograma do processo de concentração do caldo em evaporadores múltiplo efeito.

O consumo de vapor no EME é cerca de cinco vezes menor do que o consumo de vapor no evaporador simples (mostrado na Figura 3.7), sem considerar sangrias de vapor que podem ser feitas nos primeiros estágios do EME para suprir parte da demanda de energia

do processo. Neste trabalho considerou-se a realização de sangria de vapor no primeiro efeito do evaporador de múltiplo efeito, como é usualmente feito na indústria; no entanto, maiores ganhos em termos de consumo de energia podem ser obtidos se forem realizadas sangrias de vapor do segundo e terceiro efeitos.

Destilação múltiplo efeito A operação das colunas de destilação em diferentes níveis de pressão permite a integração entre condensadores e refeedores das colunas de retificação e destilação, reduzindo assim o consumo de vapor do processo.

Como o maior consumo de vapor ocorre na coluna de destilação (coluna A), ganhos significativos poderiam ser obtidos integrando-se o refeedor da coluna A ao condensador da coluna B. Isto pode ser feito por meio da utilização de pressões sub-atmosféricas nas colunas A, A1 e D, mantendo-se pressões da ordem da atmosférica na coluna B, o que leva a diferenças de temperatura entre os dois equipamentos de cerca de 10°C.

Um esquema da simulação do processo de destilação duplo efeito com vácuo na coluna de retificação é apresentado na Figura 3.15.

Na configuração estudada na simulação, a integração entre o refeedor da coluna A (REB-A) e o condensador da coluna B (E) é representada pela corrente de energia QINT; apenas uma fração da energia liberada no condensador da coluna B é suficiente para suprir a necessidade energética da coluna A, e o restante da energia disponível é transferido à água de resfriamento no condensador E1.

Como a pressão na coluna A é menor que na coluna B, é necessário elevar a pressão da corrente de flegma vapor (FLEGMA-V) utilizando um compressor (COMP1), consumindo para tanto energia elétrica. Como pode existir um excedente de energia elétrica no processo, caso sejam empregadas caldeiras para produção de vapor de alta pressão, o aumento no consumo de energia elétrica no processo não representa um obstáculo à utilização deste sistema de destilação.

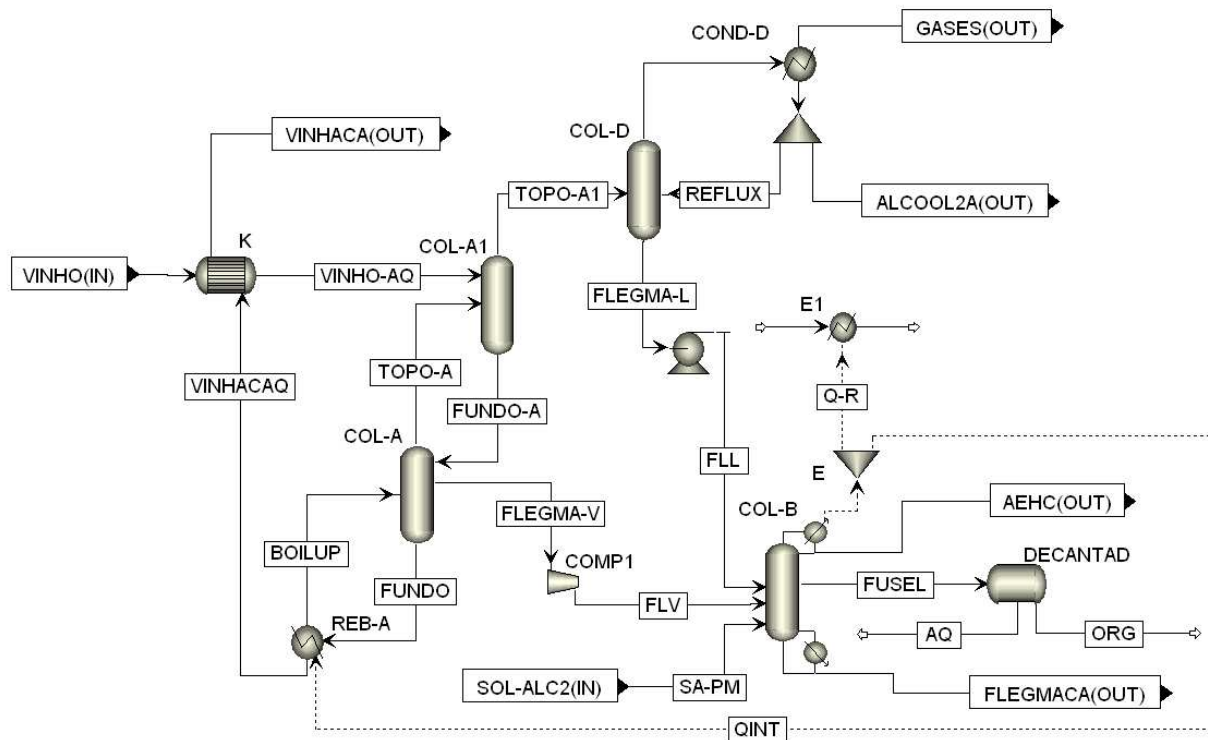


Figura 3.15: Fluxograma do processo de destilação múltiplo efeito.

Como a pressão na coluna de destilação é baixa, a temperatura no topo da coluna D deve ser baixa de forma a diminuir perdas de etanol no topo desta coluna. Temperaturas da ordem de 25°C podem ser utilizadas, mas para isso deve ser utilizada água de resfriamento a temperaturas menores do que as usualmente utilizadas em plantas de açúcar e álcool. Nestes casos um sistema de produção de água gelada baseado em absorção com brometo de lítio foi utilizado; a simulação do processo foi baseada naquela descrita por Somers (2009) e seu fluxograma é apresentado na Figura 3.16.

Os parâmetros apresentados na Tabela 3.21 foram empregados na simulação.

Além de vapor, foi utilizada também a vinhaça como fonte de aquecimento no sistema de absorção com brometo de lítio. Na simulação deste processo foi utilizado o pacote termodinâmico ELECNRTL para considerar a presença de íons e sais, e o pacote STEAMNBS no lado dos trocadores de calor que operam com água ou vapor d'água.

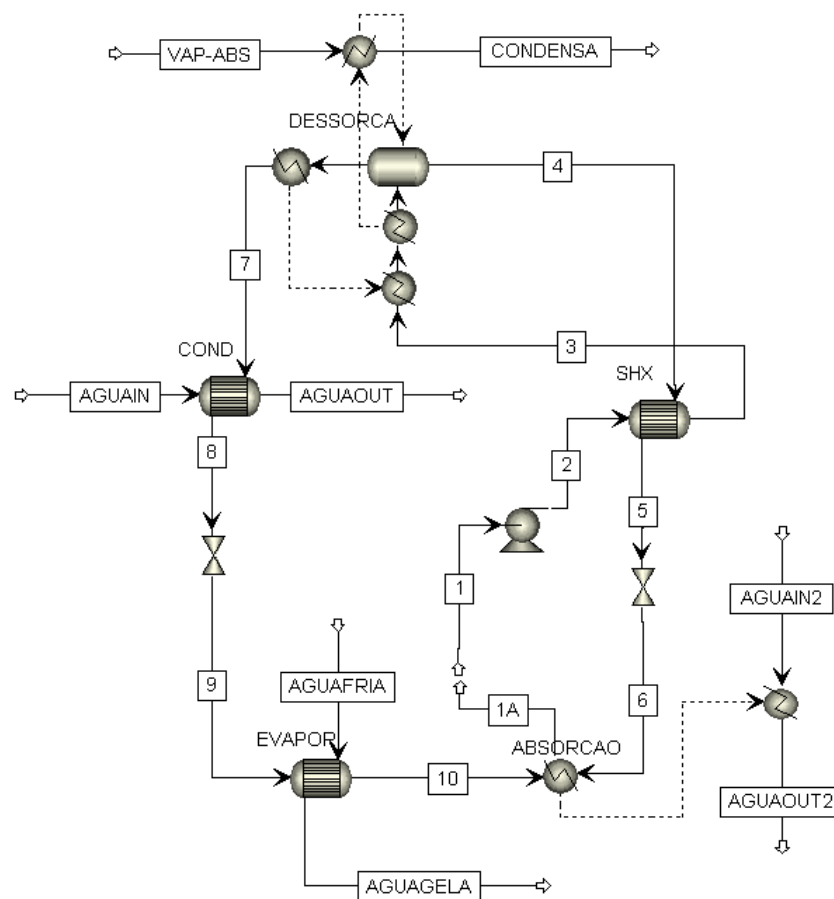


Figura 3.16: Fluxograma do processo de produção de água gelada por absorção com brometo de lítio.

Tabela 3.21: Parâmetros do sistema de produção de água gelada por absorção com brometo de lítio

Parâmetro	Valor
Temperatura da água gelada	14°C
Temperatura de alimentação da água fria	27°C
Temperatura de alimentação da água de resfriamento	27°C
Temperatura de saída da água de resfriamento	30°C
Pressão do vapor	2,5 bar
Temperatura do vapor	150°C
Concentração da solução de brometo de lítio	57,4%
Efetividade do trocador de calor SHX	0,64

O coeficiente de performance (COP) calculado para o sistema foi de 0,75.

Desidratação com peneiras moleculares O processo de desidratação com peneiras moleculares apresenta baixo consumo de vapor, entre 0,55 e 0,6 kg vapor/L AEAC, valor menor do que aquele do processo de destilação azeotrópica com cicloexano (cerca de 2 kg/L AEAC) (MEIRELLES, 2006).

O Aspen Plus não apresenta em sua base de dados a operação unitária de adsorção; assim, esta foi simulada por meio de um *splitter*, considerando-se que 81% do etanol é recuperado no AEAC e o restante é reciclado à coluna de destilação (MANTELATTO, 2010). O consumo de vapor 6 bar foi especificado como 0,6 kg/L AEAC (MEIRELLES, 2006).

3.5.2.4 Processos alternativos de fermentação

Duas configurações alternativas ao processo convencional de fermentação (batelada alimentada com reciclo de células) foram simuladas neste trabalho: o processo de fermentação a baixa temperatura utilizando água gelada produzida em sistemas de absorção com brometo de lítio, e o processo de fermentação extrativa a vácuo. Uma breve descrição das simulações destes dois processos é apresentada a seguir.

Fermentação a baixa temperatura Na fermentação a baixa temperatura (30°C), água gelada é utilizada para resfriar o meio reacional, conforme indicado na Figura 3.17.

Os parâmetros empregados na simulação foram estimados em dados fornecidos por Olivério et al. (2010), e são apresentados na Tabela 3.22, a partir dos quais foi calculada uma conversão de glicose a etanol igual a 92,7% nas condições da simulação.

Os parâmetros apresentados na Tabela 3.21 foram utilizados para simular o processo de resfriamento por absorção com brometo de lítio, mas neste caso a vinhaça produzida nas colunas de destilação fornece parte do calor necessário ao gerador; se o calor fornecido pela vinhaça não for suficiente, como pode acontecer já que a vazão de vinhaça é relativamente baixa devido ao elevado teor alcoólico do vinho, vapor de escape é utilizado como fonte

quente.

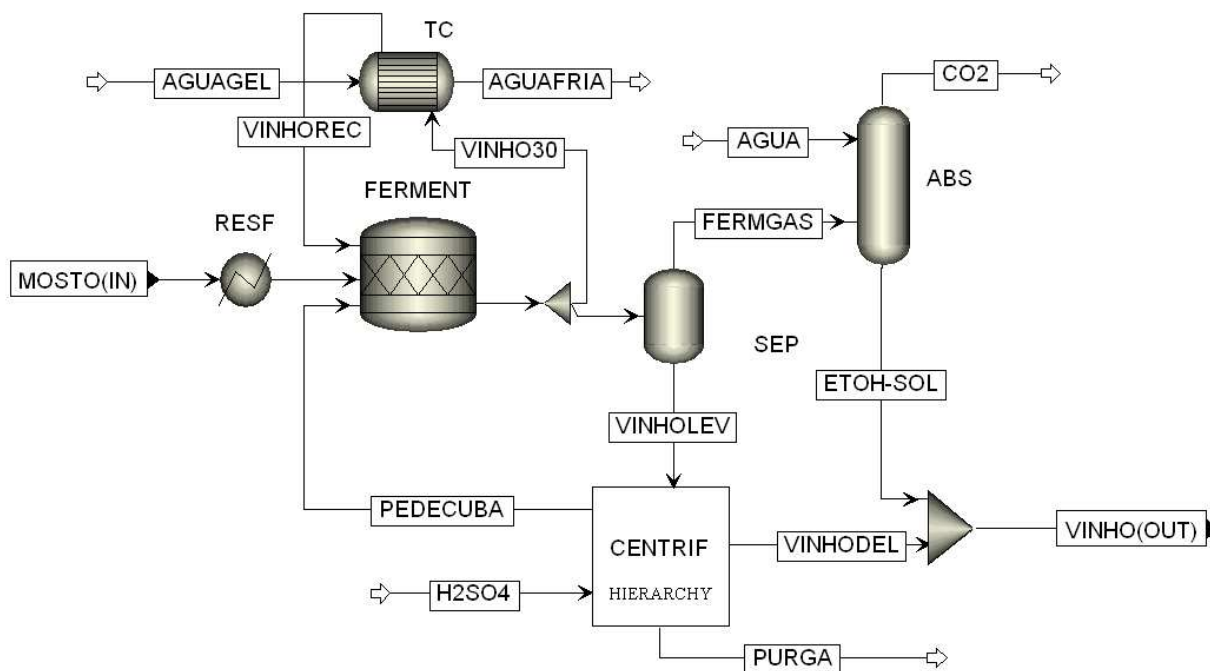


Figura 3.17: Fluxograma do processo de fermentação a baixa temperatura.

Tabela 3.22: Principais parâmetros empregados na simulação do processo de fermentação a baixa temperatura.

Parâmetro	Valor
ART do mosto	28%
Temperatura da fermentação	30°C
Teor de etanol do vinho delevudado	13,82 °GL

Fermentação extrativa a vácuo A simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo foi baseada no trabalho desenvolvido por Junqueira et al. (2009), com algumas adaptações. A simulação foi feita de modo a permitir a comparação entre este processo e a fermentação a baixa temperatura, ou seja, foram utilizadas concentrações iguais de ART no mosto, temperatura no reator e conversão a etanol.

Neste trabalho considerou-se o fluxograma apresentado na Figura 3.18, onde o vinho levedurado obtido no reator é centrifugado para recuperação das células, que passam por

tratamento e são recicladas ao reator; em seguida, o vinho delevudado é separado em duas correntes: uma delas é alimentada no tanque flash, que opera a vácuo, enquanto a outra é misturada à solução alcoólica obtida na coluna de absorção para lavagem dos gases da fermentação. No tanque flash são produzidos uma corrente de vapor (rica em etanol) e uma líquida, que é reciclada ao reator. A corrente de vapor é comprimida usando uma série de compressores com resfriamento intermediário até a pressão atmosférica, de forma a ser alimentada na coluna de destilação; para realizar o resfriamento, a própria corrente de solução alcoólica é utilizada em trocadores de calor regenerativos, sendo dessa forma pré-aquecida antes de ser enviada à coluna de destilação. A fração de vinho delevudado que é alimentada no tanque flash é manipulada de forma a se manter o reator a 30°C, em conjunto com as variáveis do flash. A pressão de operação do tanque flash foi definida como 0,06 bar.

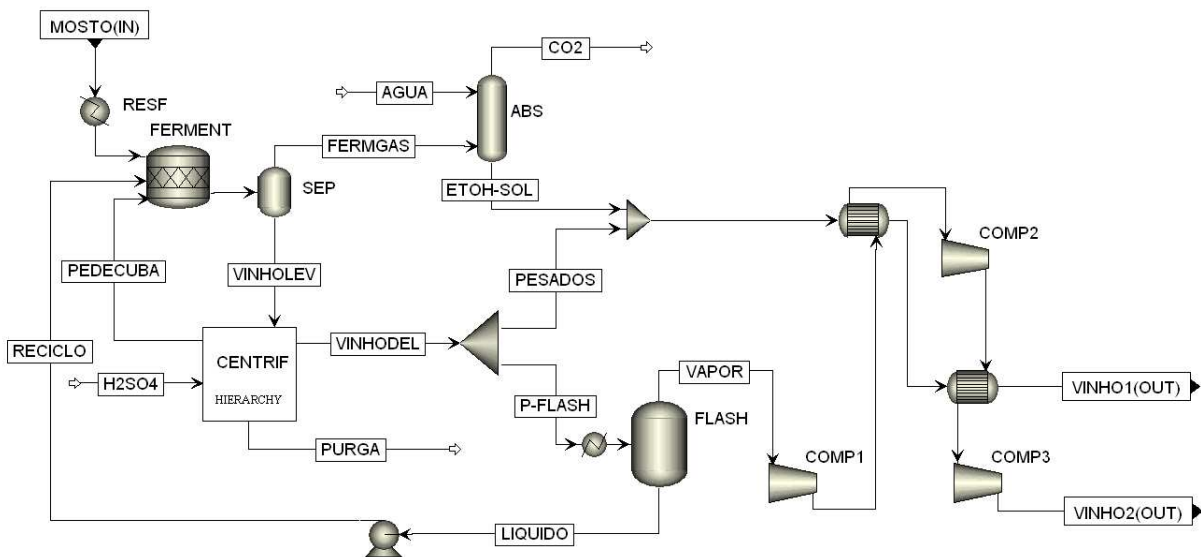


Figura 3.18: Fluxograma do processo de fermentação extrativa a vácuo.

Maiores detalhes sobre as simulações dos processos alternativos de fermentação são apresentados no Capítulo 6.

3.5.3 Produção de etanol de 2ª geração

A simulação do processo de produção de etanol de 2ª geração considerou um processo de pré-tratamento do material lignocelulósico por explosão a vapor seguido ou não por deslignificação alcalina, e hidrólise enzimática. Estas operações foram inseridas na simulação do processo integrado de produção de etanol de 1ª e 2ª geração no bloco 2G, como mostrado na Figura 3.19.

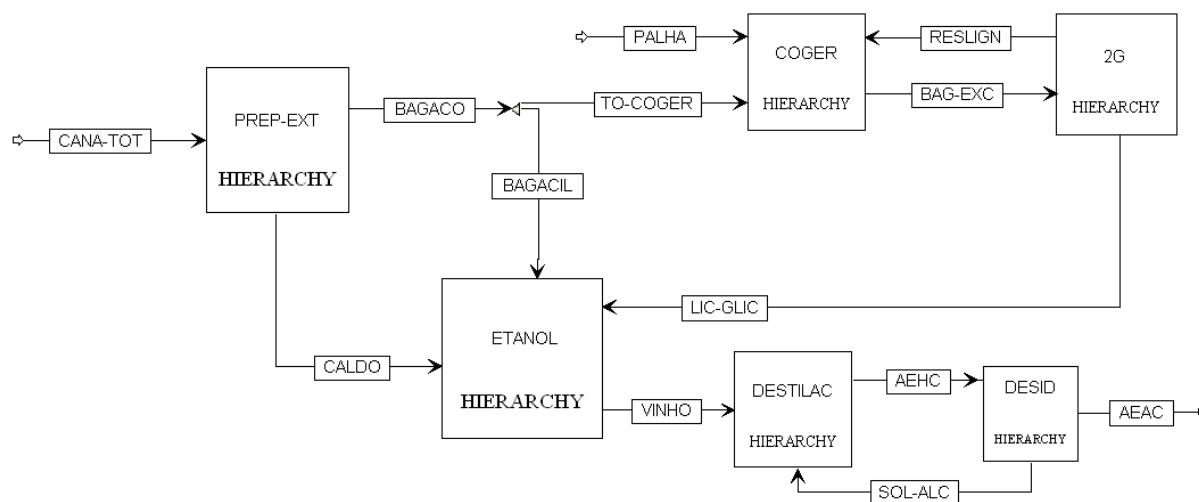


Figura 3.19: Fluxograma do processo integrado de produção de etanol de 1ª e 2ª geração.

Inicialmente foram considerados dois níveis tecnológicos para produção de etanol de 2ª geração; no primeiro (Figura 3.20) é considerado um nível atual de tecnologia, enquanto no segundo (Figura 3.21) melhorias no processo são analisadas.

Na hidrólise atual, o material lignocelulósico excedente da unidade de cogeração (BAG-EXC), composto por bagaço e palha que não são queimados para produção de energia, é alimentado no reator de explosão a vapor junto a uma corrente de vapor (STEAM). No reator de explosão ocorrem reações de hidrólise da celulose e hemicelulose. O vapor é liberado e o bagaço pré-tratado (BAGEXP) é filtrado para remoção do licor de pentoses (LICOR-P), que é biodigerido para produção de biogás. O bagaço pré-tratado (BPT) é alimentado no reator de hidrólise enzimática; os produtos da hidrólise são filtrados e a fase

sólida (CELULIGN), que contém a maior parte da lignina, é utilizada como combustível nas caldeiras da unidade de cogeração, enquanto que o licor de glicose (LIC-HEXO) é enviado à fermentação junto com o caldo de cana-de-açúcar.

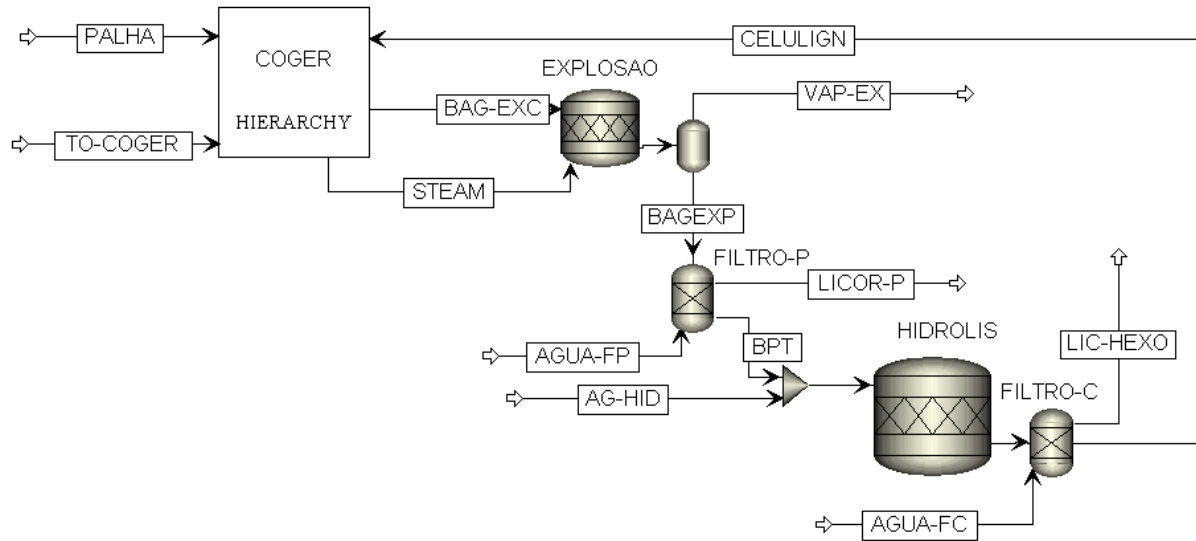


Figura 3.20: Fluxograma do processo de produção de etanol de 2ª geração - tecnologia atual.

Na hidrólise com tecnologia futura é considerada uma etapa de deslignificação alcalina posterior ao pré-tratamento; esta operação promove a solubilização da lignina do bagaço pré-tratado, aumentando o rendimento da hidrólise enzimática. Após a deslignificação a fase sólida é separada utilizando-se um filtro, no qual a polpa de celulose (BDESL) é separada da lignina dissolvida (LIGNIN), que é precipitada utilizando-se ácido sulfúrico. Após a adição de ácido a mistura é novamente filtrada para recuperação da lignina (LIGNINA), que é utilizada como combustível na caldeira. A polpa de celulose obtida após a deslignificação é hidrolisada; a celulose não consumida (CELULOSE) também é utilizada como combustível na caldeira. O licor de pentoses (LICOR-P) obtido no pré-tratamento é misturado ao licor de hexoses (LIC-HEXO) obtido na hidrólise, quando se considera a fermentação das pentoses a etanol.

Os parâmetros adotados nas simulações são apresentados na Tabela 3.23.

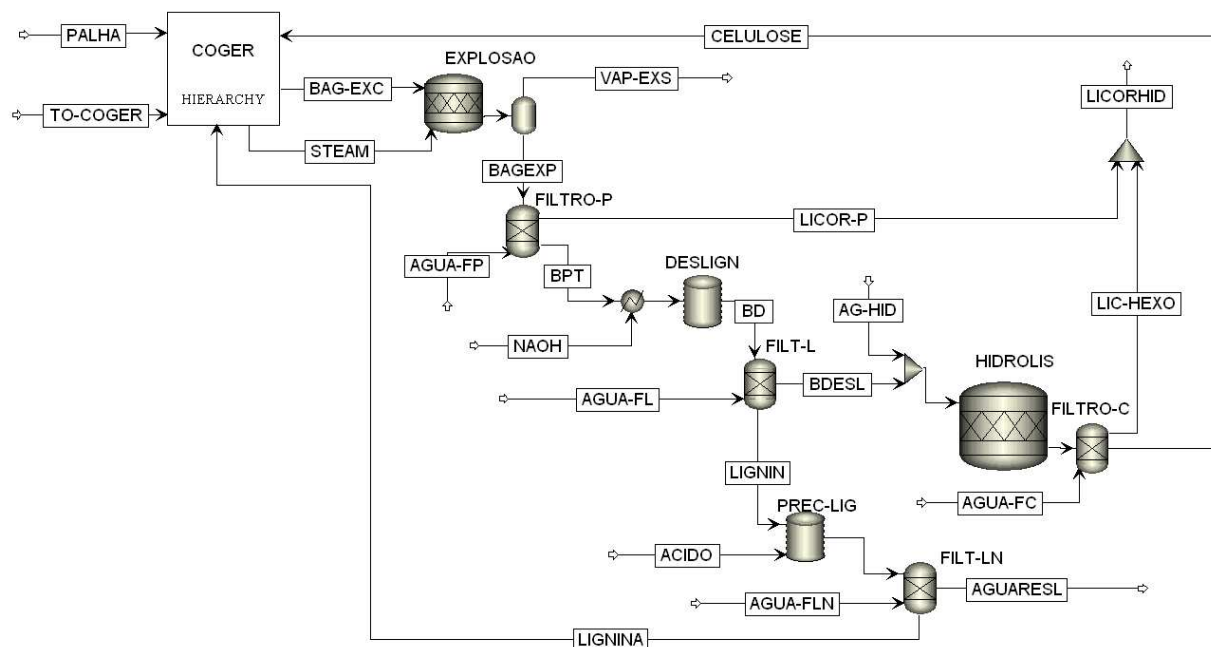


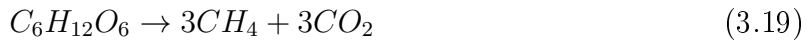
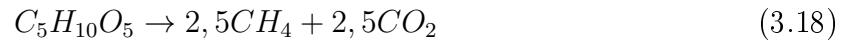
Figura 3.21: Fluxograma do processo de produção de etanol de 2ª geração - tecnologia futura.

Tabela 3.23: Parâmetros dos processos de produção de etanol de 2ª geração simulados.

Parâmetro		Hidrólise atual	Hidrólise futura
Explosão	Conversão de hemicelulose	70%	70%
	Conversão de celulose	2%	2%
a vapor	Tempo de reação	15 min	15 min
	Temperatura	190°C	190°C
Deslignificação	Temperatura	-	100°C
	Tempo de reação	-	1 h
alcalina	Concentração de NaOH	-	1%
	Lignina dissolvida	-	90 %
Hidrólise	Conversão de celulose	60%	70%
	Teor de sólidos	10%	15%
enzimática	Temperatura	50°C	50°C
	Tempo de reação	72 h	48 h

Nos cenários em que foi considerada fermentação das pentoses a etanol, conversão de 80% foi utilizada; nos cenários em que o licor de pentoses foi biodigerido, considerou-se eficiência de remoção de DQO (demanda química de oxigênio) de 70% (conversão das equações 3.18 e 3.19) e reações de formação de metano a partir das pentoses e das hexoses

do licor:



Assim, o biogás produzido possui fração volumétrica de metano igual a 50%.

Em todos os filtros considerou-se vazão de água de lavagem igual à quantidade de torta produzida, a 80°C, com eficiência de retenção de sólidos insolúveis de 99,5% e perdas de solúveis de 10%. A umidade das polpas foi considerada igual a 50% quando o produto é queimado na caldeira (para os resíduos) e 65% para a polpa de celulose alimentada na hidrólise enzimática.

Resultados das simulações dos processos de produção de etanol de 2ª geração são apresentados nos Capítulos 7 a 9.

3.6 Metodologia de análise de viabilidade econômica

Uma das possíveis formas de comparação entre alternativas de processo é a realização de análise de viabilidade econômica. Neste trabalho, a análise de viabilidade econômica de diferentes alternativas de processo foi baseada na determinação da taxa interna de retorno (TIR) e custos de produção para um fluxo de caixa no qual todas as receitas e despesas estão incluídas. Os principais parâmetros adotados para a elaboração do fluxo de caixa neste trabalho são apresentados na Tabela 3.24.

Neste trabalho, as simulações descritas nas seções anteriores fornecem os parâmetros para a análise econômica do processo, tais como consumo de insumos (por exemplo, cana-de-açúcar, catalisadores, palha e outros) e a quantidade de produtos (etanol e eletricidade).

Tabela 3.24: Principais parâmetros adotados para elaboração do fluxo de caixa.

Parâmetro	Valor
Vida útil do projeto	25 anos
Valor residual dos equipamentos	0
Construção e start-up	2 anos
Depreciação (linear)	10 anos
Impostos (de renda e contribuições sociais)	34 %

O investimento é calculado baseado em dados fornecidos pela indústria (como mostrado na seção 4.1 e no Apêndice A); preços para insumos e produtos são calculados como preços médios obtidos nos últimos anos (CEPEA, 2011; UDOP, 2011).

Na análise econômica foram considerados 160 empregados na destilaria convencional (produção de 2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano), com salários e encargos médios por trabalhador de R\$ 3000/mês; a participação do custo de outros insumos em relação ao custo da cana-de-açúcar foi definida como 27%.

Uma das variáveis empregadas para fornecer bases na avaliação da competitividade do etanol celulósico na literatura é o MESP (*minimum ethanol selling price*), calculado como o preço de venda do etanol na porta da fábrica que fornece valor presente líquido (VPL) zero para uma TIR de 10%, descontados os impostos (HUMBIRD et al., 2011). No entanto, neste trabalho foram utilizados apenas a TIR e o custo de produção. O custo de produção é calculado como o preço pago ao produtor por todos os produtos de forma que a TIR do empreendimento seja igual a 0, diminuindo-se simultaneamente e com a mesma proporção o preço de todos os produtos a partir dos preços de venda considerados. Assim, foi utilizada uma planilha eletrônica¹ que permite o cálculo da TIR e dos custos de produção a partir das informações de investimento, produtos e custos envolvidos.

¹Planilha eletrônica para análise econômica desenvolvida por Marcelo Pereira da Cunha

Capítulo 4

Avaliação de plantas de produção de etanol usando SuperPro Designer

Neste capítulo são apresentados alguns trabalhos desenvolvidos utilizando-se o simulador SuperPro Designer (INTELLIGEN, INC., 2009).

Em todos os trabalhos apresentados neste capítulo, a simulação desenvolvida usando o SuperPro Designer forneceu os resultados (produção de etanol, eletricidade) e a demanda de vapor; a produção de vapor e energia elétrica foi calculada utilizando-se planilhas eletrônicas, que por sua vez utilizavam como base os resultados da simulação. A análise econômica do processo também foi realizada por meio de planilhas eletrônicas.

4.1 Avaliação preliminar da produção de etanol e eletricidade em destilarias autônomas

A avaliação técnico-econômica de diferentes configurações de destilaria autônoma é apresentada no trabalho *Evaluation of ethanol and bioelectricity production from sugarcane in autonomous distilleries*, submetido para publicação na revista *Biomass and Bioenergy* e

atualmente em fase de revisão. Neste trabalho diferentes cenários foram simulados usando o simulador SuperPro Designer para avaliação do impacto de melhorias no processo, incluindo aumento da produção de energia elétrica, na taxa interna de retorno e nos custos de produção. Para analisar o sistema de cogeração e os aspectos econômicos foram utilizadas planilhas eletrônicas. Os resultados deste trabalho mostram que o uso integral da cana-de-açúcar, considerando a recuperação de parte da palha produzida no campo para produção de energia elétrica na usina aumenta a viabilidade econômica do processo. Uma importante conclusão apresentada neste trabalho se refere ao impacto do custo da palha na rentabilidade do processo quando 50% da palha produzida no campo é transportada até a indústria: verifica-se que a taxa interna de retorno do empreendimento não é significativamente alterada para alterações de 15% no preço médio da palha, considerando-se seu impacto em todo o empreendimento ao longo de sua vida útil.

Evaluation of ethanol and bioelectricity production from sugarcane in autonomous distilleries *

Abstract

Production of first generation ethanol and bioelectricity from sugarcane in an autonomous distillery was evaluated through simulation using software SuperPro Designer and electronic spreadsheet. The internal rate of return (IRR) and ethanol and bioelectricity production costs were determined for different production scenarios, considering improvements on the energy production from sugarcane bagasse and on the bioethanol production process, the use of part of sugarcane trash and selling of surplus bioelectricity. Economic risk and sensitivity analyses were carried out to evaluate impacts of changes in the economic parameters (prices and costs) on both the IRR and production costs. It was verified that selling of surplus bioelectricity positively influences ethanol production costs and the IRR.

1 Introduction

Brazil produces bioethanol from sugarcane on a large scale basis since the 1970s (Bake et al., 2009; Borrero et al., 2003). Increase on the demand for the biofuel as a substitute or complement of gasoline (Huang et al., 2009) has motivated the search for more efficient means of production, since its production process presents large potential for improvement (Cheng and Wang, 2008). As a consequence, the evaluation of conventional ethanol production and the identification of critical process parameters are required. Brazil and the United States, which produces ethanol from corn, are the largest ethanol producers in the world (Balat et al., 2008); however, net energy of ethanol production from sugarcane is more positive than that from corn (Leite et al., 2009): sugarcane bagasse, one of the main

*Co-autores deste trabalho: M.P. Cunha, C.D.F. Jesus, C.E.V. Rossell, R. Maciel Filho e A. Bonomi

by-products of sugarcane processing, is used as fuel in cogeneration systems (Beeharry, 1996), providing steam and electric energy to supply the bioethanol production process. Thus, a 1st generation ethanol plant may produce electric energy to sell to the grid, if there is a surplus produced during cogeneration. For the past few years, growing interest on production of electricity in ethanol production plants has been observed, as it may improve revenues and competitiveness of sugarcane ethanol and sugar (Ensinas et al., 2007). In addition, it is believed that in short to mid-term, electricity from sugarcane residues could become a product as important as ethanol or sugar (Walter and Ensinas, 2010).

Today sugarcane processing plant, on which sugarcane is converted into fuel (ethanol), food (sugar), energy (electricity) and other useful byproducts (like bagasse, used as fuel or as cattle feed, vinasse and filter cake, which are used as fertilizers) already fits into the concepts of a biorefinery (Uihlein and Schebek, 2009). In order to compete with conventional petro-chemical processes, biorefineries, among other issues, must achieve maximum efficiencies with improved design, and as such present open and complex design problems from a systems perspective (Kokossis and Yang, 2010). The processing of renewable feedstock is presented as an emerging field of process systems engineering (PSE) by Klatt and Marquardt (2009), who highlight the need to develop novel, large scale processes that deal with the conversion of different renewable materials into fuels or platform chemicals. The employment of modeling, simulation and optimization tools in biorefineries has been increasingly investigated for the past few years (Huang et al., 2009; Alvarado-Morales et al., 2009; Cardona and Sánchez, 2007; Dias et al., 2009; Klein-Marcuschamer et al., 2010; Ramírez et al., 2008; Seabra et al., 2010; Tao and Aden, 2009), aiming the improvement of process routes and evaluation of economic and environmental impacts of different process configurations and feed stocks.

The use of lignocellulosic materials for 2nd generation bioethanol production has been investigated with increasing interest for the past years, but it has not yet become a reality, in spite of its advantages from the sustainability point of view (these materials are usually of low value or obtained as a process residue, like sugarcane bagasse) (Jiménez-González and Woodley, 2010). In Brazil, 2nd generation ethanol production will most likely be derived from sugarcane residues like bagasse and trash; because these are used as fuels to supply the energy requirements of the production process in conventional 1st generation plants, the amount of lignocellulosic material available for use as feedstock for 2nd generation ethanol production is closely related to the energy performance of the plant. Thus, the conventional ethanol production process from sugarcane must be studied and optimized as

well, in order to improve the availability of lignocellulosic materials for use as feedstock for 2nd generation ethanol production in the future.

In this work, simulations of ethanol production from sugarcane were carried out using SuperPro Designer 7.5 (Intelligen, Inc) in order to evaluate internal rate of return and production costs within the industrial site. A "standard" autonomous distillery is considered, in which 500 metric tons of sugarcane (TC) per hour are processed, producing approximately 1000 m³/day of anhydrous bioethanol, during roughly 170 days/year (sugarcane harvest season). Process data used to simulate the unit operations were obtained from industrial sites and from literature. Data for investment calculations were provided by Dedini Indústrias de Base S/A, the largest Brazilian manufacturer of sugarcane plants (Dedini, 2009). The model developed in this work allows the evaluation of the productivity (both bioethanol and bioelectricity) as well as economic impacts of different process configurations, which provides ground for comparing the competitiveness of different production scenarios. Preliminary results considering 2nd generation ethanol production from the lignocellulosic biomass (that will be presented in a future work) corroborated the results obtained in this work, in terms of the importance of the integral use of the sugarcane for bioenergy production.

2 Materials and Methods

2.1 Process basis

In this work an autonomous distillery was evaluated, on which all the sugarcane processed is used to provide sugars for fermentation, producing ethanol. A general flow diagram describing the main steps required for the sugarcane 1st generation ethanol production process in an autonomous distillery is illustrated in Figure 1.

In this work different scenarios for the production of ethanol and electricity from sugarcane were simulated, considering different levels of technological improvements for the same standard plant, assuming constant sugarcane quality and amount processed, even though certain fluctuations on these values occur in practice; electrical and mechanical power demands were estimated based on the amount of sugarcane processed, considering typical parameters found in the industry (Ensinas et al., 2007).

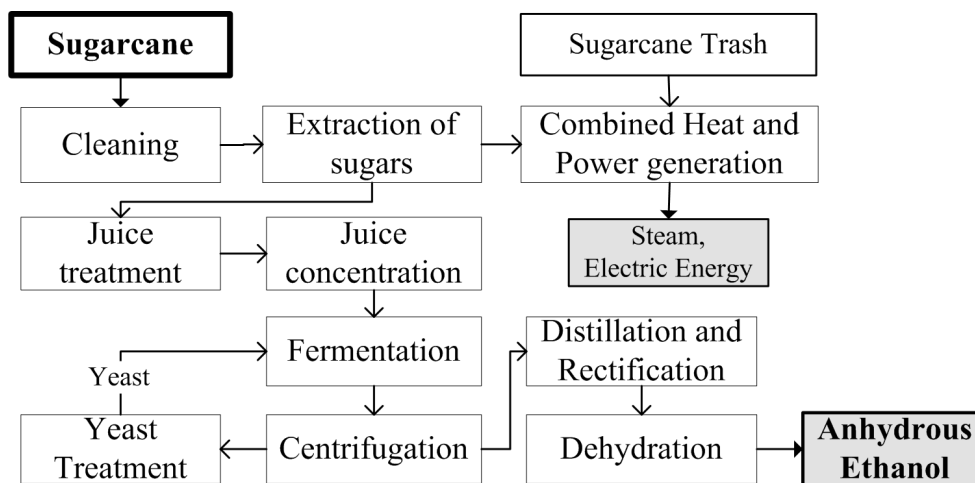


Figure 1: Simplified block flow diagram of the 1st generation anhydrous bioethanol production process from sugarcane in an autonomous distillery.

2.2 Process simulation procedure

Operating and process parameters of the autonomous distillery were obtained in the literature and from operating industries. A "standard" plant is considered, with unit operations typical of those found in the Brazilian bioethanol industry. 500 TC per hour are processed for production of around 1000 m³/day of anhydrous bioethanol (99.3 wt % ethanol).

Firstly, a mass balance of the process was carried out using a spreadsheet, in which usual industrial parameters (efficiency of unit operations, amount of input materials and yields) were employed; these are presented in Table 1. Then, simulation was carried out using software SuperPro Designer 7.5 from Intelligen, Inc, considering the unit operations indicated in Fig. 1, except for the operations related to the energy cogeneration system. Using the spreadsheet, information required to supply the simulation was calculated, such as component separation on splits representing unit operations (like mills and settlers, among others) that are not available on the simulator.

In the cogeneration operations, where steam and electric energy are produced, calculation was performed using a conventional spreadsheet, since the simulation software, at the moment, does not include the procedures required to perform its simulation. A simplified SuperPro Designer flowsheet, displaying only the most important unit operations of the simulation of bioethanol production process is shown in Figure 2.

Table 1: Main parameters adopted in the simulation of the "standard" plant.

Parameter	Value	Unit
Sugarcane crushing rate	500	TC/h ^a
Days of operation	167	days/year
Fibre on sugarcane	12	wt %
TRS (total reducing sugars) on sugarcane	14.7	wt%
Amount of sugarcane trash produced in the field	140	kg/TC ^b
Dirt removal on sugarcane cleaning	90	%
Sugar losses on sugarcane cleaning	0.8	kg/TC
Sugars recovery on the mills	96	%
Sugarcane bagasse water content	50	wt %
Recovery of sugars on juice treatment	99.5	%
Fermentation yield	90	%
Ethanol recovery on distillation and dehydration	99.7	%

^aTC: Tons of sugarcane

^bDry basis

Several hypothetical components were inserted into the simulator database, in order to represent the process more accurately; they are part of sugarcane composition (cellulose, hemicellulose, lignin, aconitic acid, which represents the acids present in sugarcane structure, and potassium oxide, which represents all the minerals), material dragged along with sugarcane (dirt), by-products (such as aconitate, formed during juice treatment) or input material (flocculant polymer, used on juice treatment in the settler). Data for these components were obtained in the literature (Wooley and Putsche, 1996; Mantelatto, 2005). Some operations, not available in the simulation platform, were simulated considering the most important characteristics of the operation. Examples are the mills used to extract the sugar juice, that are simulated considering a split operation, separating bagasse and sugar juice, considering a given yield in order to obtain the desired composition of the products. Energy demands of unit operations that are not available in the simulator database, such as extraction of sugars in the mills, azeotropic distillation and adsorption onto molecular sieves (processes used on ethanol dehydration), were obtained in the literature (Ensinas et al., 2007; Andrietta, 2009).

2.3 Bioethanol production process

In an autonomous distillery, all the steps illustrated in Figure 1 (sugarcane reception and cleaning, extraction of sugars, juice treatment and concentration, fermentation, distil-

lation and dehydration of ethanol, along with cogeneration) take place during anhydrous bioethanol production.

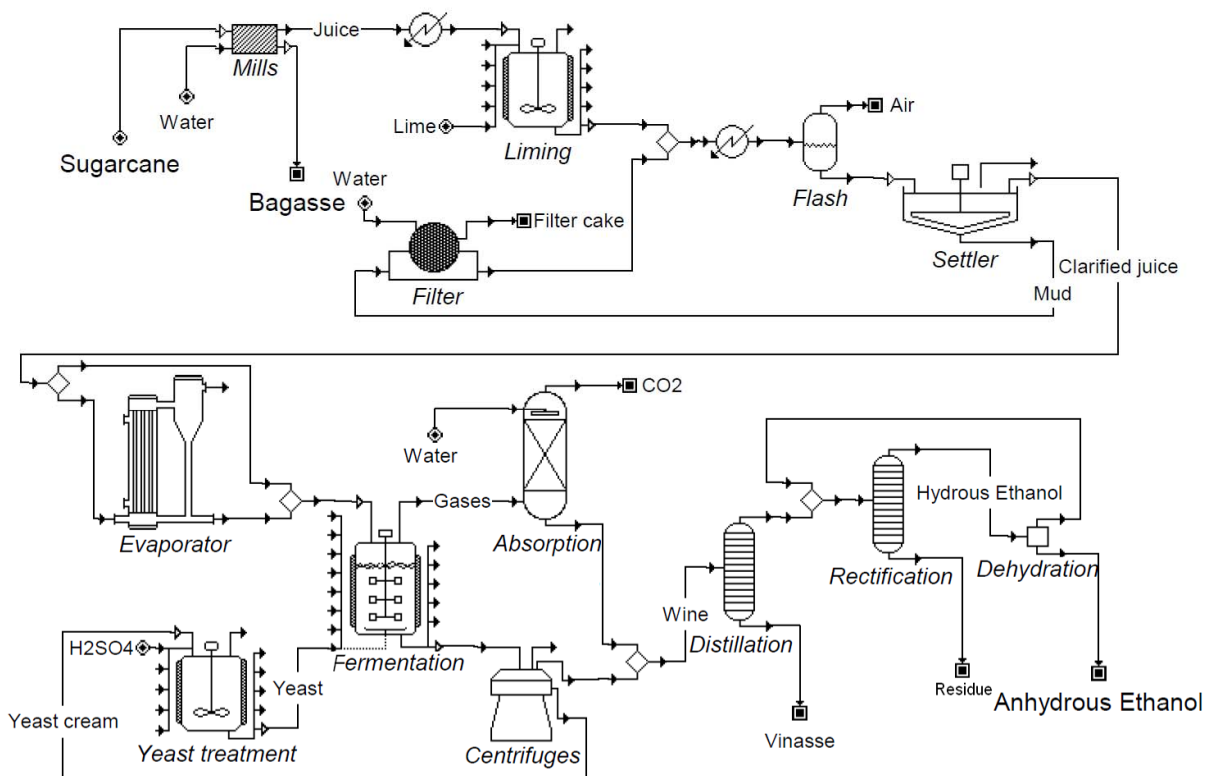


Figure 2: Simplified flowsheet of the simulation of the 1st generation bioethanol production process carried out using SuperPro Designer.

Dirt carried along from the field is usually removed from sugarcane using wash water, which is recycled to the cleaning process after removal of dirt and other impurities. Extraction of sugars is done using mills, where sugarcane juice and bagasse are separated; water is used to improve sugars recovery at a rate of 28 wt% of sugarcane flow.

Impurities present on sugarcane juice (minerals, salts, organic acids, dirt and fiber particles) must be removed prior to fermentation. In this work a physicochemical treatment consisting of separation of fibers and sand in screens, heating of juice from 30 to 70°C, addition of lime along with a second heating, up to 105°C, removal of air (flash) and addition of a flocculant polymer and final removal of impurities using a settler is assumed. Mud obtained in the settler is filtrated to improve sugars recovery.

Clarified juice contains around 15 wt % solids, mainly sugars (sucrose and reducing

sugars fructose and glucose; all the reducing sugars were represented in the simulation as glucose); a fraction of the clarified juice is concentrated on 5-stage multiple effect evaporators (MEE) up to 65 wt% solids. The concentrated juice is mixed with the remaining clarified fraction to produce a final juice containing 22.5 wt% solids that is cooled and fed to the fermentors.

Conversion of sugars into ethanol takes place in a fed-batch fermentation process with cells recycle, the typical configuration employed in Brazilian ethanol plants (Brethauer and Wyman, 2010; Pellegrini and Oliveira Junior, 2011); on this process configuration, yeast recovered through acid treatment from a previous fermentation batch is fed to the fermentor prior to the juice; after addition of the juice, the mixture remains in the reactor for a few hours, and the sugars are fermented into ethanol, carbon dioxide and by-products (other alcohols, organic acids, etc). The fermented liquor (wine) produced in the fermentation is centrifuged to remove yeast cells, which undergo a chemical treatment using water and sulfuric acid to reduce bacterial contamination. Yeast cells are used on the next batch, while centrifuged wine is purified on the distillation and rectification columns, producing hydrous (around 93 wt%) ethanol. Anhydrous ethanol (99.3 wt%) is produced using alternative separation processes due to the formation of an azeotrope between water and ethanol (95.6 wt%).

Two dehydration processes were considered: azeotropic distillation using cyclohexane as entrainer, which is the most common and most energy-intensive process used in ethanol dehydration, and adsorption onto molecular sieves, which presents the lowest energy consumption among the commercial dehydration processes available (Simo et al., 2008), although it requires a large investment (Dedini, 2009).

Since none of these processes are appropriately represented by the unit operations available in the process simulator, both were simulated as material splitters with typical industrial parameters for separation (production of anhydrous ethanol with 99.3 wt% ethanol) and steam consumption (around 0.65 kg of 6 bar steam per liter of anhydrous ethanol produced in the adsorption system and 1.50 kg of 2.5 bar steam per liter of anhydrous ethanol produced by azeotropic distillation with cyclohexane) (Andrietta, 2009; Meirelles, 2006).

The main process parameters for the whole bioethanol production process are those listed in Table 1.

2.4 Cogeneration systems

Conventional plants are equipped with boilers for the production of 22 bar steam, in which sugarcane bagasse, produced in the mills, is used as fuel. The steam produced in the boilers is used to produce electricity in back pressure steam turbines and as thermal energy for the process, besides being used in mechanical drivers in the sugarcane preparation and juice extraction systems.

A 90 bar cogeneration system with back pressure and condensing steam turbines for production of steam and electric energy is considered as well, in scenarios where surplus electricity is sold to the grid. The amount of sugarcane bagasse available for cogeneration and the process steam demand are obtained in the simulation and used to determine the parameters of the coproduction of heat and power (CHP) plant; as a result, the amount of surplus bagasse or electric energy available for sale is determined. The main parameters of the CHP system are shown in Table 2.

Besides the use of more efficient boilers (90 bar), three other process improvements, in the cogeneration sector, were considered: the use of electric drives for mills and other equipments, replacing the lower-efficiency mechanical drivers (Ensinas et al., 2007); reduction of 20% on process steam consumption, due to possible thermal integration among process streams; and the use of sugarcane trash as fuel in boilers.

Steam reduction may be accomplished using Pinch Analysis - different authors (Ensinas et al., 2007; Dias et al., 2009; Franceschin et al., 2008; Pfeffer et al., 2007) applied this method to analyze the thermal integration of the bioethanol production process; 20% of reduction on steam consumption can be considered.

Sugarcane trash is composed by leaves and tops, and nowadays is burned before harvest or left in the field; a fraction of the trash generated may be recovered and used as fuel in the plant. In this work, 50 % of trash produced in the field is transported to the plant and used as fuel for the production of steam and electricity; the remaining fraction is left in the field for agricultural purposes, in order to provide control of weeds and diseases (Braunbeck et al., 1999; Hassuani et al., 2005), as well as recycling nutrients for sugarcane growth.

In all the cases where excess steam is produced, the excess steam is condensed on condensing steam turbines, increasing the amount of electricity produced, as illustrated in Figure 3.

Table 2: Main parameters considered in the simulation of the CHP system (Dias et al., 2009).

Parameter	Value	Unit
22 bar - boiler thermal efficiency	75	%
90 bar - boiler thermal efficiency	86	%
High pressure steam turbines isentropic efficiency	72	%
Intermediate pressure steam turbines isentropic efficiency	81	%
Condensation turbine isentropic efficiency	70	%
Mechanical drivers - turbine isentropic efficiency	55	%
Generator efficiency	98	%
Sugarcane bagasse LHV (50 wt% water)	7565	kJ/kg
Sugarcane trash LHV (15 wt % water)	12960	kJ/kg
Electric power demand of the distillery	12	kWh/TC
Mechanical power demand - cane preparation and juice extraction	16	kWh/TC
Electric power demand of the distillery - electric drivers	30	kWh/TC
Outlet pressure of high pressure steam turbine	22	bar
1 st extraction pressure	6	bar
2 nd extraction pressure	2.5	bar
Process steam pressure	2.5	bar

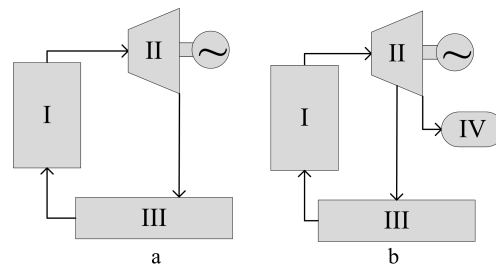


Figure 3: Simplified scheme of the cogeneration systems: (a) 22 bar boilers, with back pressure steam turbines (surplus bagasse); (b) 90 bar boilers with condensing-extracting steam turbines (surplus electricity). I: boiler; II: Turbine; III: Process; IV: Condenser.

2.5 Economic evaluation

On Tables 3 and 4 the basic parameters used in the economic analysis are presented.

First, economic analysis of each of the studied scenarios was carried out using the parameters presented in Tables 3 and the medium costs and prices reported in Table 4, evaluating the internal rate of return (IRR) for each scenario. Production costs were then calculated reducing ethanol, surplus bagasse and electricity prices simultaneously, at the same proportion, until real profits reached zero (i.e, internal rate of return per year equal to zero).

Table 3: Basic parameters used in the economic analysis.

Parameter	Value
Project lifetime	25 years
Salvage value of equipment	0
Construction and start-up	2 years
Depreciation (linear)	10 years
Tax rate (income and social contributions)	34.0%

Table 4: Basic parameters used in the sensitivity analysis.

Parameter	Minimum	Medium	Maximum
Overall investment	x_{min}	x	x_{max}
Sugarcane costs (US\$/t)	18.35	19.41	20.47
Sugarcane trash costs (US\$/t)	10.00	15.00	20.00
Electricity price (US\$/MWh)	59.00	70.50	82.00
Ethanol price (US\$/L)	0.46	0.50	0.55
Bagasse price (US\$/t)	18.35	19.41	20.47

x stands for the average investment required for each scenario; x_{min} and x_{max} consider an estimated standard deviation of 6.7%; sugarcane prices correspond to the 6 years moving average (Dec 2009 values) in São Paulo state (SP), from July 2000 to December 2009 (UDOP, 2009); electricity prices correspond to the minimum, medium and maximum prices on renewable energy auctions; anhydrous ethanol prices are the 6 years moving average of anhydrous ethanol prices paid to the producer (Dec 2009 values) in SP, from July 2000 to December 2009 (CEPEA, 2009) and sugarcane bagasse price is estimated to be equal to that of sugarcane.

3 Results and discussion

3.1 Simulation results

Different configurations were analyzed, combining the options shown in Table 5. Scenario I presents the typical traditional 1st generation autonomous distillery; scenarios II through IV present increasing levels of technological improvements considered in this work, which influence the production of electricity, allowing to increase the amount of bioelectricity to be sold to the grid.

Table 5: Parameters and conditions considered in the studied scenarios.

Parameter	I	II	III	IV
1 st generation anhydrous ethanol production	X	X	X	X
22 bar boilers	X			
Sell of surplus bagasse	X			
Dehydration by azeotropic distillation	X			
Dehydration by adsorption onto molecular sieves		X	X	X
90 bar boilers		X	X	X
Burning of surplus bagasse		X	X	X
Sell of surplus electricity		X	X	X
Electrification of drivers			X	X
Reduction of 20 % on process steam consumption			X	X
50 % of trash used				X

Investment costs were evaluated for each of the studied scenarios based on data provided by the industry (Dedini, 2009): an autonomous distillery processing 500 tons of sugarcane per hour, using azeotropic distillation and cogeneration for the production of 22 bar steam requires an investment of US\$ 150 million; Table 6 presents the distribution of the investment costs among sectors of the plant.

Table 6: Investment data for the traditional 1st generation autonomous distillery (Dedini, 2009).

Investment by sector	Share (%)
Sugarcane reception and juice extraction	15
Juice treatment, fermentation and distillation	17
Cogeneration system	30
Other sectors	38

Assumptions were made regarding investment changes for the process improvements considered: 40% increase on the distillation sector for the adsorption with molecular sieves process, 40% increase on the cogeneration sector due to the use of 90 bar boilers (Dedini, 2009) and 10% increase on the distillation sector due to the heat exchanger network for the 20 % reduction on steam consumption. The investment required for installing electric drivers was considered the same as for mechanical drivers, thus no change on investment was considered for this improvement. The capacity-ratio exponent of 0.6 was used for evaluating changes on the investment required for the cogeneration sector as a function of the amount of steam produced on each scenario. Simulation results for each of the studied scenarios are displayed in Table 7.

Table 7: Simulation results for the studied scenarios.

Parameters	I	II	III	IV
Anhydrous ethanol production - L/t sugarcane	83.3	83.3	83.3	83.3
Surplus bagasse - kg/t sugarcane	16.6	0	0	0
Surplus electricity sold - kWh/t sugarcane	0	68.2	80.3	161.5
Investment costs - 10 ⁶ US\$	150	191	194	215

3.2 Economic analysis

Table 8 presents the calculated ethanol and electricity production costs, besides the internal rate of return for each scenario, calculated as described on section 2.5.

Table 8: Ethanol and electricity production costs and the internal rate of return for each studied scenario.

Parameters	I	II	III	IV
Ethanol production costs - US\$/L	0.359	0.335	0.331	0.311
Electricity production costs - US\$/MWh		47.31	46.59	43.92
Internal rate of return - % per year	13.5	13.6	13.8	15.0

An economic risk analysis was carried out, in order to evaluate the impact of selling to the grid bioelectricity produced on the sugarcane processing plant. The values presented in Tables 3 and 4 were employed. An electronic spreadsheet was developed to evaluate the internal rate of return and ethanol and electricity production costs, on which a normal distribution of overall investment, ethanol, electricity and bagasse average prices, sugarcane and sugarcane trash costs presented in Table 4 were assumed for each alternative, considering 10,000 possible scenarios with random combinations of these variables. Results for a 99.7 % confidence interval for the internal rate of return on each scenario are illustrated in Figure 4.

The values obtained applying the same strategy for evaluation of ethanol and electricity production costs, in a 99.7 % confidence interval, are illustrated in Figures 5 and 6.

The results displayed in Figures 4, 5 and 6 show that the use of the whole sugarcane plant, that is, the use of the sugars as feedstock for bioethanol production and of ligno-cellulosic residues (bagasse and trash) for bioelectricity production provides considerable gains on both the profitability of the business and reduction of ethanol and bioelectricity production costs, the average IRR increased from less than 14% on scenarios where sugarcane trash is not used, to 15% on scenario IV, where 50% of the trash is used. In addition, production costs for both bioethanol and bioelectricity consistently decrease from scenario

I to scenario IV.

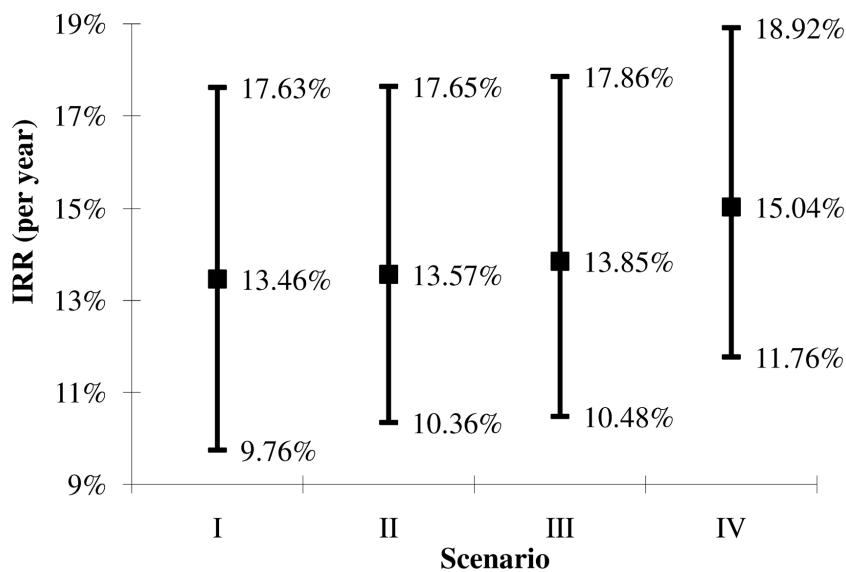


Figure 4: Internal rate of return (IRR) for each scenario - 99.7 % confidence interval.

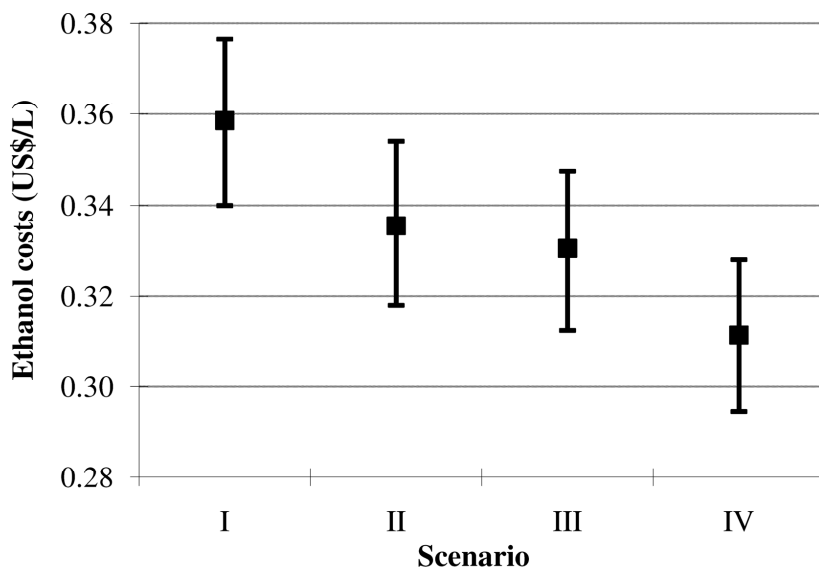


Figure 5: Ethanol production costs - 99.7% confidence interval.

Another important obtained result is that the range of variation of the IRR for a 99.7% confidence interval is smaller for scenario IV, in comparison with the other scenarios;

this means that besides providing more revenues, the whole use of the sugarcane plant (through the recovery and use of 50% of the trash generated in the field as fuel in boilers) and substantial production of bioelectricity decrease the risk of the business.

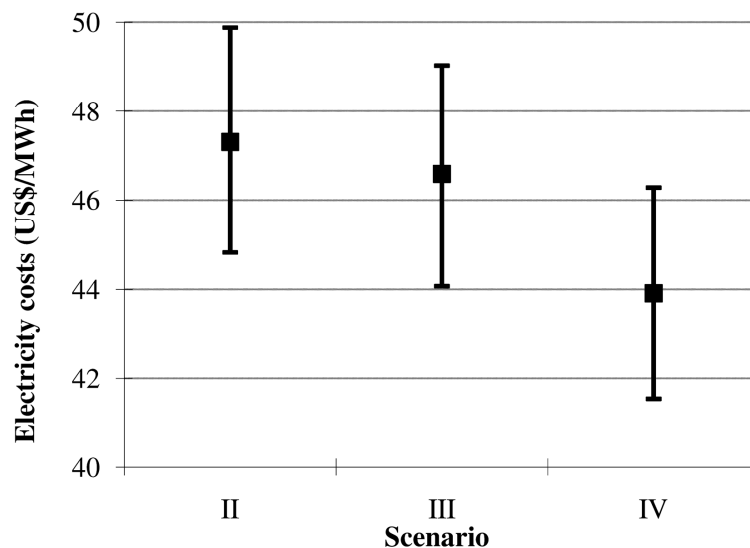


Figure 6: Electricity production costs - 99.7% confidence interval.

Sensitivity analyses for evaluation of the impact of investment, sugarcane and sugarcane trash costs, ethanol and electricity prices on the internal rate of return of the studied scenarios were carried out. Results are shown in Figures 7 through 11.

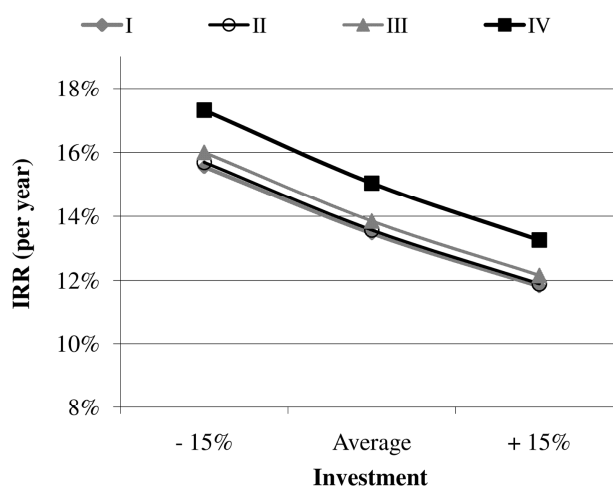


Figure 7: Impact of $\pm 15\%$ changes on the investment on the internal rate of return (IRR) for each scenario.

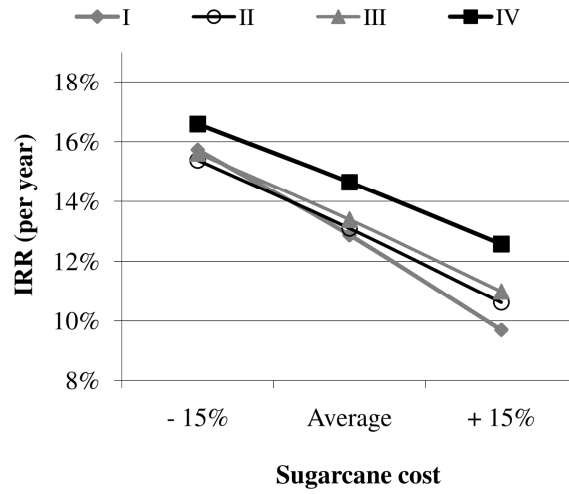


Figure 8: Impact of $\pm 15\%$ changes on sugarcane costs on the internal rate of return (IRR).

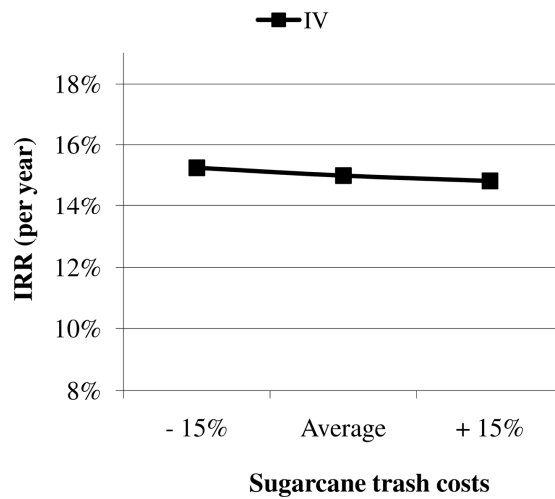


Figure 9: Impact of $\pm 15\%$ changes on sugarcane trash costs on the internal rate of return (IRR).

Ethanol prices (Fig. 10) present the largest impact on the internal rate of return (IRR) of the enterprise, followed by sugarcane costs (Fig. 8) and investment (Fig. 7). It can be verified that due to the fact that electricity is not a co-product on scenario I, the impact of ethanol prices and sugarcane costs on the IRR is more significant than on the other scenarios.

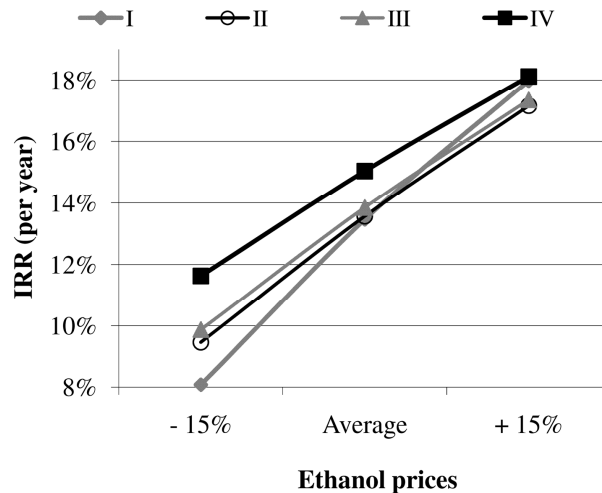


Figure 10: Impact of $\pm 15\%$ changes on ethanol prices on the internal rate of return (IRR).

The most interesting result is the impact of sugarcane trash costs on the IRR (Figure 9), which is not so significant in scenario IV, on which 50% of the trash generated in the field is used as fuel in the boiler; considering variations of $\pm 15\%$ on the average sugarcane trash cost, the IRR of the whole business varies from 14.8 to 15.2%. Sugarcane trash is currently burnt or left in the field because transportation costs are relatively high due to the low density of this lignocellulosic material, and a lot of effort has been spent trying to develop efficient means for trash recovery and transportation to the factory; however results obtained in this work show that the impacts of sugarcane trash costs on the profitability of an autonomous distillery producing bioethanol and bioelectricity are much less significant compared to other evaluated parameters, although the use of the trash is very important to increase the profitability and reduce the products production costs.

Since sugarcane costs are equivalent to roughly 60% of the final production costs of ethanol, a sensitivity analysis was carried out in order to evaluate the impacts of sugarcane costs on the final ethanol cost; results are presented in Figure 12.

Similar trends between the impact of sugarcane cost on ethanol production cost are observed for scenarios I and IV, even though ethanol costs are considerably lower on scenario IV; however, changes on ethanol costs due to increasing sugarcane cost are slightly smaller for scenario IV, due to the fact that the amount of bioelectricity sold to the grid is relatively larger.

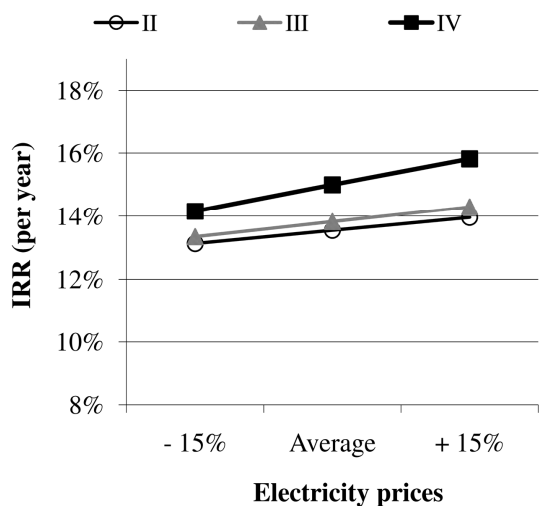


Figure 11: Impact of $\pm 15\%$ changes on electricity prices on the internal rate of return (IRR).

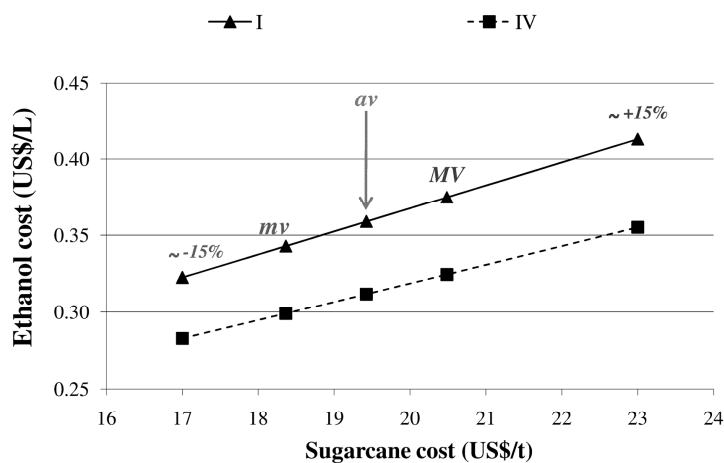


Figure 12: Evaluation of anhydrous ethanol production costs in scenarios I and IV for different sugarcane prices (for *mv*/*MV*: minimum and maximum 6-years moving average values for sugarcane costs, respectively and for variations of 15% on the average (*av*) sugarcane costs).

4 Conclusions

In this work simulation of a typical autonomous distillery for 1st generation anhydrous bioethanol production from sugarcane was carried out. Simulation of the plant with SuperPro Designer platform was adequate for a first approach, although it required the use

of spreadsheets for energy cogeneration calculations, increasing the difficulty on simulating the studied scenarios.

Integral use of the sugarcane and selling surplus electricity (scenarios II through IV) can improve the profitability of 1st generation ethanol production from sugarcane, as well as reduce ethanol production costs. The use of sugarcane trash as a fuel on cogeneration systems can ulteriorly reduce 1st generation ethanol production costs, since large amounts of electricity are available for sale.

5 Acknowledgements

The authors acknowledge Dedini Indústrias de Base S/A for supplying data for investment calculations and FAPESP for financial support to present the results of this work at ESCAPE-20 (Ischia-Italy), on June 2010.

References

- Alvarado-Morales, M., Terra, J., Gernaey, K., Woodley, J., Gani, R., 2009. Biorefining: Computer aided tools for sustainable design and analysis of bioethanol production. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 1171–1183.
- Andrietta, S., 2009. Optimal industrial fermentation. In: *BIOEN Workshop on Process for ethanol production*. FAPESP, São Paulo.
URL http://www.fapesp.br/eventos/2009/09/10_bioen/Silvio_Roberto.pdf
- Bake, J., Junginger, M., Faaij, A., Poot, T., Walter, A., 2009. Explaining the experience curve: Cost reductions of brazilian ethanol from sugarcane. *Biomass and Bioenergy* 33, 644–658.
- Balat, M., Balat, H., Öz, C., 2008. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 551–573.
- Beeharry, R., 1996. Extended sugarcane biomass utilisation for exportable electricity production in mauritius. *Biomass and Bioenergy* 11, 655–661.
- Borrero, M., Pereira, J., Miranda, E., 2003. An environmental management method for sugar cane alcohol production in brazil. *Biomass and Bioenergy* 25, 287–299.

- Braunbeck, O., Bauen, A., Rosillo-Calle, F., Cortez, L., 1999. Prospects for green cane harvesting and cane residue use in brazil. *Biomass and Bioenergy* 17, 495–506.
- Brethauer, S., Wyman, C., 2010. Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. *Bioresource Technology* 101, 4862–4874.
- Cardona, C. A., Sánchez, O. J., 2007. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology* 98, 2415–2457.
- CEPEA, 2009. Ethanol prices. Tech. rep., Center for Advanced Studies on Applied Economics.
URL <http://www.cepea.usp.br/etanol>
- Cheng, H.-O., Wang, F.-S., 2008. Optimal biocompatible solvent design for a two-stage extractive fermentation process with cell recycling. *Computers and Chemical Engineering* 32, 1385–1396.
- Dedini, 2009. Investment data for sugarcane mills, private communication.
- Dias, M., Ensinas, A., Nebra, S., Filho, R. M., Rossell, C., Maciel, M., 2009. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 1206–1216.
- Ensinas, A., Nebra, S., Lozano, M., Serra, L., 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conservation and Management* 48, 2978–2987.
- Franceschin, G., Zamboni, A., Bezzo, F., Bertucco, A., 2008. Ethanol from corn: a technical and economical assessment based on different scenarios. *Chemical Engineering Research and Design* 86, 488–498.
- Hassuani, S., Leal, M., Macedo, I. (Eds.), 2005. Biomass power generation - Sugar cane bagasse and trash. PNUD e CTC, Piracicaba.
- Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Al-Dajani, W., Tschirner, U., Cairncross, R., 2009. Effect of biomass species and plant size on cellulosic ethanol: A comparative process and economic analysis. *Biomass and Bioenergy* 33, 234–246.

- Jiménez-González, C., Woodley, J., 2010. Bioprocesses: Modeling needs for process evaluation and sustainability assessment. *Computers and Chemical Engineering* 34, 1009–1017.
- Klatt, K.-U., Marquardt, W., 2009. Perspectives for process systems engineering - personal views from academia and industry. *Computers and Chemical Engineering* 33, 536–550.
- Klein-Marcuschamer, D., Oleskiewicz-Popiel, P., Simmons, B., Blanch, H., 2010. Technoeconomic analysis of biofuels: A wiki-based platform for lignocellulosic biorefineries. *Biomass and Bioenergy* 34, 1914–1921.
- Kokossis, A., Yang, A., 2010. On the use of systems technologies and a systematic approach for the synthesis and the design of future biorefineries. *Computers and Chemical Engineering* 34, 1397–1405.
- Leite, R., Leal, M., Cortez, L., Griffin, W., Scandiffio, M., 2009. Can brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol? *Energy* 34, 655–661.
- Mantelatto, P. E., 2005. Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento. Master's thesis, Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- Meirelles, A., 2006. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol. FAPESP, Lorena.
URL <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>
- Pellegrini, L., Oliveira Junior, S., 2011. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermo-economic and environmental analysis and optimization. *Energy* 36, 3704–3715.
- Pfeffer, M., Wukovits, W., Beckman, G., Friedl, A., 2007. Analysis and decrease of the energy demand of bioethanol-production by process integration. *Applied Thermal Engineering* 27, 2657–2664.
- Ramírez, E., Johnston, D., McAloon, A., Yee, W., Singh, V., 2008. Engineering process and cost model for a conventional corn wet milling facility. *Industrial crops and products* 27, 91–97.

- Seabra, J., Tao, L., Chum, H., Macedo, I., 2010. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass and Bioenergy* 34, 1065–1078.
- Simo, M., Brown, C., Hlavacek, V., 2008. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Computers & Chemical Engineering* 32, 1635–1649.
- Tao, L., Aden, A., 2009. The economics of current and future biofuels. In *Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* 45, 199–217.
- UDOP, 2009. Sugarcane prices. Tech. rep., Union of Biofuel Producers.
URL <http://www.udop.com.br/index.php?item=cana>
- Uihlein, A., Schebek, L., 2009. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: An assessment. *Biomass and Bioenergy* 33, 793–802.
- Walter, A., Ensinas, A., 2010. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy* 35, 874–879.
- Wooley, R., Putsche, V., 1996. Development of an aspen plus physical properties database for biofuels components. Tech. rep., National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, report No. NREL/MP-425-20685.

4.2 Produção de etanol de 2^a geração *versus* produção de eletricidade

Nesta seção é apresentado o trabalho *Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production?*, publicado na revista *Bioresource Technology*¹ em 2011. Neste trabalho diferentes cenários considerando a produção de etanol em destilarias autônomas e a produção integrada de etanol de 2^a geração foram analisados por meio de simulação utilizando-se o simulador SuperPro Designer e planilhas eletrônicas. Os cenários estudados consideram crescente nível tecnológico, variando desde a destilaria autônoma convencional, com inclusão de produção de energia elétrica excedente, melhorias no processo para reduzir o consumo de vapor, uso da palha, hidrólise enzimática da celulose e fermentação das pentoses. Análise econômica foi realizada, com cálculo da taxa interna de retorno e do custo de produção de etanol e eletricidade em cada cenário. Os resultados mostram que o uso da cana integral, com coleta de uma fração da palha, leva a uma melhoria dos indicadores econômicos. Além disso, a integração da produção de etanol de 2^a geração na destilaria autônoma só leva a aumentos significativos na produção de etanol por tonelada de cana quando são incluídas melhorias no processo, reduzindo o consumo de vapor, e quando uma parcela da palha é recolhida do campo, aumentando a disponibilidade de material lignocelulósico para ser utilizada como matéria prima na 2^a geração. No entanto, a produção de etanol de 2^a geração só será mais rentável que a destilaria autônoma otimizada (com maximização da produção de energia elétrica) quando elevados rendimentos de hidrólise e fermentação de pentoses estiverem disponíveis.

¹Reprinted from *Bioresource Technology*, 102, M.O.S. Dias et al., *Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production?*, p. 8965-8971, 2011, License Number 2739341157890, with permission from Elsevier



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production?

Marina O.S. Dias^{a,b,*}, Marcelo P. Cunha^a, Charles D.F. Jesus^a, George J.M. Rocha^a, José Geraldo C. Pradella^a, Carlos E.V. Rossell^a, Rubens Maciel Filho^{a,b}, Antonio Bonomi^a

^a Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Caixa Postal 6170, CEP 13083-970 Campinas, SP, Brazil

^b School of Chemical Engineering, University of Campinas (UNICAMP), Av. Albert Einstein, No. 500, CEP 13083-852 Campinas, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 February 2011

Received in revised form 27 June 2011

Accepted 30 June 2011

Available online 13 July 2011

Keywords:

Ethanol

Sugarcane

Hydrolysis

Economic evaluation

Simulation

ABSTRACT

Much of the controversy surrounding second generation ethanol production arises from the assumed competition with first generation ethanol production; however, in Brazil, where bioethanol is produced from sugarcane, sugarcane bagasse and trash will be used as feedstock for second generation ethanol production. Thus, second generation ethanol production may be primarily in competition with electricity production from the lignocellulosic fraction of sugarcane. A preliminary technical and economic analysis of the integrated production of first and second generation ethanol from sugarcane in Brazil is presented and different technological scenarios are evaluated. The analysis showed the importance of the integrated use of sugarcane including the biomass represented by surplus bagasse and trash that can be taken from the field. Second generation ethanol may favorably compete with bioelectricity production when sugarcane trash is used and when low cost enzyme and improved technologies become commercially available.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Current efforts to meet the increased demand for fuel ethanol in Brazil and elsewhere are primarily based on building new plants and increasing acreage for sugar cane cultivation (Soccol et al., 2010; Goldemberg and Guardabassi, 2009); however, further production increases will also have to be based on improved sugarcane cultivation to allow the production of more ethanol per hectare. Development of new technologies and improvements in existing processes will also be necessary to obtain more ethanol per ton of sugarcane. Agricultural productivity can be improved by such practices as low impact mechanization for no-till farming (CTBE, 2010), the use of new sugarcane varieties and perhaps, in the future, of transgenic sugarcane. Processing productivity can be increased by using the entire sugarcane plant as a feedstock (Soccol et al., 2010) through chemical and biochemical hydrolysis of surpluses bagasse and sugarcane trash or by production of other renewable fuels (BTL – biomass to liquid thermochemical route) (Naik et al., 2010; Walter and Ensinas, 2010) or chemicals (Fu and Holtzappple, 2010).

Utilization of the lignocellulosic biomass for ethanol production (second generation ethanol) would be preferable over sugar and

starch-based ethanol production (first generation ethanol) because of limited competition with food production and fewer changes in land use and less deforestation (Fu and Holtzappple, 2010; Sánchez and Cardona, 2008; Nigam and Singh, 2011).

The use of lignocellulosic materials as feedstock for second generation bioethanol production has not yet become an industrial reality due to the lack of efficient and low cost technologies which results in prohibitive investment and production costs as well as poor returns on investment (Cardona et al., 2010; Dias et al., 2010). The structure of the plant cell wall and the difficulties in hydrolyzing its main components (cellulose, hemicellulose and lignin) limit the application of plant biomass (Rodrigues et al., 2010). Sugarcane trash, comprised of sugarcane tops and leaves, and bagasse are lignocellulosic residues obtained during sugarcane cultivation and processing that are currently burnt, left in the field, or used for energy production.

It is possible to utilize these materials more efficiently. Sugarcane bagasse, especially, is already available at the sugarcane processing plant site, and ethanol production from bagasse may share part of the available conventional bioethanol production infrastructure (Dias et al., 2009). Analogous to an oil refinery, where all fractions of the petroleum barrel are exploited, the entire sugarcane plant should be transformed in the biorefinery as it already contributes roughly 70% to the cost of first generation ethanol (CGEE, 2009). The introduction of second generation ethanol or fuel production needs to take into account the demand from both domestic and international markets and competition from use of lignocellulosic biomass in electricity cogeneration plants (Cardona

* Corresponding author at: Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Caixa Postal 6170, CEP 13083-970 Campinas, SP, Brazil. Tel.: +55 19 35183144; fax: +55 19 35183164.

E-mail addresses: marina.dias@bioetanol.org.br, diasmos@gmail.com (M.O.S. Dias).

et al., 2010). The decision regarding second generation ethanol production should be made considering the opportunity prices for the different biomass derived products (ethanol and other biofuels, bioelectricity and sugar, among others). In this study, several economic analyses were performed, considering different process configurations for first and second generation plants. Technological improvements of first generation units, use of sugarcane trash along with bagasse for cogeneration of electricity or second generation ethanol production based on different levels of technological development were evaluated. Furthermore, sensitivity analyses were performed varying the prices of sugarcane, trash (transported to the plant) and enzymes for the cellulose hydrolysis, as well as the opportunity prices for bioelectricity and ethanol and the facility investment required for each process configuration.

First and second generation ethanol production plants were simulated using the SuperPro Designer simulation platform; the cogeneration system was simulated using an electronic spreadsheet, because the unit operations required are not yet available in the simulator's database. Economic data applicable to the Brazilian situation were collected and an electronic spreadsheet was developed to calculate economic impacts (internal rate of return – IRR, and production costs, always excluding return on capital). First generation ethanol production was simulated using representative Brazilian industrial parameters from large scale plants (over 1 million liters of bioethanol/day), while for second generation ethanol production, data obtained in laboratory-scale experiments were employed.

2. Process description

2.1. Ethanol production in Brazil – first generation plants

Ethanol is produced from sugarcane in Brazil, either in autonomous distilleries, in which all extracted sugarcane juice is converted to ethanol, or in annexed plants, where a fraction of the sugarcane juice is used for sugar production and ethanol is obtained using the remaining part of the juice, along with molasses

(residue of the sugar production). For this analysis, it was assumed that 500 tons of sugarcane (TC) are processed per hour (two million TC per year) on a relatively large scale autonomous distillery, producing approximately 1000 m³/day of anhydrous ethanol in a conventional first generation plant. The following process operations were considered in anhydrous ethanol production in an autonomous distillery: sugarcane cleaning and preparation, extraction of sugars, juice treatment and concentration, fermentation, distillation and dehydration of ethanol, cogeneration (combined heat and power generation). Details about these unit operations have previously been published (Dias et al., 2010).

The unit operations present in sugarcane processing for ethanol production were simulated with data obtained from large scale units. A simplified SuperPro Designer flow sheet constructed to represent a first generation ethanol plant is shown in Fig. 1.

First, a conventional plant with an azeotropic distillation system for ethanol dehydration was simulated since it is the most common configuration found in Brazilian industrial units. However, new plants are considering the use of alternative dehydration processes such an adsorption process with molecular sieves, which consumes less energy, avoids contamination of the product with solvent (Simo et al., 2008), and decreases ethanol losses when compared to the conventional azeotropic distillation process. Energy consumption of these operations was obtained from the literature (Meirelles, 2006; Andrietta, 2009), as the process simulator does not include the unit operations required to represent these processes. Table 1 presents the basic parameters used in the simulation of first generation ethanol plants.

2.2. Cogeneration systems

During sugarcane processing, large amounts (approximately 140 kg/TC, dry basis) of bagasse are produced when sugarcane juice is separated from the fiber. This bagasse is usually burnt in low efficiency cogeneration systems (22 bar) to produce steam and electricity for the plant (Ensinas et al., 2007). For the past few years, more efficient boilers and turbines have been employed

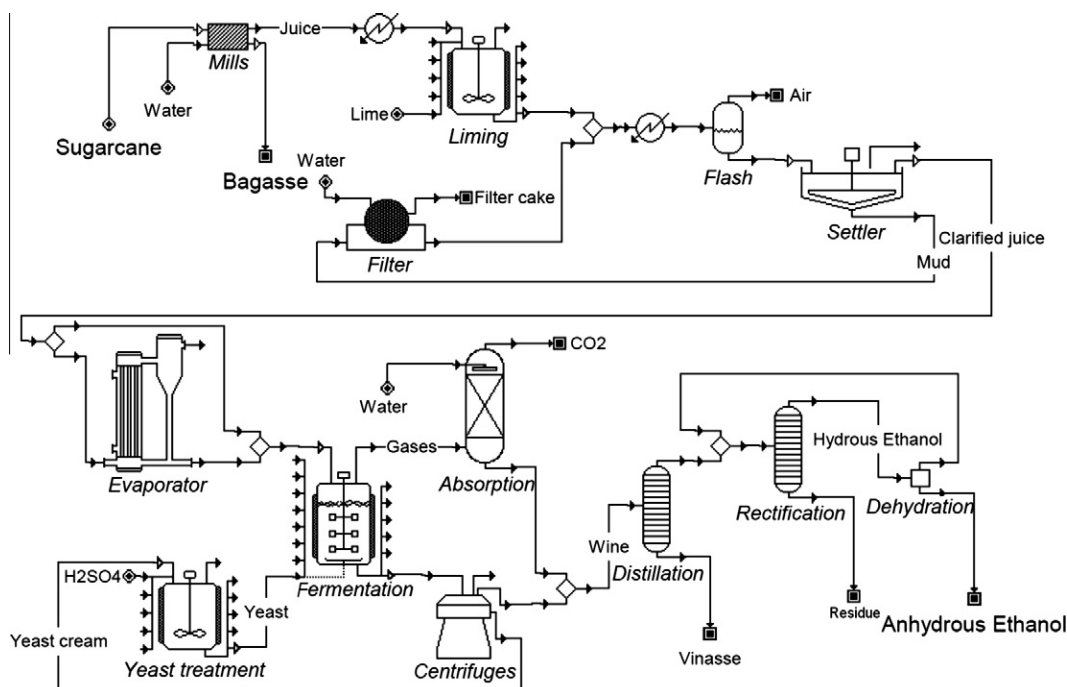


Fig. 1. Simplified SuperPro Designer flowsheet representing the simulation of a first generation ethanol production plant from sugarcane.

Table 1

Basic parameters adopted in the simulation of the first generation ethanol production plant.

Parameter	Value	Unit
Sugarcane crushing rate	500	TC/h ^a
Days of operation	167	days/year
Sugarcane sugars content	15	wt.%
Sugarcane fiber content	14	wt.%
Sugarcane trash produced in the field	140	kg/TC
Sugars losses on sugarcane cleaning	0.8	kg/TC
Sugars recovery on the mills	96	%
Sugars recovery on juice treatment	99.5	%
Fermentation yield	90	%
Ethanol recovery on distillation and dehydration	99.7	%
2.5 bar steam consumption – azeotropic distillation	1.5	kg/L ^b
6 bar steam consumption – molecular sieves	0.65	kg/L ^b

^a TC: tons of sugarcane.

^b Steam consumption based on the amount of anhydrous ethanol produced.

that are usually able to generate 65-bar steam, and produce large amounts of electricity with steam turbines. When the plant is located close to the power grid, surplus electricity can be sold, thus improving the revenues of the enterprise.

The amount of electricity produced by the sugarcane processing plant may be increased significantly when sugarcane trash is collected from the field and transported to be processed in the factory. Huge amounts of trash will be available in the near future as burning practices are eliminated (Seabra et al., 2010). Around 140 kg of residues (trash, dry basis) are produced per ton of sugarcane stalks, but some part of the trash must be left in the field in order to provide weed and diseases control as well as nutrient recycling (Hassuani et al., 2005). Removal of 50% of the trash from the fields is considered feasible (Dias et al., 2009; Hassuani et al., 2005; Walter and Ensinas, 2010). In a plant where the amount of sugarcane, bagasse and trash available for energy production exceeds the amount needed to supply the energy required for the process, condensing–extracting steam turbines may be employed to produce surplus electricity through expansion and condensation of excess steam produced in the boiler. If a plant produces a bagasse/trash surplus, only conventional backpressure steam turbines should be used, since the amount of steam produced is equal to the amount required to supply the thermal energy demand of the

Table 2

Basic parameters adopted in the simulations of the cogeneration systems (Dias et al., 2009; Ensinas, 2008; Seabra, 2008).

Parameter	Value	Unit
22 bar – boiler thermal efficiency ^a	75	%
90 bar – boiler thermal efficiency ^a	86	%
High pressure steam turbines isentropic efficiency	72	%
Intermediate pressure steam turbines isentropic efficiency	81	%
Condensation turbine isentropic efficiency	70	%
Mechanical drivers – turbine isentropic efficiency	55	%
Generator efficiency	98	%
Sugarcane bagasse LHV (50 wt.% moisture)	7565	kJ/kg
Sugarcane trash LHV (15 wt.% moisture)	12960	kJ/kg
Electric power demand of the distillery	12	kWh/TC
Electric power demand of the 2nd generation production process	12	kWh/t ^b
Mechanical power demand – cane preparation and juice extraction	16	kWh/TC
Electric power demand of the distillery – electric drivers	30	kWh/TC
Outlet pressure of high pressure steam turbine	22	bar
1st extraction pressure	6	bar
2nd extraction pressure	2.5	bar
Process steam pressure	2.5	bar
Adsorption on molecular sieves – steam pressure	6	bar

^a Low heating value (LHV) basis.

^b Power demand required to process the lignocellulosic material.

process. These two configurations were employed in the simulations, depending on the final use of the lignocellulosic material available at plant site, and the main parameters of the cogeneration system are displayed in Table 2.

2.3. Second generation ethanol production

Besides being used as a fuel in boilers for the production of steam and electricity, sugarcane bagasse may be used as feedstock for ethanol production. Since it is composed of cellulose, hemicellulose and lignin, it may be converted into fermentable sugars through pretreatment and hydrolysis processes. In this analysis, steam explosion is adopted as the pretreatment method in which most of the hemicellulose is converted into pentoses and, simultaneously, cellulose becomes susceptible to enzymatic hydrolysis (Carrasco et al., 2010; Martín et al., 2002). Three levels of technological developments are assumed in the second generation production process based on current conditions observed in laboratory and future scenarios. The current hydrolysis technologies produce relatively low yields (60%), low solids loading (10 wt.%) in the hydrolysis reactor are assumed, and only the glucose fraction obtained from the lignocellulosic materials is fermented to ethanol. The pentose fraction obtained in the pretreatment process is anaerobically biodigested to produce biogas, which is employed in the cogeneration system. At the second technological level, hydrolysis is improved (70% yield and 15% solids loading). This improvement in hydrolysis is achieved when an alkaline delignification step is introduced, that removes most of the lignin and produces a cellulose pulp of high purity that is more susceptible to enzymatic attack. At the third level, pentoses are also fermented to ethanol with an 80% conversion. Table 3 presents the basic parameters adopted in the simulations of the second generation unit operations, while Fig. 2 shows the simplified flowsheet of the second generation process simulation for the current and future hydrolysis technology levels, respectively.

The glucose liquor obtained after cellulose hydrolysis is mixed with the sugarcane juice and fermented; possible impacts on fermentation yields due to the presence of potential inhibitors generated during pretreatment reactions are disregarded, since their

Table 3

Basic parameters adopted in the simulations of the operations in second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash.

Parameter	Value	Unit
Sugarcane bagasse cellulose content (dry basis)	40.7	wt.%
Sugarcane bagasse hemicellulose content (dry basis)	26.5	wt.%
Sugarcane bagasse lignin content (dry basis)	21.9	wt.%
Steam explosion: temperature	190	°C
Steam explosion: reaction time	15	min
Steam explosion: hemicellulose hydrolysis	70	%
Steam explosion: cellulose hydrolysis	2	%
Lignin LHV (50 wt.% water)	12360	kJ/kg
Biogas LHV	21320	kJ/Nm ³
Pentose biodigestion: COD removal	70	%
Pentose biodigestion: temperature	55	°C
Pentose biodigestion: biogas production	0.35	Nm ³ /kg COD
Hydrolysis yield – current technology	60	%
Hydrolysis solids loading – current technology	10	wt.%
Hydrolysis reaction time – current technology	72	h
Alkaline delignification – temperature	100	°C
Alkaline delignification – solids loading	10	wt.%
Alkaline delignification – NaOH content	1	wt/V%
Alkaline delignification – lignin solubilization	96	%
Hydrolysis yield – future technology	70	%
Hydrolysis solids loading – future technology	15	wt.%
Hydrolysis reaction time – future technology	48	h
Conversion of pentose to ethanol – future technology	80	%

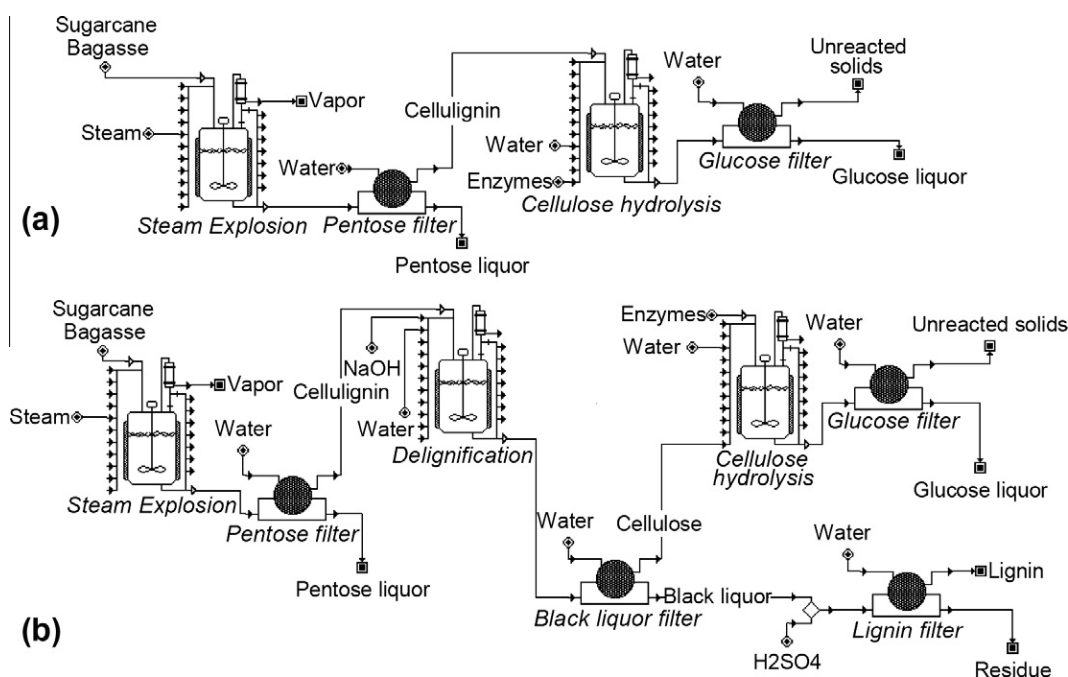


Fig. 2. Simplified flowsheet of the simulation of the second generation ethanol production process – (a) current (low yield and solids loading) and (b) future (high yield and solids loading) technologies.

concentration on the fermentation media would be very low. Thus, the same conversion that is achieved nowadays in the first generation ethanol production process (conversion of 90% of the C-6 sugars to ethanol) was assumed.

Pentoses produced during pretreatment are separated from the cellulignin and converted to biogas through biodigestion (or fermented to ethanol, in the most advanced scenario). Similarly, unreacted solids obtained after filtration of the hydrolysis products are used as fuel in boilers, along with the necessary amount of trash and bagasse. The same efficiencies as that of conventional boilers (Table 2) were assumed in this case.

3. Methodology

In order to construct the configurations that will allow the comparison of second generation ethanol production that replaces part of the surplus electricity, the following conditions for the basic first generation plant described earlier were included: commercialization of the surplus electricity in the first generation plant; increase of the boiler pressure from 22 to 90 bar (Ensinas et al., 2007); substitution of azeotropic distillation for adsorption on molecular sieves, in the ethanol dehydration (Hu and Xie, 2001); complete electrification of the first generation plant (Ensinas et al., 2007); 20% reduction of the process steam consumption – considering thermal integration of the process (Dias et al., 2011); use of 50% of the sugarcane trash produced in the field (Hassuani et al., 2005). In the second generation ethanol production process, three situations were compared: hydrolysis yields of 60%, with solids loading on hydrolysis of 10 wt% (representing the “current” technology), an increase (to 70%) of the hydrolysis yield with solids loading of 15 wt% (representing the “future technology”), pentose biodigestion or fermentation into ethanol (Balat et al., 2008). Nine scenarios were constructed, assuming increasing levels of technological improvements from the “basic” plant – scenario I. Table 4 defines their major characteristics.

The proposed scenarios were simulated using SuperPro Designer to generate the process data, and in an Excel spreadsheet

to simulate the cogeneration system. Although this is a simplified way to simulate the process, it is a suitable representation for the objectives of this study. Economic analyses were carried out by estimating the internal rate of return (IRR) per year, and the production costs for each scenario. Data compatible with the reality of the industrial sector was used. The project lifetime was assumed to be 25 years, including 2 years for construction and start-up. Linear 10 years depreciation was assumed as well. Income taxes and social contributions accounted for 34% of the taxable income. The investment required for a typical autonomous distillery processing 2 million tons of sugarcane per year (scenario I) is equal to US\$ 150 million. Fifteen percent are required for sugarcane reception and juice extraction; 17% for juice treatment, fermentation and distillation; 30% for cogeneration; the remaining fraction is used for automation, buildings, etc. (Dedini, 2009). These values were used to estimate the investment required for all the other scenarios, assuming a 40% increase in the juice treatment, fermentation and distillation sectors due to adsorption with molecular sieves process, a 40% increase in the cogeneration sector due to the use of 90 bar boilers (Dedini, 2009) and a 10% increase in the distillation sector due to the heat exchanger network required for the 20% reduction in steam consumption. The investment required for installing electric drivers was considered the same as for mechanical drivers, thus no change in investment was considered for this improvement. A capacity-ratio exponent of 0.6 was included for evaluating changes on the investment required for the cogeneration sector as a function of the amount of steam produced with each scenario.

For second generation ethanol production plants, two investment figures were considered. These figures were estimated by CGEE (2009), who evaluated the investment for a second generation ethanol production plant using sugarcane bagasse as feedstock, integrated with a conventional first generation ethanol production unit. The investment includes equipment required for bagasse collection, storage area, conveying, cleaning, classification, transportation, pretreatment and hydrolysis operations. The hydrolyzed liquor is concentrated and fermented in a mixture with sugarcane juice. The additional investment for concentration,

Table 4
Main characteristics of the scenarios.

Characteristics	Scenarios								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
First generation ethanol production	X	X	X	X	X	X	X	X	X
22 bar boilers	X								
90 bar boilers		X	X	X	X	X	X	X	X
Surplus electricity credit		X	X	X	X	X	X	X	X
Molecular sieves for ethanol dehydration		X	X	X	X	X	X	X	X
Second generation – current technology			X		X		X		
Complete electrification of the plant				X	X	X	X	X	X
20% reduction in process steam demand				X	X	X	X	X	X
50% of trash used						X	X	X	X
Second generation – future technology								X	X
C5 fermentation to ethanol									X

fermentation, distillation and ethanol storage in the first generation plant was included in the second generation investment figures, and utilities are provided by the first generation plant (CGEE, 2009). For the current state of the technology, a higher investment is required based on the processing capacity per year (approximately US\$ 460/ton of bagasse), while for the future technology, increased processing capacity along with other improvements lead to a decrease in required investment (approximately US\$ 288/ton of bagasse) (CGEE, 2009). This reduction in investment required for the hydrolysis plant was estimated based on the improvements of the technology over the years, mainly due to a decrease in reaction time from 72 to 48 h, which decreases the size of the hydrolysis reactors capacity and thus equipment costs (CGEE, 2009). A capacity-ratio exponent of 0.6 was included for estimating the investment variation for different processing capacities, calculated in each scenario.

The economic analysis of each of the studied scenarios was carried out using the medium costs and prices presented in Table 5, evaluating the average internal rate of return (IRR) for each scenario. Ethanol and electricity production costs – excluding return on capital – were calculated as follows: their prices were reduced simultaneously at the same rate until the IRR per year reached zero.

An economic risk analysis was also carried out to assess the impacts of increased electricity and ethanol production using surplus lignocellulosic material as feedstock. An electronic spreadsheet

Table 5
Main prices adopted in the economic risk analysis.

Parameter	Lower	Medium	Higher
Overall investment ^a	$x-3\sigma$	x	$x+3\sigma$
Sugarcane average price (US\$/TC) ^b	18.35	19.41	20.47
Sugarcane trash average price (US\$/t)	10.00	15.00	20.00
Electricity average price (US\$/MWh) ^c	59.00	70.50	82.00
Ethanol average price (US\$/L) ^d	0.46	0.50	0.54
Enzyme average price (US\$/L cellulosic ethanol) ^e	0.05	0.15	0.25
Enzyme average price (US\$/ L cellulosic ethanol) ^f	0.03	0.04	0.05

^a x stands for the average investment required for each scenario; x_{\min} and x_{\max} consider an estimated standard deviation of 6.7%.

^b Six years moving average of sugarcane prices (Dec 2009 values) in São Paulo state (SP), from July 2000 to December 2009 (UDOP, 2009).

^c Minimum, medium and maximum prices on renewable energy auctions, values for 2009.

^d Six years moving average of anhydrous ethanol prices paid to the producer (Dec 2009 values) in SP, from July 2000 to December 2009 (CEPEA, 2009).

^e Enzyme prices for the “current hydrolysis technology” – scenarios III, V and VII.

^f Enzyme prices for the “future hydrolysis technology” – scenarios VIII and IX; the exchange rate of US\$ 1.00 = R\$ 2.00 (2009 average currency exchange rate) was adopted.

was developed to evaluate the IRR and ethanol and electricity production costs, and a normal distribution of overall investment, average prices of ethanol, electricity, enzyme, sugarcane and sugarcane trash (presented in Table 5) was assumed for each alternative. The confidence interval for each scenario was estimated using Monte Carlo simulations. In order to obtain a smooth distribution for this analysis, 10,000 runs were calculated using random values of these variables.

4. Results and discussion

Table 6 shows the results obtained in the simulation of the nine proposed scenarios.

In spite of decreasing process profitability (IRR), when compared to the conventional autonomous distillery (scenario I), the production of second generation ethanol from cellulose (scenarios III, V, VII and VIII) decreased the overall ethanol production costs, in the integrated process using sugarcane as raw material. When compared to the alternative scenario (VI), in which bagasse and 50% of the trash are used for steam and electricity production, significant gains in the integrated first and second generation ethanol production process were only achieved when pentose fermentation to ethanol took place (scenario IX). The results, with a 99.7% confidence interval (mean \pm 3 standard deviations) for the internal rate of return and production costs (for ethanol and electricity) of each scenario, are shown in Fig. 3. Although a confidence interval of 95% is usually employed (mean \pm 2 standard deviations), the wider 99.7% confidence interval was chosen to guarantee the representation of the true value of the IRR and costs within the nearly full range of values. The figure shows that even with a larger interval, the scenarios were still profitable.

The results demonstrated that it was possible to improve the IRR of the conventional autonomous distillery when the whole sugarcane plant is used and electricity is sold to the grid. Second generation ethanol can become attractive only when the conventional bioethanol production process is optimized, a fraction of the sugarcane trash is used, and improved hydrolysis technologies are commercially available, as shown by the results obtained for scenario VIII. Significant gains can be obtained when pentose fermentation to ethanol is accessible (scenario IX). This result was even clearer when different sensitivity analyses were performed (investment, prices of sugarcane, trash, enzyme, ethanol and electricity). Fig. 4 presents the variation of the IRR of selected scenarios when changes in prices (feedstock, products, consumables and investment) take place.

Even though there is great uncertainty regarding the costs of sugarcane trash transportation from the field to the processing site, the impact of changes of \pm 15% in sugarcane trash prices on the IRR of different scenarios is practically negligible, as shown in Fig. 4b.

Table 6
Simulations and economic analysis results.

Scenarios	Surplus electricity (kWh/TC)	Surplus bagasse ^a (kg/TC)	Hydrolyzed bagasse + trash ^a (kg/TC)	Ethanol production (L/TC)	Overall investment (million US\$)	Average IRR (% per year)	Average ethanol production costs (US\$/L)	Average electricity production costs (US\$/MWh)
I	0	28.5	–	88.9	150	15.9	0.332	–
II	92.6	–	–	89.3	199	15.7	0.307	45.26
III	65.1	–	53.0	96.6	255	12.9	0.321	42.68
IV	104.6	–	–	89.3	202	15.9	0.303	44.97
V	65.4	–	86.0	101.1	276	12.6	0.319	40.58
VI	185.8	–	–	89.3	222	16.9	0.288	44.70
VII	92.8	–	161.4	110.7	329	12.2	0.317	41.30
VIII	62.3	–	155.3	113.7	286	14.5	0.293	35.59
IX	72.7	–	135.9	131.5	281	18.4	0.253	43.25

^a Dry basis.

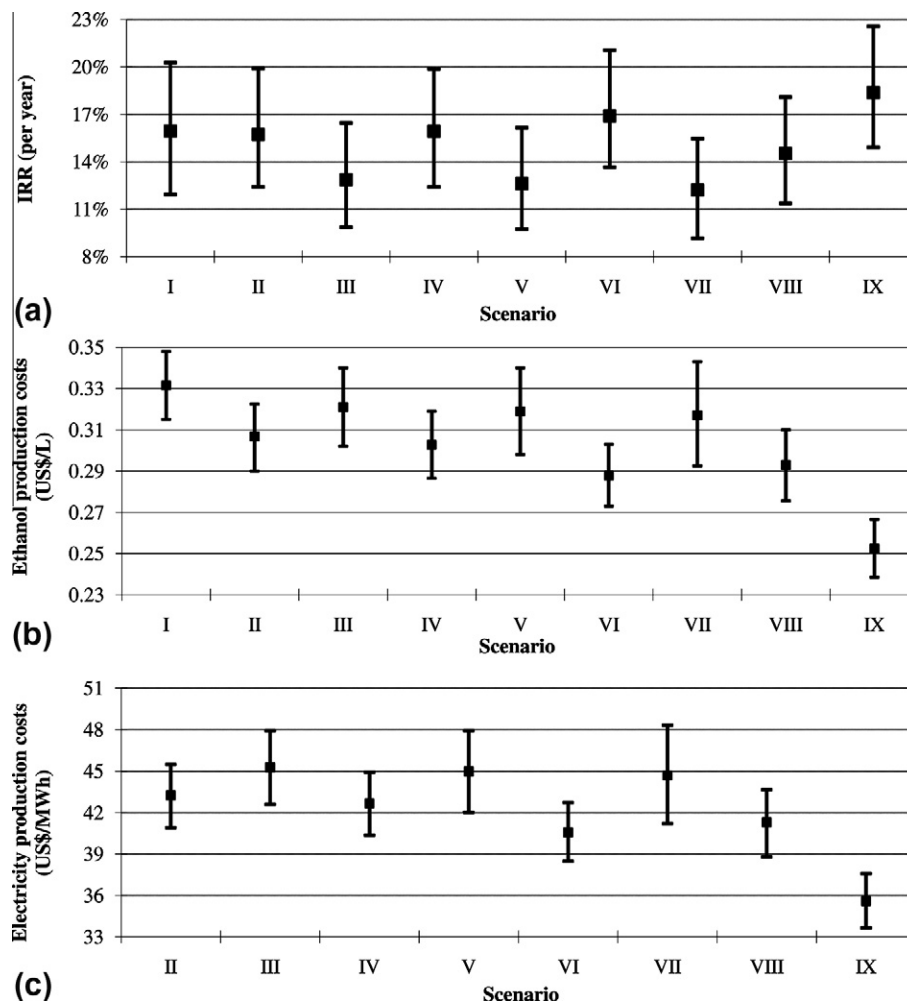


Fig. 3. Results of the economic analysis: (a) internal rate of return (IRR), (b) ethanol and (c) electricity production prices for each scenario – 99.7% confidence interval.

However, sugarcane prices have a significant impact on the IRR of the enterprise, especially for scenario I, where there is no surplus electricity (Fig. 4a). The impact of sugarcane prices on the IRR is also significant for the other scenarios, but when the raw material was used with the largest efficiency (i.e., maximization of electricity – scenario VI, or ethanol production – scenario IX), the impact of sugarcane price is less intense.

Another variable of significant uncertainty is the investment, especially for the second generation plant. Fig. 4c shows the impact of changes in investment on the IRR. Changes of $\pm 15\%$ in the investment have an important effect on the IRR but its magnitude is

smaller than that of ethanol prices (Fig. 4d). Even if an increase of 15% in investment occurs, the IRR for scenario IX (which presented the best results) was similar to that of scenario VI using the average investment.

Enzyme prices in a large scale use scenario, such as the one envisioned for biofuels, are also unknown; the impact of changes in enzyme prices in the scenarios where second generation ethanol production takes place is shown in Fig. 4f. Since enzyme price is proportional to the amount of cellulosic ethanol produced, the IRR of scenarios III and V was not significantly affected by changes in its price, contrary to scenarios VIII and IX.

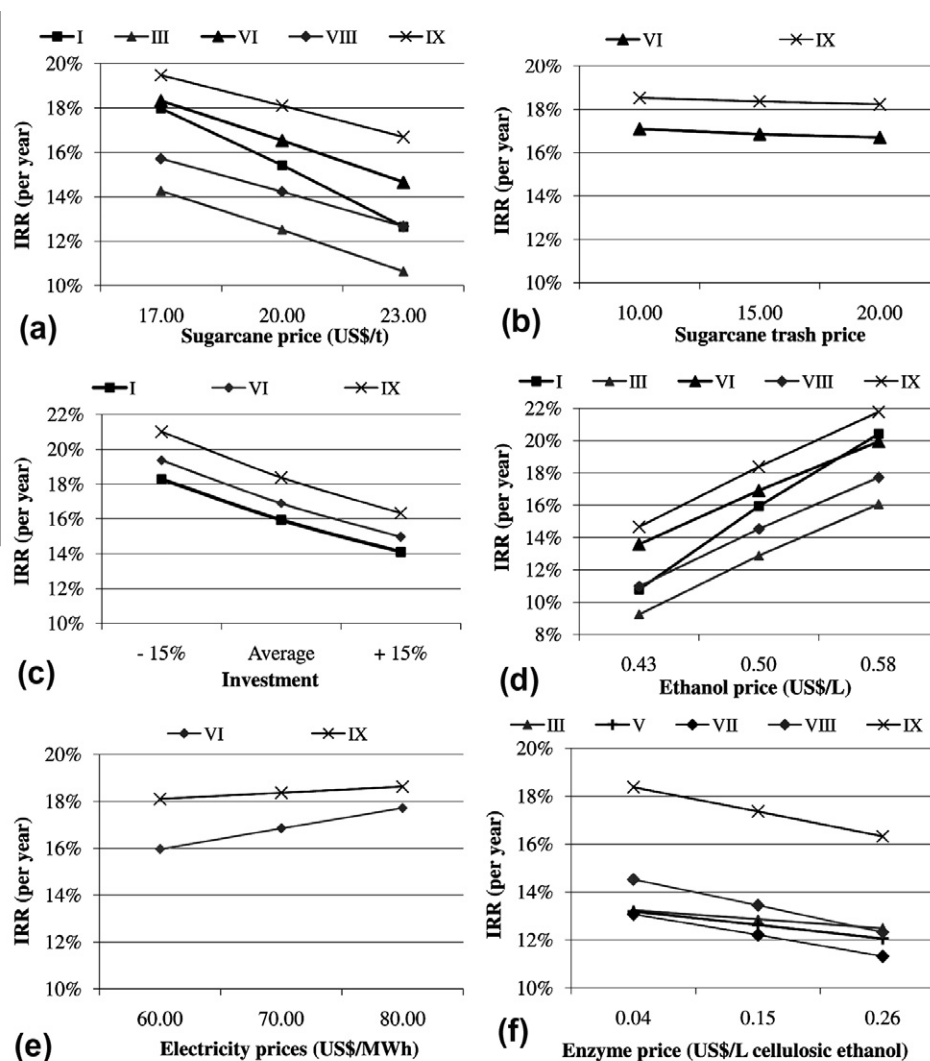


Fig. 4. Sensitivity analyses: impact of (a) sugarcane, (b) sugarcane trash, (c) investment, (d) ethanol, (e) electricity and (f) enzyme prices on the internal rate of return (IRR) for selected scenarios.

5. Conclusions

Sugarcane processing may be improved by using the whole plant for electricity or second generation ethanol production. Under the conditions assumed in this study, results showed that improvements can be obtained with the available technology in the scenarios where electricity production is maximized, while for second generation ethanol better IRR are consistently obtained only when using sugarcane trash and improved hydrolysis technologies. Nevertheless, even with the current hydrolysis technology (relatively low yield, low solids loading on hydrolysis and no pentose fermentation to ethanol), the integrated first and second generation production process decreases ethanol production cost.

Acknowledgements

The authors wish to thank Dedini Indústrias de Base for the information supplied to calculate the investment costs, and the reviewers for their comments and suggestions.

References

Andrietta, S.R., 2009. Optimal industrial fermentation, In: BIOEN Workshop on Process for Ethanol Production, FAPESP. <http://www.fapesp.br/eventos/2009/09/10_bioen/Silvio_Roberto.pdf>. (retrieved 15.09.09) (in Portuguese).

- Balat, M., Balat, H., Öz, C., 2008. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 551–573.
- Cardona, C.A., Quintero, J.A., Paz, I.C., 2010. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives. *Bioresource Technology* 101, 4754–4766.
- Carrasco, C., Baudel, H.M., Sendelius, J., Modig, T., Roslander, C., Galbe, M., Hahn-Hägerdal, B., Zacchi, G., Lidén, G., 2010. SO₂-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology* 46, 64–73.
- CEPEA – Center for Advanced Studies on Applied Economics, 2009. <www.cepea.esalq.usp.br>. (retrieved 15.11.09).
- CGEE – Center for Strategic Studies and Management in Science, Technology and Innovation, 2009. Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil. CGEE, Brasília.
- CTBE, 2010. Low Impact Mechanization for No-Till Farming. <www.bioetanol.org.br/english/>. (retrieved 1.10.10).
- Dedini, 2009. Investment data for an autonomous distillery. Personal communication.
- Dias, M.O.S., Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Maciel Filho, R., Rossell, C.E.V., Maciel, M.R.W., 2009. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 1206–1216.
- Dias, M.O.S., Cunha, M.P., Maciel Filho, R., Bonomi, A., Jesus, C.D.F., Rossell, C.E.V., 2010. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. doi:10.1007/s10295-010-0867-6.
- Dias, M.O.S., Modesto, M., Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Maciel Filho, R., Rossell, C.E.V., 2011. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy* 36, 3691–3703.
- Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Lozano, M.A., Serra, L.M., 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conversion and Management* 48, 2978–2987.

- Ensinas, A.V., 2008. Thermal integration and thermoeconomic optimization applied to the industrial process of sugar and ethanol from sugarcane. PhD Thesis (Mechanical Engineering), School of Mechanical Engineering, State University of Campinas (in Portuguese).
- Fu, Z., Holtzapple, M.T., 2010. Consolidated bioprocessing of sugarcane bagasse and chicken manure to ammonium carboxylates by a mixed culture of marine microorganisms. *Bioresource Technology* 101, 2825–2836.
- Goldemberg, J., Guardabassi, P., 2009. Are biofuels a feasible option? *Energy Policy* 37, 10–14.
- Hassuani, S.J., Leal, M.R.L.V., Macedo, I.C. (Eds.), 2005. *Biomass Power Generation – Sugarcane Bagasse and Trash*. PNUD-CTC, Piracicaba.
- Hu, X., Xie, W., 2001. Fixed-bed adsorption and fluidized-bed regeneration for breaking the azeotrope of ethanol and water. *Separation Science and Technology* 36 (1), 125–136.
- Martín, C., Galbe, M., Nilvebrant, N.-O., Jönsson, L.J., 2002. Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 699–716.
- Meirelles, A.J.A., 2006. Expansion of bioethanol production and technological improvements of the alcoholic distillation. In: *Workshop on Bioethanol Production*, Lorena, 2006. <http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_4_Antonio_Meirelles.pdf>. (retrieved on August 2009) (in Portuguese).
- Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K., Dalai, A.K., 2010. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 578–597.
- Nigam, P.S., Singh, A., 2011. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 52–68.
- Rodrigues, R.C.L.B., Rocha, G.J.M., Rodrigues Jr., D., Filho, H.J.L., Felipe, M.G.A., Pessoa Jr., A., 2010. Scale-up of diluted sulfuric acid hydrolysis for producing sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate (SBHH). *Bioresource Technology* 101, 1247–1253.
- Sánchez, Ó.J., Cardona, C.A., 2008. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology* 99, 5270–5295.
- Seabra, J.E.A., 2008. Technical-economic evaluation of options for whole use of sugarcane biomass in Brazil. PhD Thesis (Energetic Systems Planning), School of Mechanical Engineering, State University of Campinas (in Portuguese).
- Seabra, J.E.A., Tao, L., Chum, H.L., Macedo, I.C., 2010. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass and Bioenergy* 34, 1065–1078.
- Simo, M., Brown, C.J., Hlavacek, V., 2008. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Computers and Chemical Engineering* 32, 1635–1649.
- Socol, C.R., Vandenbergh, L.P.S., Medeiros, A.B.P., Karp, S.G., Buckeridge, M., Ramos, L.P., Pitarello, A.P., Ferreira-Leitão, V., Gottschalk, L.M.F., Ferrara, M.A., Bon, E.P.S., Moraes, L.M.P., Araújo, J.A., Torres, F.A.G., 2010. Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology* 101, 4820–4825.
- UDOP – Union of Biofuel Producers, Sugarcane prices, 2009. <<http://www.udop.com.br/index.php?item=cana>>. (retrieved 15.11.09).
- Walter, A., Ensinas, A.V., 2010. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy* 35, 874–879.

Capítulo 5

Otimização do processo de produção de etanol de 1^a geração para integração do processo de 2^a geração

Neste capítulo são apresentados resultados das simulações descritas no Capítulo 3.

5.1 Introdução

A simulação do processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração é relativamente complexa, pois as operações unitárias dependem grandemente de outras etapas do processo; conforme mostrado na Figura 3.19, o bagaço excedente da unidade de cogeração é alimentado na unidade de produção de etanol de segunda geração (2G), que por sua vez fornece resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível na cogeração. Além disso, a quantidade de material lignocelulósico excedente depende da quantidade de licor hidrolisado produzido na 2G, já que este é alimentado no processo de produção de etanol, consumindo vapor e eletricidade e, conseqüentemente, combustíveis, assim como a própria unidade 2G. As diferentes interações entre as correntes e operações tornam a

simulação complexa e atrapalham a convergência do sistema, dificultando a utilização de ferramentas de otimização presentes no simulador. Desta forma, para analisar o processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração foram propostos diferentes cenários variando os parâmetros mais importantes do processo.

Como mostrado na seção 4.2, a produção de etanol de segunda geração só deve se tornar atrativa do ponto de vista do mercado quando o consumo de vapor do processo convencional de produção de etanol de primeira geração for reduzido, com conseqüente produção de maiores excedentes de material lignocelulósico, além de outros importantes aspectos como recolhimento da palha, obtenção de elevados rendimentos de hidrólise e fermentação das pentoses a etanol. Neste sentido, buscou-se avaliar algumas melhorias no processo de produção de etanol de primeira geração que podem levar a ganhos na produção de excedentes de material lignocelulósico no processo, aumentando assim a produção de etanol no processo integrado de primeira e segunda geração.

5.2 Desenvolvimento

Duas configurações de plantas de produção de etanol foram avaliadas: destilaria autônoma padrão e otimizada. A destilaria padrão apresenta um nível tecnológico “médio”, que considera operações unitárias e dimensões típicas encontradas na indústria atualmente. Já a destilaria otimizada considera melhorias no processo convencional de forma a aumentar a produção de energia elétrica e diminuir o consumo de vapor do processo. Duas situações são comparadas na destilaria otimizada: maximização da produção de energia elétrica e maximização da produção de excedentes de material lignocelulósico. No caso do processo com maximização da produção de material lignocelulósico excedente, foi integrada a produção de etanol de segunda geração, verificando-se o potencial de aumento na produção de etanol com esta tecnologia. Os cenários que incluem a produção de etanol de segunda geração são baseados na tecnologia “futura” de hidrólise com biodigestão das pentoses, apresentada na seção 3.5.3. As simulações e seus resultados são discutidos no trabalho *Improving second*

generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane, apresentado na forma de pôster no 33rd *Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, realizado nos EUA em 2011 e submetido para publicação na revista *Bioresource Technology*.

Outro importante aspecto avaliado neste trabalho é a competição entre a produção de energia elétrica e etanol de segunda geração. Neste trabalho mostrou-se que a produção de etanol de segunda geração pode ocorrer simultaneamente à produção de eletricidade, apesar do material lignocelulósico ser utilizado tanto como combustível quanto como matéria prima. A expansão do vapor gerado nas caldeiras para atender à demanda de energia do processo integrado em turbogeradores gera energia elétrica; como a demanda de vapor do processo integrado é relativamente elevada, pode ocorrer produção de energia elétrica em quantidade superior àquela necessária para atender a demanda do processo caso sejam empregadas caldeiras para produção de vapor de média - alta pressão. No entanto, caso todo o material lignocelulósico disponível seja queimado para produção de energia elétrica, a quantidade de energia elétrica produzida é muito maior do que aquela do processo integrado de primeira e segunda geração. Além disso, o emprego de caldeiras de baixa pressão, que apresentam menor investimento do que as de alta pressão (DEDINI, 2009), possibilita pequenos ganhos na produção de etanol, já que caldeiras de baixa pressão consomem menos bagaço para produção de vapor. Assim, caso não exista mercado para venda de energia elétrica na região onde a usina de produção de etanol de 1^a e 2^a geração está instalada, caldeiras de baixa pressão podem suprir suas necessidades energéticas e ainda proporcionar ganhos na produção de etanol.

Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane *

Abstract

Sugarcane bagasse and trash may be used as feedstock for second generation ethanol production. Production of second generation ethanol integrated with conventional first generation plants processing sugarcane presents several advantages such as the availability of the feedstock (bagasse) at plant site and the possibility to share part of the equipment; however, because bagasse is used as a fuel to supply the energy demand of the plant, the amount of bagasse and trash available for use as feedstock in second generation depends on the energy consumption of the integrated process. For this reason, process optimization leading to reduction on steam consumption will lead to the production of larger amounts of surplus bagasse. In this work some process improvements (use of multiple effect evaporators, double effect distillation, dehydration with molecular sieves, electric drives and efficient cogeneration system) and the recovery of trash from the field were introduced in the autonomous distillery processing sugarcane through simulation using Aspen Plus. The second generation ethanol production was integrated to the optimized scenarios. Results show that the process improvements evaluated in this work can significantly increase the amount of lignocellulosic material (bagasse and trash surplus) available for use as feedstock for second generation ethanol production, thus increasing the amount of ethanol produced per ton of sugarcane. It is also shown that electricity can be simultaneously produced with second generation ethanol, if large pressure boilers are employed, but if there is no market for electricity sell in the region where the plant is installed, small gains may be obtained in ethanol production when using low pressure boilers.

*Co-autores deste trabalho: T.L. Junqueira, C.D.F. Jesus, P.E. Mantelatto, R. Maciel Filho, C.E.V. Rossell e A. Bonomi

1 Introduction

Political instability of the world's largest oil producers and energy security concerns, depletion of fossil fuels sources and the negative effects derived from their use, such as climate change, and increased energy demand have motivated the search for renewable sources of energy (Alvira et al., 2010; Nigam and Singh, 2011). First generation bioethanol is already used as an effective replacement for gasoline on a large scale basis in Brazil, as a consequence of a government program started in the 1970s (Soccol et al., 2010); sugarcane is the feedstock used in the Brazilian ethanol industry, which produces large amounts of lignocellulosic residue as by-product.

The production of bioethanol from lignocellulosic materials (second generation bioethanol) is assumed to present the largest potential among the possible alternatives to increase bioethanol production in the world without compromising food security, even though it is not yet a reality in the industrial scale (Kazi et al., 2010). Lignocellulosic materials are abundant and cheap, do not compete with food crops (Ojeda et al., 2011; Zhao and Xia, 2010) and consequently, have larger potential to be used as feedstock for the production of sustainable biofuels (Naik et al., 2010).

In sugarcane processing plants, bagasse produced in the mills and eventually trash (sugarcane tops and leaves) collected from the field are used as fuels in boilers, producing steam and electricity to supply the energy demand of the process. However, only a negligible amount of trash is currently used for cogeneration in sugarcane plants, because most of the trash is burnt in the field to ease the harvest operations (Pippo et al., 2011) and for agronomical purposes (weed and diseases control, nutrients recycling). Nevertheless, the amount of trash available for use in the industry will increase significantly with the elimination of burning practices, which is already under enforcement by the Brazilian Government (Silva et al., 2010).

The integration of second generation ethanol production process from lignocellulosic materials with conventional first generation ethanol production from sugarcane may improve the feasibility of the second generation ethanol production. In comparison with a stand-alone second generation unit, the integrated process will need a lower investment, since some operations (concentration, fermentation, distillation and cogeneration) may be shared between both plants (Dias et al., 2009). Besides, fermentation inhibitors generated during lignocellulosic materials pretreatment will have minor effects on yields since the hydrolyzed liquor will be fermented mixed with sugarcane juice.

Since sugarcane bagasse and trash are used as fuels in boilers for the production of

energy in conventional bioethanol production, the amount of surplus lignocellulosic material used as feedstock for second generation bioethanol production depends on the energy consumption of bioethanol production processes (both first and second generation). Pentose and lignin, byproducts of the second generation bioethanol production, may be used as fuels and increase the amount of surplus bagasse, along with improved technologies for cogeneration and optimization of conventional bioethanol production process. Options for improving first generation ethanol production, decreasing process steam consumption and consequently maximizing surplus bagasse and trash must be implemented in order to produce large amounts of lignocellulosic materials to be used as feedstock for second generation bioethanol production.

Conventional cogeneration systems employed in Brazilian units are based on relatively low efficient systems, producing steam at 22 bar and 300°C (Ensinas et al., 2007), allowing the plants to produce their own energy. In order to increase surplus electricity, higher pressure steam must be produced; new units tend to be equipped with boilers that produce steam at 65 bar and 480°C (Seabra et al., 2010).

In this work, the use of different configurations of the 1st generation ethanol production process is evaluated. The insertion of process improvements that lead to a reduction of process steam consumption, coupled (or not) with second generation ethanol and electricity production is investigated. Results show that second generation ethanol production may co-exist with electricity production if high pressure boilers are employed, and that small gains on ethanol production in an integrated first and second generation ethanol production process are possible when efficient low pressure boilers are employed.

2 Materials and Methods

Different scenarios were evaluated through simulation using Aspen Plus. The basis for the simulation is presented on the next sections.

2.1 Raw materials

Sugarcane composition was estimated based on literature and industry data; the values assumed in the simulations are displayed in Table 1.

Composition of sugarcane bagasse was obtained in the literature (Rocha et al., 2010), where 50 samples of bagasse from mills located in different parts of Brazil and in different times were analyzed. The average composition is displayed in Table 2.

Table 1: Composition of the sugarcane received in the factory.

Component	Fraction (wt%)
Organic acids	0.56
Glucose	0.60
Minerals	0.20
Salts	1.30
Phosphates	0.03
Dirt	0.60
Sucrose	13.92
Water	69.87
Fibers	12.93

Table 2: Composition of the sugarcane bagasse adopted in the simulation (Rocha et al., 2010).

Component	Fraction (wt%)
Cellulose	43.38
Hemicellulose	25.63
Lignin	23.24
Ash	2.94
Extractives	4.82

Moisture content of the bagasse produced in the mills was set as 50%. 2/3 of the ash determined on the bagasse analysis were assumed to be inherent to the fiber; thus, the remaining 1/3 of the ash is derived from the sugarcane plant itself. Sugarcane trash composition was assumed to be equal to that of the bagasse fibers, except for the dry solids content that was set on 85%. The components that were not available at the simulator database were inserted in the simulation with properties retrieved from Wooley and Putsche (1996). Lignin structure, however, was modified to represent sugarcane lignin, with molecular formula $C_9O_{2.9}H_{8.6}(OCH_3)$ (Marabezi, 2008).

2.2 Process basis

Different process configurations were analyzed for an autonomous distillery processing 500 metric tons of sugarcane (TC) per hour for production of anhydrous (99.6 wt%) ethanol. Other important parameters adopted in all scenarios are displayed in Table 3.

Bagasse and trash low heating values (LHV) were estimated on simulation based on the energy released during the burning of each of their components (cellulose, hemicellulose, lignin and extractives); for bagasse (50% moisture), 7.5 MJ/kg and for trash (15%

moisture), 15.1 MJ/kg were obtained.

Table 3: Parameters adopted in the simulation of the autonomous distillery.

Parameter	Value
Efficiency of juice extraction in the mills	96%
Fermentation efficiency	90%
Ethanol content of the wine fed in the distillation columns	8.5°GL
Hydrated ethanol (HE) purity	93 wt%
Anhydrous ethanol (AE) purity	99.6 wt%
Fraction of bagasse for start-ups of the plant	5%
Turbines isentropic efficiency – high pressure	72%
Turbines isentropic efficiency – intermediate pressure	81%
Generator efficiency	98%
Steam pressure – process	2.5 bar
Steam pressure – molecular sieves	6 bar
Air inlet temperature	25°C
Excess air in the boiler	30%
Deaerator temperature	105°C
Deaerator pressure	2.5 bar

2.2.1 Standard autonomous distillery

The standard autonomous distillery evaluated in this work represents an autonomous distillery with operating parameters and process configuration typical of the Brazilian industry today. Its configuration is represented in Figure 1.

In the standard distillery, juice treatment is comprised by heating operations, addition of phosphoric acid and lime, degasification, settlement and filtration of mud, screening of clarified juice. Concentration of the clarified juice is raised on evaporators; the amount of water removed in the evaporators is calculated as that required to provide a wine concentration on the distillation columns of 8.5 °GL after juice fermentation. Fermentation is carried out in fed batch reactors with cell recycle; fermentation gases are collected and ethanol is recovered in an absorber column, being mixed with centrifuged wine and fed to the distillation columns. The distillation columns are comprised by two sets of columns: columns A, A1 and D (distillation columns) produce phlegms (ethanol-rich streams, with ethanol content between 40 – 50 wt%) that are fed to columns B and B1 (rectification columns), where hydrated ethanol is produced. Production of anhydrous ethanol is achieved on the azeotropic distillation columns.

The main parameters of the standard distillery are displayed in Table 4.

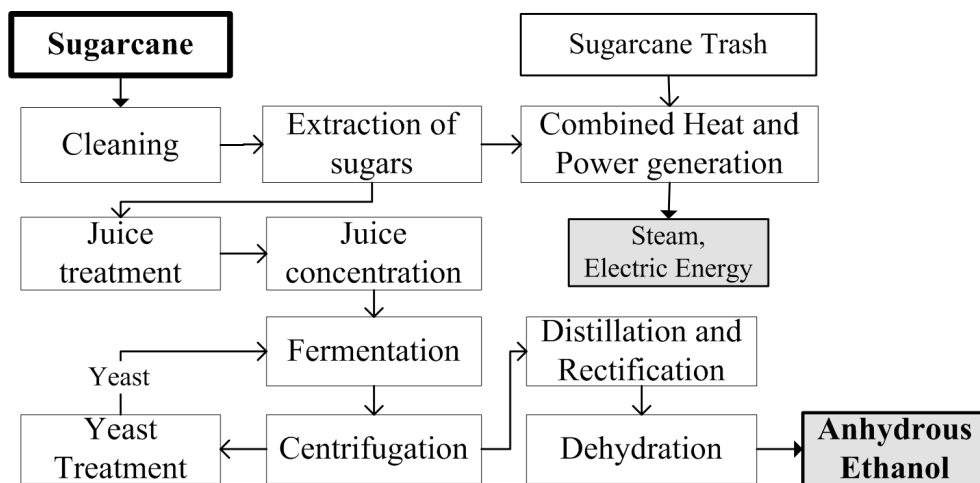


Figure 1: Block flow diagram of the autonomous distillery producing anhydrous ethanol from sugarcane.

Table 4: Parameters adopted in the simulation of the standard autonomous distillery.

Parameter	Value
22 bar boiler efficiency - LHV basis	75%
Gases outlet temperature	170°C
Live steam temperature	300°C
Efficiency of the mechanical turbine	55%
Mechanical power demand	16 kWh/TC
Electricity demand	12 kWh/TC
Steam consumption - azeotropic distillation	1.9 kg/L AE

2.2.2 Optimized autonomous distillery

Several improvements that lead to a reduction on process steam consumption, increase on surplus bagasse or electricity production are considered in the optimized autonomous distillery simulations:

- Trash recovery

Retrieving part of the trash from the field can increase the amount of surplus lignocellulosic material available for hydrolysis, since trash may be burnt to provide energy to supply the needs of the industrial process. The amount of trash that must be left in the field for agricultural reasons (nutrients recycling and weeds and diseases control) depends on several aspects such as sugarcane variety, climate, soil, etc. (Hassuani et al., 2005). Different authors consider that recovering 50% of the trash should be feasible in the years to come (Dias et al., 2009; Walter and Ensinas, 2010).

- Juice concentration on multiple effect evaporators

Multiple effect evaporators are used for production of syrup during sugar production. They allow a decrease on process steam consumption of the order of the number of effects of the system. In addition, vapor bleeds on the first effects may be done to decrease overall steam consumption even more.

- Double effect distillation

The operation of the distillation columns under different pressure levels allows the integration between reboilers and condensers. In this work the distillation columns operate under vacuum pressures (30 – 35 kPa), while the rectification columns operate under atmospheric pressures (116 – 135 kPa); thus, the rectification column condenser operates at 82°C and provides all the heat required to the distillation column reboiler, which operates at 72°C. However, temperature on top of the distillation columns must be as low as possible to decrease ethanol losses; therefore, chilled water must be used to cool the distillation column condenser. In addition, vapor streams produced in the distillation columns need to be compressed before being fed to the rectification columns, thus requiring electricity.

- Dehydration using molecular sieves

The adsorption onto molecular sieves is one of the lower energy separation processes (Simo et al., 2008), when compared to the azeotropic distillation. In addition, because it does not require the use of solvents, the product from the adsorption is not contaminated by solvents.

- Increase of boiler pressure

Increase on boiler pressure allows the production of larger amounts of electricity in the turbo generators, producing surplus electricity.

- Electrification of drivers

The replacement of the mechanical drivers for electric ones allows a reduction on steam consumption, since the efficiency of electricity production on turbo generators is greater than the efficiency of mechanical turbines, driven by steam.

Two configurations of the cogeneration system were simulated in the optimized autonomous distillery: the first one corresponds to a situation on which production of

lignocellulosic material is maximized (OPT-LIGN), while the second one represents the maximization of electricity production (OPT-EE). In the OPT-LIGN scenarios, different pressures for the steam production in boilers were evaluated, and only the amount of lignocellulosic material required to supply the energy demand of the process is burnt, producing surplus lignocellulosic material. In the OPT-EE scenario, on the other hand, all the material available is burnt; consequently the cogeneration system contains back pressure and condensing steam turbines.

The main parameters of the optimized autonomous distillery for the configuration that represents maximization of lignocellulosic material surplus are displayed in Table 5.

Table 5: Parameters adopted in the simulation of the optimized autonomous distillery - OPT-LIGN.

Parameter	Value
Trash recovered from the field	50%
Number of effects - multiple effect evaporators	5
65 bar boiler efficiency - LHV basis	87%
Gases outlet temperature	160°C
Live steam temperature	485°C
Electricity demand	30 kWh/TC
Steam consumption - molecular sieves	0.6 kg/L AE

Different pressure levels for the production of steam in boilers were evaluated. Boilers parameters are shown in Table 6.

Table 6: Steam and boiler parameters for the configurations evaluated on the OPT-LIGN scenarios.

Parameter	Boiler pressure			
	22	42	65	90
Steam pressure (bar)	22	42	65	90
Steam temperature (°C)	300	400	485	520
Boiler efficiency - LHV basis (%)	86.3	87.7	87.7	87.7
Gases outlet temperature (°C)	180	160	160	160

The electricity demand on the optimized distillery (30 kWh/TC) is larger than that of the standard distillery (12 kWh/TC) because the drivers employed in the juice extraction system are electrified. This value (30 kWh/TC) does not include the energy required in the compressor employed in the double effect distillation column.

In this case, the optimized distillery with 22 bar boilers is assumed to have a modern technology, with higher efficiency than that of the standard Brazilian distillery. The efficiency of all the boilers employed in the optimized distilleries are those of the state-of-the-art technology commercially available nowadays (Dedini, 2009).

On Table 7 the parameters of the plant with maximized electricity production are displayed.

Table 7: Parameters adopted in the simulation of the optimized autonomous distillery - OPT-EE.

Parameter	Value
Trash recovered from the field	50%
Number of effects - multiple effect evaporators	5
90 bar boiler efficiency – LHV basis	87%
Gases outlet temperature	160°C
Live steam temperature	520°C
Condensing turbines isentropic efficiency	70%
Condensation pressure	0.11 bar
Electricity demand	30 kWh/TC
Steam consumption - molecular sieves	0.6 kg/L AE

In the configuration adopted in the simulation of the double effect distillation system, the condenser of the distillation columns operates at 25°C; thus, chilled water must be provided as utility. A single-effect lithium-bromide absorption system was simulated, based on parameters described by Somers (2009). This system operates with low pressure (2.5 bar, 150°C) steam as heat source, and the calculated COP (coefficient of performance) is equal to 0.75.

2.2.3 Second generation ethanol production

The second generation ethanol production process includes a pretreatment stage consisting of steam explosion, followed by removal of the pulp containing cellulignin, alkaline delignification, lignin removal and cellulose enzymatic hydrolysis. The glucose liquor obtained after cellulose hydrolysis is mixed with the sugarcane juice and sent to concentration in the autonomous distillery; thus, the inhibitory effects of the byproducts released during biomass pretreatment on the fermentation are reduced. The pentose liquor obtained after pretreatment is separated from the cellulose pulp and biodigested, producing biogas which is burnt in boilers. A block diagram of the integrated 1st and 2nd generation ethanol production process is displayed in Figure 2.

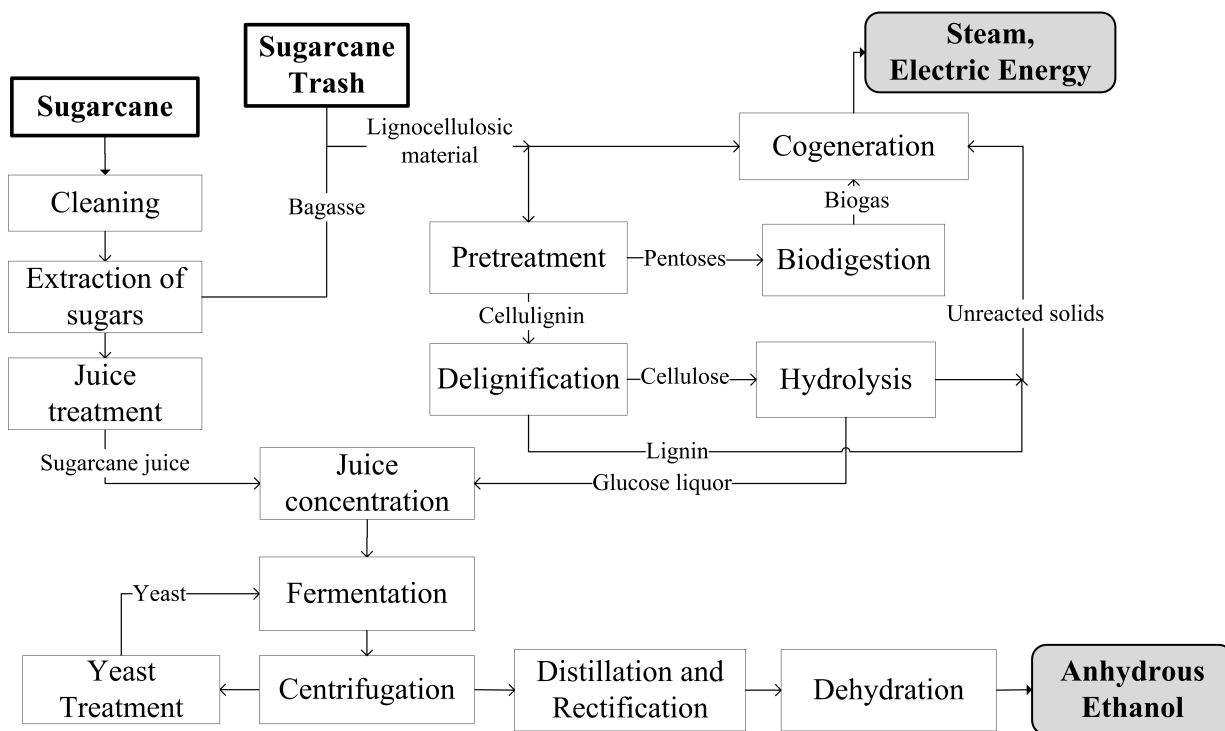


Figure 2: Block-flow diagram of the integrated first and second generation ethanol production process from sugarcane.

The main parameters adopted in the simulation of the second generation ethanol production are displayed in Table 8.

3 Results and discussion

3.1 Autonomous distillery

The standard and optimized autonomous distilleries were compared regarding ethanol and electricity production, steam consumption and lignocellulosic material surplus. Results are shown in Table 9, for the standard distillery and for the configuration with maximized electricity production (OPT-EE).

Results for the optimized distillery with maximization of lignocellulosic material surplus, with different pressures for the boilers, are shown in Table 10.

Table 8: Parameters adopted in the simulation of the second generation ethanol production process.

Parameter	Value
Pretreatment - hemicellulose conversion	70%
Pretreatment - cellulose conversion	2 %
Pretreatment - temperature	190°C
Pretreatment - reaction time	15 min
Alkaline delignification - lignin solubilization	90%
Alkaline delignification - temperature	100°C
Alkaline delignification - reaction time	1 h
Alkaline delignification - solids loading	10%
Alkaline delignification - NaOH content	1% (m/V)
Hydrolysis - cellulose conversion	70%
Hydrolysis - hemicellulose conversion	70%
Hydrolysis - solids loading	15%
Hydrolysis - temperature	50°C
Hydrolysis -reaction time	48 h
Filters - solids removal	99.5%
Filters - soluble solids loss	10%

Table 9: Production of ethanol, electricity, lignocellulosic materials and steam consumption on the first generation ethanol production process – standard and optimized distilleries (electricity).

Parameter	Standard distillery	OPT-EE
Anhydrous ethanol (AE) production (L/TC)	81.8	83.2
Surplus electricity (kWh/TC)	0.0	173.2
Lignocellulosic material surplus (%)	3.7	0.0
Lignocellulosic material surplus (t/day, dry basis)	51.9	0.0
Process steam consumption (kg steam/TC)	518.3	316.9
Overall steam production (kg steam/TC)	530.0	903.3

Larger amounts of surplus lignocellulosic material are produced when lower pressure boilers are employed, due to the decrease on the energy required to transform liquid water into steam at lower pressures. However, the electricity production decreases for lower pressure boilers, and for the configuration on which the largest amount of surplus lignocellulose is obtained (OPT-LIGN 22) the electricity produced does not meet the energy demand of the plant, which is equal to 17.2 MW (34.4 kWh/TC).

Table 10: Production of ethanol, electricity, lignocellulosic materials and steam consumption on the optimized first generation ethanol production process (maximization of surplus lignocellulosic material) for boiler pressures of 22, 42, 65 and 90 bar.

Parameter	Boiler pressure			
	22	42	65	90
Anhydrous ethanol (AE) production (L/TC)	83.2	83.2	83.2	83.2
Surplus electricity (kWh/TC)	-6.9	5.0	14.9	20.4
Lignocellulosic material surplus (%)	68.3	66.5	65.5	64.6
Lignocellulosic material surplus (t/day, dry basis)	1508	1469	1447	1427
Process steam consumption (kg/TC)	317	317	316	317
Overall steam production (kg/TC)	320	320	319	320

All the scenarios displayed in Table 10 assume that 50% of the sugarcane trash produced in the field is available for use as a fuel in the industry. Because this is not yet feasible in the Brazilian industry, simulations of the optimized distillery without the use trash of trash were also carried out in order to evaluate the amount of lignocellulosic material surplus, which will be used as feedstock for second generation ethanol production. Results are shown in Table 11.

Table 11: Surplus lignocellulosic material on the optimized first generation ethanol production process (maximization of surplus lignocellulosic material) with no trash collection from the field.

Parameter	Boiler pressure			
	22	42	65	90
Lignocellulosic material surplus (t/day, dry basis)	657	617	594	573

Thus, the amount of lignocellulosic material obtained in the optimized distillery without the use of trash would be less than half of that produced when part of the trash is used as a fuel. However, even if trash recovery is not possible, process optimization alone may lead to an increase on lignocellulosic material surplus of over 10 times the value obtained in the standard autonomous distillery (from 52 to 573 t/day, dry basis), through decrease of steam consumption and improved cogeneration system.

3.2 Integrated first and second generation

In the integrated first and second generation ethanol production, not only bagasse and trash are used as fuels to supply the energy demand of the process, but also the residues (unreacted cellulose, lignin and biogas from pentose biodigestion); this way, more bagasse and trash are available for use as feedstock in second generation ethanol production. The exact amount of surplus material available for hydrolysis is calculated iteratively, considering the energy required for the integrated process, which is in turn a function of the amount of lignocellulosic material hydrolyzed.

Simulation of the integrated production, using the parameters displayed in Table 8 for the second generation ethanol production, was carried out for some of the configurations of the optimized distillery with maximization of surplus lignocellulosic material (displayed in Table 10), in order to verify the impact of second generation ethanol production on electricity surplus. The main results are shown in Table 12.

Table 12: Results of the integrated production of first and second generation ethanol for different cogeneration systems (boilers for the production of 22, 42, 65 or 90 bar steam).

Parameter	Boiler pressure			
	22	42	65	90
Anhydrous ethanol (AE) production (L/TC)	113.7	112.2	111.7	110.1
Surplus electricity (kWh/TC)	14.2	36.3	54.6	66.7
Lignocellulosic material hydrolyzed (%)	91.1	86.3	85.1	80.1
Lignocellulosic material hydrolyzed (t/day, dry basis)	2012	1905	1880	1770
Process steam consumption (kg/TC)	556	559	551	556
Overall steam production (kg/TC)	636	633	618	621

The results displayed in Table 12 show that it is possible to produce significant amounts of surplus electricity simultaneously with second generation ethanol, in integrated processes with conventional 1st generation ethanol production. Larger amounts of surplus electricity are produced at higher boiler pressures (65 or 90 bar). The difference on overall ethanol production due to the change on boiler pressure from 22 to 90 bar is not so significant (3.1% decrease), while the gains on electricity production are much larger (over 300% increase). Thus, the decision to employ boilers of high pressure depends on the market for electricity sell on the region where the plant is installed.

4 Conclusions

The process improvements analyzed in this work (use of multiple effect evaporators, double effect distillation, dehydration with molecular sieves and electric drives) decreased the steam consumption on the first generation ethanol production in an autonomous distillery from 530 (standard autonomous distillery) to 320 (optimized distillery) kg of steam per ton of sugarcane processed. Along with the use of efficient cogeneration systems and the recovery of 50% of the trash generated in the field, the amount of surplus lignocellulosic material increases from 52 t/day to over 1400 t/day (dry basis). Therefore, significant (more than 30%) increase on ethanol production from sugarcane in autonomous distilleries integrated with second generation ethanol production can be obtained when process improvements are introduced in the first generation ethanol production.

References

- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., Negro, M., 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101, 4851–4861.
- Dedini, 2009. Dados sobre o investimento em usinas de cana-de-açúcar, comunicação pessoal.
- Dias, M., Ensinas, A., Nebra, S., Filho, R. M., Rossell, C., Maciel, M., 2009. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 1206–1216.
- Ensinas, A., Nebra, S., Lozano, M., Serra, L., 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conservation and Management* 48, 2978–2987.
- Hassuani, S., Leal, M., Macedo, I. (Eds.), 2005. Biomass power generation - Sugar cane bagasse and trash. PNUD e CTC, Piracicaba.
- Kazi, F., Fortman, J., Anex, R., Hsu, D., Aden, A., Dutta, A., Kothandaraman, G., 2010. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuels* 82, S20–S28.

- Marabezi, K., 2008. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Master's thesis, Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Naik, S., Goud, V., Rout, P., Dalai, A., 2010. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 578–597.
- Nigam, P., Singh, A., 2011. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 52–68.
- Ojeda, K., Ávila, O., Suárez, J., Kafarov, V., 2011. Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production - part 1. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 270–279.
- Pippo, W. A., Luengo, C., Alberteris, L. A. M., Garzone, P., Cornacchia, G., 2011. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: Current situation and environmental aspects. *Waste Biomass Valor* 2, 1–16.
- Rocha, G., Gonçalves, A., Oliveira, B., Gómez, E., Rossell, C., 2010. Compositional variability of raw, steam-exploded and delignified sugarcane bagasse. In: *Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural (AGRENER GD 2010)*. NIPE/UNICAMP, Campinas.
URL <http://www.nipeunicamp.org.br/agrener/anais/2010/14-12/12/63.pdf>
- Seabra, J., Tao, L., Chum, H., Macedo, I., 2010. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass and Bioenergy* 34, 1065–1078.
- Silva, A., Inoue, H., Endo, T., Yano, S., Bon, E., 2010. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology* 101, 7402–7409.
- Simo, M., Brown, C., Hlavacek, V., 2008. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Computers & Chemical Engineering* 32, 1635–1649.
- Socol, C., Vandenberghe, L., Medeiros, A., Karp, S., Buckeridge, M., Ramos, L., Pitarelo, A., Ferreira-Leitão, V., Gottschalk, L., Ferrara, M., Bon, E., Moraes, L., Araújo, A.,

- Torres, F., 2010. Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology* 101, 4820–4825.
- Somers, C., 2009. Simulation of absorption cycles for integration into refining processes. Master's thesis, University of Maryland, College Park.
- Walter, A., Ensinas, A., 2010. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy* 35, 874–879.
- Wooley, R., Putsche, V., 1996. Development of an aspen plus physical properties database for biofuels components. Tech. rep., National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, report No. NREL/MP-425-20685.
- Zhao, J., Xia, L., 2010. Ethanol production from corn stover hemicellulosic hydrolysate using immobilized recombinant yeast cells. *Biochemical Engineering Journal* 49, 28–32.

Capítulo 6

Comparação entre fermentação a baixa temperatura e extrativa a vácuo

6.1 Introdução

A fermentação alcoólica é a etapa onde ocorrem as maiores perdas na produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar. Além disso, os processos convencionais empregados na indústria usam substrato com baixa concentração de açúcares, o que produz vinhos com baixo teor de etanol, o que leva a elevado consumo de vapor na etapa de purificação. Alternativas aos processos convencionais que vêm sendo estudadas no Brasil são a fermentação a baixa temperatura, empregando água gelada produzida em sistemas de absorção com brometo de lítio, e a fermentação extrativa a vácuo. O primeiro processo vem sendo estudado em uma planta demonstração pela Dedini (OLIVÉRIO et al., 2010), enquanto que o segundo vem sendo estudado em escala piloto no CTC (CTC, 2011). Estes dois processos apresentam como vantagens o aumento do teor alcoólico do vinho e a conseqüente redução no volume de vinhaça produzido nas colunas de destilação; os dois aspectos têm sido estudados (ATALA, 2004; OLIVÉRIO et al., 2010; SILVA et al., 1999), mas os impactos de cada configuração da fermentação no processo produtivo como um todo ainda não

foram avaliados.

6.2 Desenvolvimento

No desenvolvimento deste capítulo é incluído o trabalho *Improving bioethanol production - comparison between extractive and low temperature fermentation*, apresentado na forma de pôster no *1st Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference*, em Campos de Jordão em 2011, e submetido para publicação na revista *Applied Energy*. Neste trabalho foram realizadas simulações do processo completo de produção de etanol anidro a partir da cana-de-açúcar em uma destilaria autônoma com comparação entre três processos de fermentação: convencional (batelada alimentada com reciclo de células), fermentação a baixa temperatura com absorção em brometo de lítio e fermentação extrativa a vácuo. No caso da fermentação convencional, uma configuração estudada incluiu a concentração da vinhaça, de modo a produzir a mesma quantidade de vinhaça da fermentação extrativa.

Verificou-se que ocorre uma redução no consumo de vapor das colunas de destilação e uma diminuição expressiva na quantidade de vinhaça produzida, além de um aumento significativo no consumo de energia na etapa de concentração do caldo nos processos alternativos de fermentação em comparação com o processo fermentativo convencional. Observou-se também que a vinhaça produzida no processo que utiliza fermentação a baixa temperatura não é suficiente para fornecer todo o calor necessário no sistema de absorção com brometo de lítio, o que aumentou o consumo de vapor deste processo. Os dois processos alternativos permitiram aumento da produção de etanol por tonelada de cana, em comparação à fermentação convencional. A fermentação extrativa a vácuo apresentou consumo de vapor da ordem daquele apresentado na configuração com fermentação convencional, porém quando a concentração da vinhaça é considerada, o processo extrativo apresenta o menor consumo de vapor, com conseqüente produção de maiores excedentes de material lignocelulósico, mas também apresenta a menor produção de energia elétrica para venda. O processo de fermentação a baixa temperatura apresenta o maior consumo de vapor dentre as opções

estudadas.

Este trabalho mostrou que processos alternativos de fermentação podem apresentar vantagens em relação ao processo convencional empregado na indústria sucroalcooleira; no entanto, estudos mais detalhados envolvendo a otimização dos dois processos alternativos devem ser conduzidos para que seja encontrada a configuração ótima do processo. Para tanto, devem ser avaliados processos alternativos para produção de água gelada e a integração energética para redução do consumo de vapor do processo empregando fermentação a baixa temperatura. No caso do processo com fermentação extrativa, diferentes arranjos de tanques flash e integração energética também poderiam levar a uma redução no consumo de energia.

Improving bioethanol production - comparison between extractive and low temperature fermentation *

Abstract

One of the key issues that must be addressed in the biofuel production based on sugarcane industry, if second generation ethanol production from sugarcane bagasse is considered, is the energy consumption of the process. Process energy demand has direct impact on the amount of lignocellulosic material available for use as feedstock for second generation ethanol production. A significant fraction of the energy consumption in bioethanol production occurs in the purification step, due to the fact that conventional fermentation systems employed in the industry require low substrate concentration and, consequently, produce wine of low (around 8.5 °GL) ethanol content that must be distilled in order to meet product specifications. In this study alternatives to the conventional fermentation processes employed in the industry (low temperature fermentation and vacuum extractive fermentation) were assessed, in the context of a large scale sugarcane autonomous distillery, through computer simulation. Electricity consumption and lignocellulosic material surplus on each case were evaluated. It is shown that the alternative fermentation processes allow a significant reduction on vinasse generation and increases ethanol production when compared with conventional fermentation, but increases electricity consumption (for the extractive fermentation) or steam consumption (for low temperature fermentation); when vinasse concentration is considered in the conventional process, steam consumption in the extractive fermentation is also significantly smaller.

1 Introduction

Ethanol for use as biofuel has been produced on a large scale basis in Brazil for over three decades. Fed batch fermentation was the only configuration of the alcoholic fermentation

*Co-autores deste trabalho: T.L. Junqueira, C.D.F. Jesus, C.E.V. Rossell, A. Bonomi e R. Maciel Filho

process in the industrial plants until the 1990s, when continuous fermentation processes were introduced; however, fed batch fermentation still accounts for most of the configurations employed in the Brazilian industry (Mussatto et al., 2010). Both of these processes are conducted under relatively high temperatures (around 34°C), which increase yeast substrate and product inhibition. As a consequence, both fermentation processes employed in the Brazilian bioethanol industry require low substrate concentration and produce wine of low ethanol content (around 8.5 °GL). In order to be used as a fuel, ethanol concentration must be of at least 95 °GL; thus, energy consumption for purification of the fermentation product is significant (Ensinas et al., 2007; Morandin et al., 2011).

Lignocellulosic (second generation) ethanol production in Brazil, as well as in other countries where sugar cane is used as raw material, will most likely be derived from the sugarcane lignocellulosic fractions (bagasse and trash). Sugarcane bagasse is produced in the mills, where it is separated from sugarcane juice, while trash is currently burnt or left in the field (Pippo et al., 2011). Bagasse is used as fuel in cogeneration systems, supplying thermal (turbines exhaust steam) and electric energy to meet the demand of the plant and, in case efficient cogeneration systems are employed, producing electricity surplus for sale. In this way, reduction on process steam consumption may lead to an increase on the amount of surplus bagasse and trash, which can be employed as feedstock for second generation ethanol production when lignocellulosic material hydrolysis technologies are available. Alternatives to reduce process steam consumption have been investigated in the past few years; the extractive fermentation process and ethanol dehydration through pervaporation are some of the processes under development in Brazil (Pellegrini and Oliveira Junior, 2011).

Different configurations of the fermentation process have been studied in Brazil: the vacuum extractive fermentation (Atala, 2004), which provides removal of ethanol from the fermentation reactor simultaneously with its production through the use of a vacuum flash chamber, and the low temperature fermentation, employing chilled water produced in LiBr absorption chillers (Olivério et al., 2010).

Low temperature fermentation employing chilled water to maintain reactors temperatures below 32°C has been studied under pilot scale in Brazil for the past few years (Olivério et al., 2010). In this process absorption chillers using lithium bromide solutions are employed, and the temperature inside the reactors is kept at levels that reduce yeast inhibition towards substrate and product (Phisalaphong et al., 2006), allowing the use of concentrated feed.

Ethanol removal from the reactors decrease yeast inhibition and allows the use of concentrated feed; simultaneously the vacuum produces a low temperature environment, which also decreases yeast inhibition. In this case, concentrated substrate and low temperature in the reactor are achieved in the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber, while an ethanol-rich stream is produced in the flash. In order to allow a deeper understanding of the impacts of inserting an alternative fermentation process in an industrial plant, simulations of the complete anhydrous ethanol production process from sugarcane were carried out using Aspen Plus. Four process alternatives were compared: conventional fermentation, conventional fermentation coupled with vinasse concentration, low temperature fermentation and vacuum extractive fermentation. The variables analyzed were steam and electricity consumption, surplus electricity, ethanol production and losses, lignocellulosic material surplus.

2 Process description

Anhydrous ethanol production from sugarcane is comprised by the following main steps: sugarcane reception and cleaning; extraction of sugars; juice treatment, concentration and fermentation; distillation and ethanol dehydration; cogeneration. The block flow diagram of the anhydrous ethanol production process considered in this study is illustrated in Figure 1.

Sugarcane bagasse and trash are used as fuels in the cogeneration system to provide the steam and electricity to supply the energy demand of the plant; in addition, vapor bleeds carried out in the multiple effect evaporation also provide a part of the utilities required in the process. Simulations were carried out to represent an optimized autonomous distillery; 65 bar boilers, which represent the current trend in Brazilian distilleries (Seabra et al., 2010), are employed, allowing the production of surplus electricity. All the drivers of the mill are electrified. The main parameters used in the simulations are shown in Table 1.

Details about the different fermentation processes simulated in this paper are shown in sections 2.1 through 2.3.

2.1 Conventional fermentation

Simulation of the conventional fermentation represents a fed-batch fermentation process with cells recycle, which is the most common configuration employed in sugarcane ethanol production plants in Brazil (Pellegrini and Oliveira Junior, 2011).

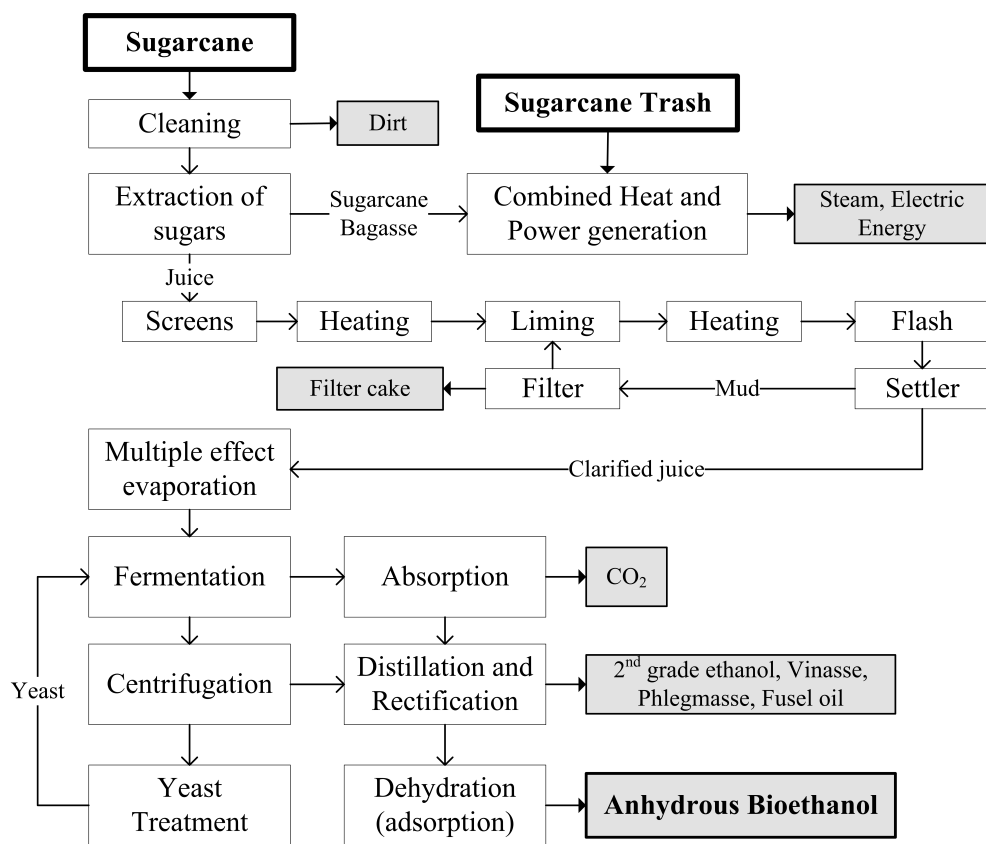


Figure 1: Block flow diagram of the bioethanol production process from sugarcane adopted in this work.

In this process, 25% of the fermentation reactor is filled with a mixture containing yeast cells (around 30 wt% yeast, wet basis); subsequently, clarified sugarcane juice is fed to the reactor and fermentation begins while the fermentor is being filled, releasing fermentation gases. After about 8-12 hours fermentation reactions cease, and the liquid product containing ethanol, yeast, water and impurities is sent to the centrifuges, where the yeast cells are separated from the clarified wine (which contains most of the ethanol produced). The yeast cells obtained diluted in water and treated with sulphuric acid to control contamination with bacteria and used in another batch, while clarified wine is mixed with the alcoholic solution obtained in the absorption column where ethanol carried together with fermentation gases is recovered. The obtained wine is sent to the purification section.

Fermentation reactions are exothermic and reactor temperature is usually kept between 33 and 36°C using cooling water in heat exchangers, on which fermentation media flows. Low substrate concentration is required (around 20 soluble wt% solids in the sugar feed),

producing wine of relatively low ethanol content (around 8.5°GL).

Table 1: Parameters adopted in the simulation of the optimized autonomous distillery.

Parameter	Value
Tons of sugarcane (TC) processed	500 TC/h
Sugarcane total reducing sugars content	15.3%
Sugarcane fibers content	13%
Sugarcane trash produced in the field (dry basis)	140 kg/TC
Fraction of sugarcane trash transported to the industry	50%
Efficiency of juice extraction in the mills	96%
Concentration of syrup in multiple effect evaporators	65 wt%
Hydrated ethanol (HE) purity	93 wt%
Anhydrous ethanol (AE) purity	99.6 wt%
65 bar boiler efficiency (LHV basis)	87%
65 bar steam temperature	485°C
Fraction of bagasse for start-ups of the plant	5%
Turbines isentropic efficiency – high pressure	72%
Turbines isentropic efficiency – intermediate pressure	81%
Generator efficiency	98 %
Process electric energy demand	30 kWh/TC
Steam pressure – process	2.5 bar
Steam pressure – molecular sieves	6 bar
Steam demand – molecular sieves	0.6 kg/L AE

2.2 Low temperature fermentation

Temperature represents a critical factor in alcoholic fermentation. In tropical countries like Brazil, water from cooling towers is used to remove the heat released during exothermic reactions that occur during bioethanol production, but it does not allow fermentation temperatures to be kept under 32°C. High temperatures affect fermentation performance, inhibiting cells growth (Phisalaphong et al., 2006; Rivera et al., 2006). Because low temperature fermentation decreases yeast inhibitory effects towards product and substrate, it is possible to increase substrate concentration, which leads to higher productivity and minimizes losses (Mariano et al., 2010; Olivério et al., 2010).

Dedini, one of the major equipment manufacturers of the ethanol industry in Brazil, has studied the low temperature (28 - 30°C) fed batch fermentation process in semi-industrial scale producing 20,000 liters of ethanol per day, using a lithium bromide absorption chiller. In this process chilled water (16 - 20°C) produced in a refrigeration cycle is used to cool the

fermentation reactors, which are fed with recycled yeast cells and substrate (either molasses or concentrated sugarcane juice - syrup), keeping the reactor temperature at 28, 30 or 32°C. The authors indicate that the optimum fermentation temperature is 30°C, fermenting a juice with 28% of total reducing sugars (TRS), producing wine (after centrifugation) with an average of 13.82°GL (Olivério et al., 2010).

2.3 Extractive fermentation coupled with a vacuum flash chamber

Higher ethanol concentration in the wine leads to lower energy consumption in the purification steps; thus, this process aims the production of higher ethanol content through the continuous removal of ethanol from the fermentation reactor using a vacuum flash chamber. Besides, removal of ethanol from the reactor reduces its inhibitory effects on yeast cells (Silva et al., 1999). Because of the vacuum and the recycle of the liquid stream, the reactor may be kept at relatively low temperatures (from 28 to 32°C) without requiring external heat exchangers. These low temperatures and ethanol removal from the reactor allow the use of substrate of higher concentration, in comparison with the conventional fermentation process.

In the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber, a continuous fermentation reactor receives the substrate, while the fermented medium is sent to the centrifuges. The heavy phase containing yeast cells is sent to the treatment unit, where aeration, addition of water and sulphuric acid take place, after which the yeast cells are fed back into the reactor. The light phase containing ethanol is sent to the vacuum flash chamber, producing an ethanol-rich stream in the vapor phase and a liquid stream, which is returned to the reactor. Operation of the vacuum flash chamber between 28°C and 30°C, under pressures between 4 and 5.33 kPa, allow reactor temperature to be kept at 33°C without requiring external heat exchangers (Silva et al., 1999).

A simplified scheme of this process is shown in Figure 2.

3 Simulation

Simulations were carried out using Aspen Plus. A simplified generic flow sheet of the simulation of the anhydrous bioethanol production process from sugarcane is shown in Figure 3.

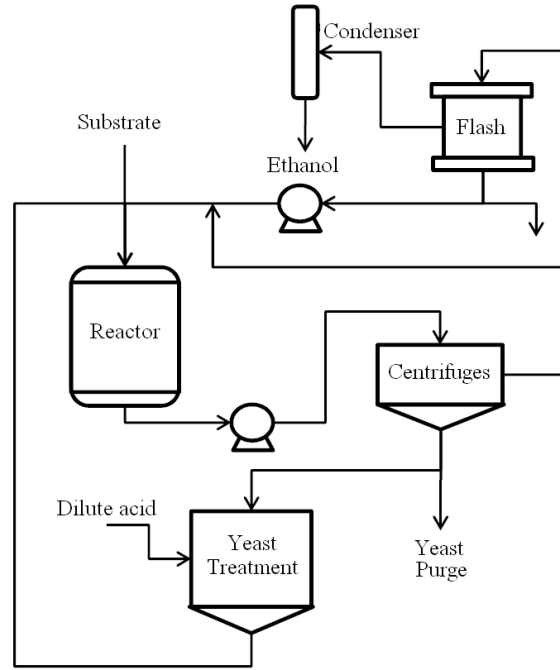


Figure 2: Simplified diagram of the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber (adapted from Maugeri and Atala (2006)).

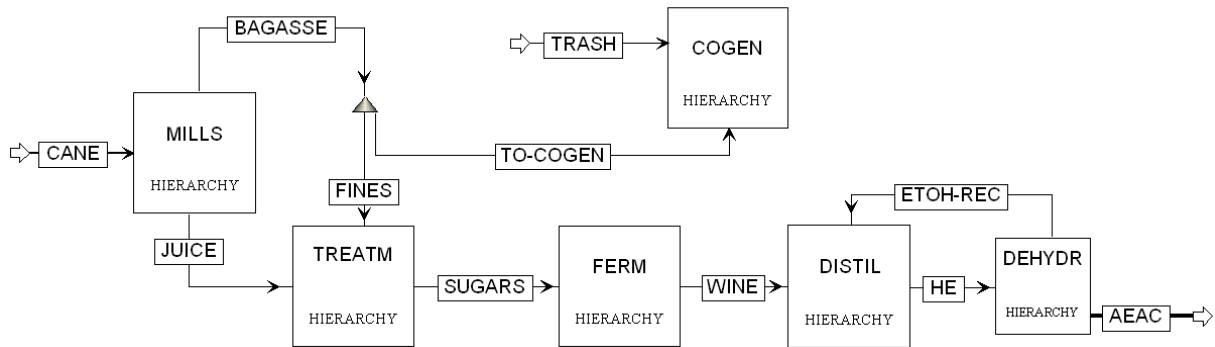


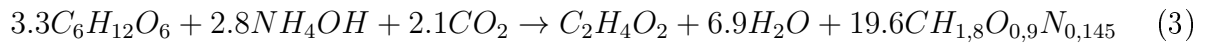
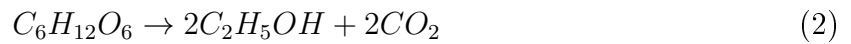
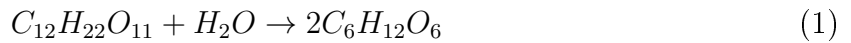
Figure 3: Simplified flow sheet of the simulation developed to represent anhydrous bioethanol production from sugarcane.

All the unit operations required to represent the process were inserted on the correspondent hierarchy block (MILLS for sugarcane cleaning and extraction of sugars; TREATM for juice treatment; FERM for fermentation; DISTIL for distillation; DEHYDR for dehydration and COGEN for cogeneration, as shown in Figure 2). Several operations (mills, filters, settlers and adsorption column, among others) were represented as component splitters, due to the absence of more adequate blocks in the simulator database. This was the base flow

sheet for the simulation of the entire bioethanol production process; different fermentation configurations were inserted in the FERM hierarchy block and are described in sections 3.1 through 3.3.

3.1 Simulation of the conventional fermentation process

Because of the complexity of fermentation reactions, only a few products were considered. These reactions comprise sucrose hydrolysis (1), ethanol production (2), yeast growth (3) and formation of byproducts (isoamyl alcohol (4), isobutanol (5), glycerol (6) and acetic acid (7)).



It was assumed that these reactions occur sequentially. Conversion of reaction 1 was fixed as 100%. In the conventional fermentation process, average yields of 90% (conversion of reaction 2) are obtained in the industry.

Reactions represented by equations 3 through 7 had their stoichiometric coefficients estimated in order to balance the reactions. Their conversion, however, was calculated based on data provided by the industry, depicted in Table 2:

Table 2: Fermentation byproducts and residual sugars based on ethanol production (Mantelatto, 2010).

Parameter	Value (w/w%)
Glycerol/Ethanol	6.33
Acids/Ethanol	3.56
TRS/Ethanol	0.25
Yeast/Ethanol	5.85

The amount of residual sugars was used to estimate the conversion of sugars into higher alcohols (isoamyl and isobutyl); therefore, conversion of reaction 5 was fixed as 10% of glucose, and the conversion of reaction 4 was calculated in order to provide the amount of residual sugars specified. Fermentation temperature was fixed as 33°C.

The flowsheet developed to represent the conventional fermentation process is shown in Figure 4.

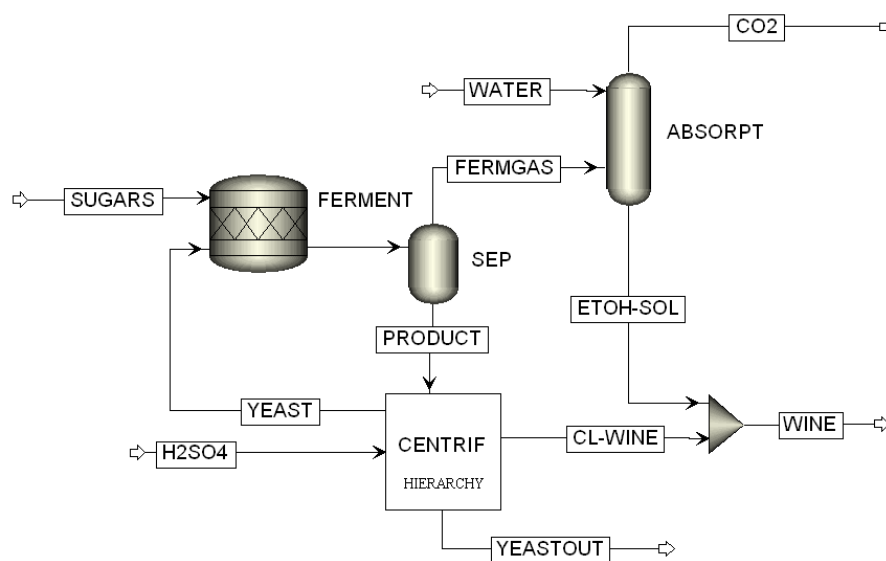


Figure 4: Flow sheet of the simulation developed to represent the conventional fermentation process in Aspen Plus.

Two situations were compared in the ethanol production process with conventional fermentation: a conventional configuration, which represents the process as it is today, and an advanced configuration, on which vinasse concentration is carried out. Vinasse concentration will be an important aspect to be considered in the current situation in Brazil, where bioethanol production is expected to increase: because vinasse production

is many times larger than that of ethanol, the increase on vinasse production will cause more concerns about its disposal, especially if second generation ethanol is to become a reality - in this case, more vinasse will be produced per unit of cultivated land than that observed today. Concentration of vinasse in multiple effect evaporators was simulated; the final volume of vinasse was fixed as equal to that produced in the vacuum extractive fermentation process.

3.2 Simulation of the low temperature fermentation

Simulation of the low temperature fermentation process was carried out like that of the conventional fermentation, but an external heat exchanger working with chilled water was inserted. In this case, reactor products at 30°C are cooled down to 25°C with chilled water at 14°C. The amount of product that must be recycled (stream WINE30) was calculated as that required to maintain reactor temperature at 30°C. Results obtained by Olivério et al. (2010) were used in the simulation. The developed flow sheet is shown in Figure 5.

Fermentation reactions were assumed to be the same as those illustrated in section 3.1; conversion of reaction 2 (ethanol production) was calculated in order to provide production of wine with 13.82 °GL from a substrate containing 28% TRS at 30°C, what corresponds to 92.7%. Therefore, conversion of the low temperature fermentation was assumed to be 2.7% larger than that of the conventional fermentation. In addition, conversion of the reactions 3 through 7 (fermentation byproducts) was assumed to be equal to that of the conventional fermentation, and not dependent on ethanol production.

Chilled water required to cool down the reactor was supplied by a lithium bromide absorption system, working with cooling water produced in cooling towers, on which heat is provided by vinasse (residue of the purification step) and by exhaust steam – due to the high ethanol content of the wine (13.82 °GL), the amount of vinasse produced in the distillation column is not enough to provide the heat required by the absorption system. Simulation of the single effect absorption system was based on Somers (2009). The main parameters of the low temperature fermentation process and the lithium bromide absorption system are presented in Table 3.

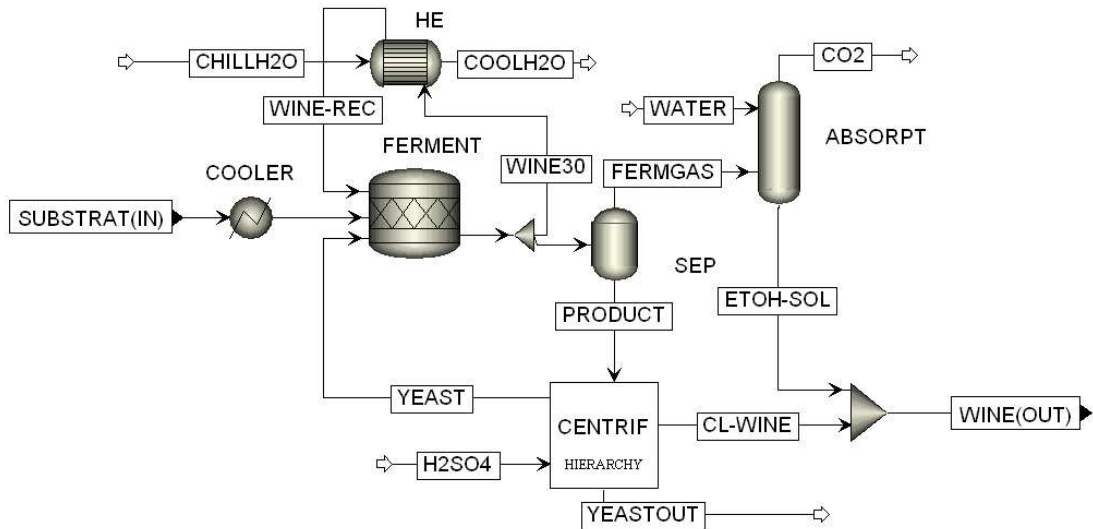


Figure 5: Flow sheet of the simulation of the low temperature fermentation process.

Table 3: Main parameters of the low temperature fermentation and lithium bromide absorption system.

Parameter	Value
Total reducing sugars (TRS) in the substrate	28%
Fermentation temperature	30°C
Ethanol content of the clarified wine (CL-WINE)	13.82°GL
Chilled water temperature	14°C
Cooling water inlet temperature	27°C
Lithium bromide solution concentration	57.4
Solution heat exchanger effectiveness	0.64
Vinasse inlet temperature	101.3°C
Vinasse outlet temperature	85°C
Steam inlet temperature	150°C
Steam pressure	2.5 bar
COP (coefficient of performance)	0.75

3.3 Simulation of the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber

In the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber, the liquid product from the reactor is centrifuged, like in the previous fermentation processes described. The clarified wine (stream CL-WINE) is split in two streams: one of them is fed to the vacuum flash chamber, while the other corresponds to a purge that removes

the heavy components, like glycerol, from the fermentation reactor. The purge stream is preheated and comprises a low-ethanol content wine (WINE-LC). In the flash chamber, two streams are produced: a vapor phase stream (VAPOR), rich in ethanol, and a liquid stream (LIQUID), which is recycled to the reactor and maintains its temperature at 30°C. Due to its low pressure, the VAPOR stream is compressed in a series of compressors; the intermediate vapor streams are used to preheat the low ethanol content stream (WINE-LC). The final vapor stream comprises the ethanol-rich stream (WINE-HC) which is fed to the distillation columns. The flow sheet of the simulation is shown in Figure 6.

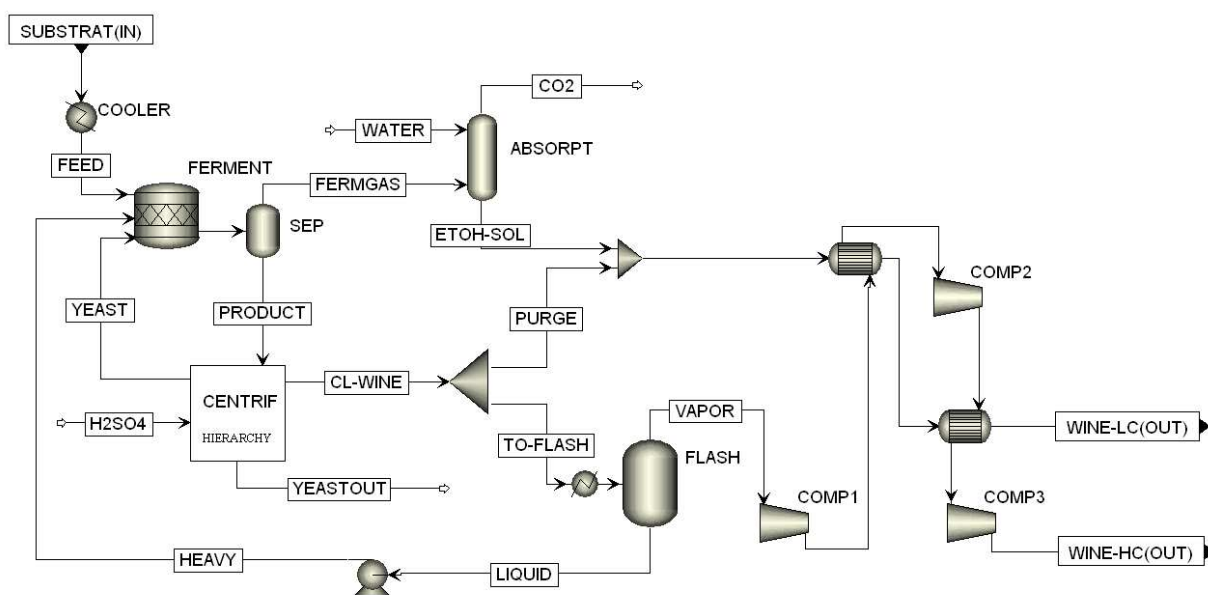


Figure 6: Flow sheet of the simulation of the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber.

Instead of condensing the vapor stream obtained in the flash chamber, as indicated in Figure 2, compressors were used because of the large amount of CO₂ in this stream – condensing this stream at low pressures would require too much chilled water, which is not available at the plant site, to prevent ethanol losses.

In order to allow comparison of the two alternatives, substrate concentration, reaction temperature and conversion of the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber are considered the same as those of the low temperature fermentation. The main parameters of the process are shown in Table 4.

Table 4: Main parameters of the vacuum extractive fermentation process.

Parameter	Value
Total reducing sugars (TRS) in the substrate	28%
Fermentation temperature	30°C
Conversion of sugars to ethanol	92.7%
Flash feed temperature	30°C
Flash pressure	0.06 bar
Ethanol content of the clarified wine	8.9°GL

In all the fermentation processes evaluated, treated sugarcane juice is concentrated in multiple (5) effect evaporators in order to provide the required juice concentration in the feed of the fermentation reactor; a fraction of the juice is concentrated up to 65 wt% solids, being mixed with the remaining clarified juice. Both extractive and low temperature fermentation processes use a substrate of higher concentration (28% TRS) than conventional fermentation (around 17% TRS); therefore, more juice must be concentrated in the alternative processes than in the conventional process.

4 Results and discussions

Simulations of the complete bioethanol production process were carried out for the three configurations of the fermentation process described above. Ethanol and electricity production, steam consumption and ethanol losses were evaluated for each configuration, considering also vinasse concentration in the process with conventional fermentation. In addition, vinasse and surplus lignocellulosic material were assessed. For the conventional fermentation process, a configuration with vinasse concentration on multiple (5) effects evaporator was evaluated as well, in order to produce an amount of vinasse equal to that of the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber.

Ethanol production is larger for the alternative processes, as shown in Figure 7, which displays surplus electricity production as well. Electricity consumption in the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber is the largest among the evaluated configurations because compressors are used to provide low pressure in the flash chamber; thus, the amount of electricity available for sale in this configuration is the lowest. The highest electricity surplus is obtained for the configuration with low temperature fermentation.

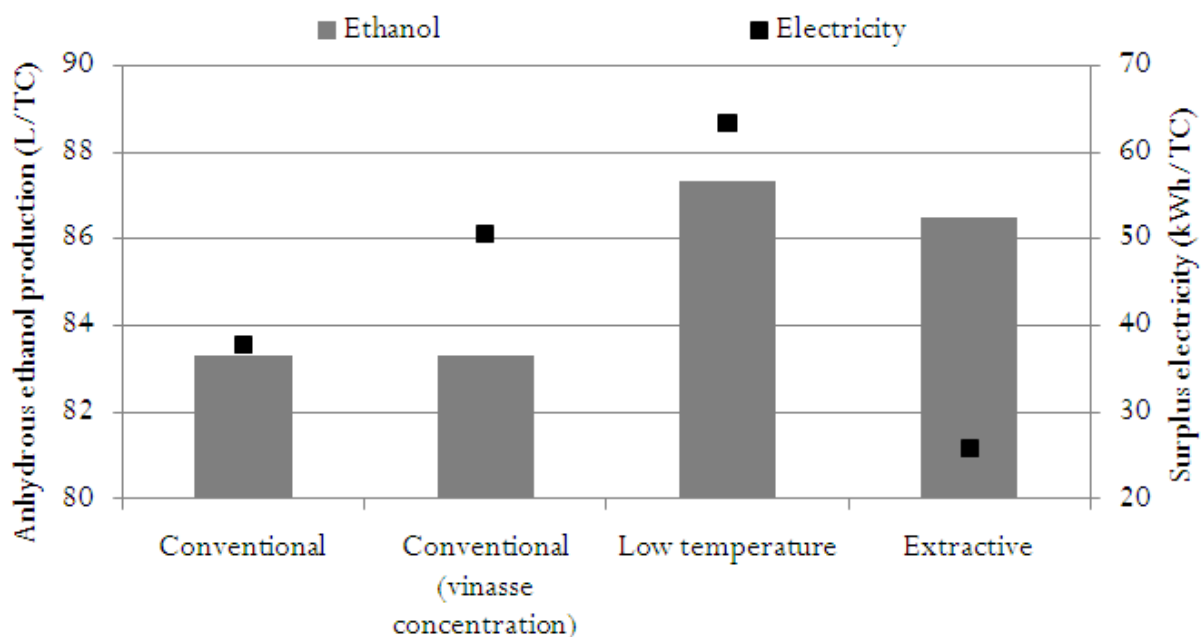


Figure 7: Anhydrous ethanol and surplus electricity production in ethanol production process using conventional fermentation, conventional fermentation with vinasse concentration, low temperature fermentation and extractive fermentation.

The most important parameter for evaluation of surplus lignocellulosic material is the process steam consumption. On Figure 8 exhaust steam consumption on each configuration is displayed.

Steam consumption in the distillation process is larger, as expected, for the evaluated conventional fermentation processes, since ethanol concentration in the distillation feed stream (wine) is larger for the alternative fermentation processes (both low temperature and extractive). Steam consumption on the juice concentration step, however, is larger for the alternative fermentation processes, because more juice must be concentrated in the multiple effect evaporators. In addition, steam consumption of juice concentration in the low temperature fermentation is larger than that of the extractive fermentation because more vapor bleeds in the multiple effect evaporators are performed in the low temperature fermentation.

In the lithium bromide absorption process, used to produce chilled water to cool down fermentation reactors in the low temperature fermentation process, part of the heat required is supplied by the vinasse produced in distillation; because of the high ethanol content of the wine in this case (13.82 °GL), the amount of vinasse produced is much lower

than that produced in the conventional fermentation process and the heat supplied by vinasse is not sufficient to produce all the chilled water required. Therefore, exhaust steam was used as utility in the lithium bromide absorption as well.

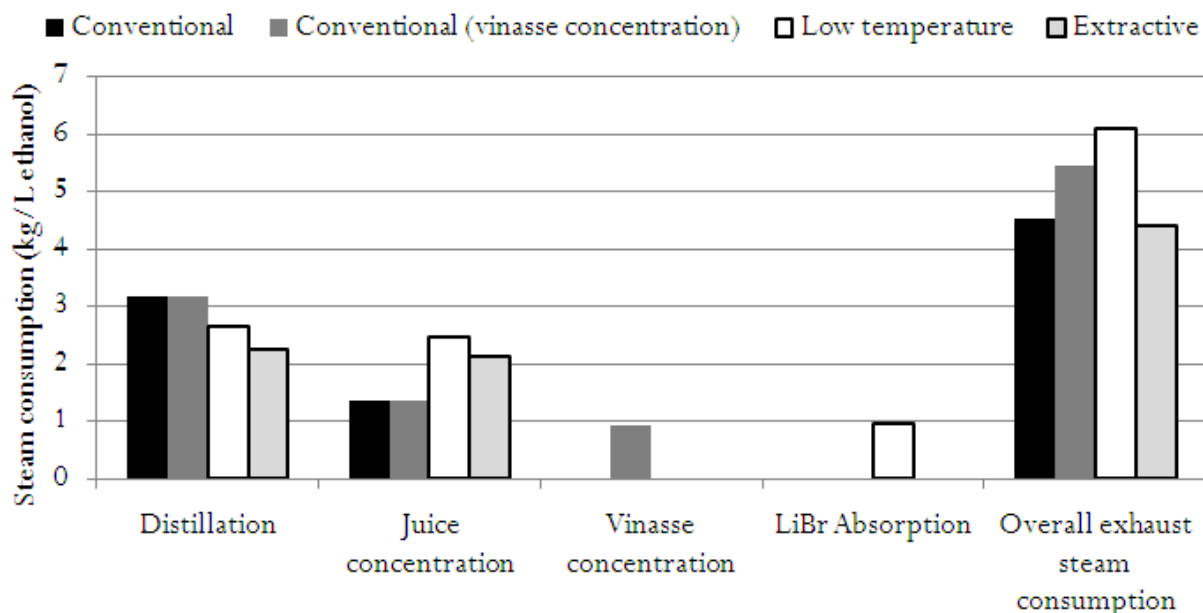


Figure 8: Steam consumption of the main steps in ethanol production for the conventional fermentation, conventional fermentation with vinasse concentration, low temperature fermentation and extractive fermentation.

Vinasse concentration in multiple effect evaporators reduced vinasse production in the conventional fermentation process by more than 40%, as shown in Table 5, producing the same amount of vinasse as that of the extractive fermentation process, consuming exhaust steam. Overall steam consumption for the ethanol production process from sugarcane using low temperature fermentation is the highest among the studied alternatives; the vacuum extractive fermentation requires about as much steam as the conventional fermentation process, but when vinasse concentration is taken into account, the extractive fermentation presents the lowest steam consumption.

The amount of vinasse produced in the conventional fermentation is 11 times larger than the amount of anhydrous ethanol produced. Volumes of this magnitude can become difficult to manage in a scenario of expansion of bioethanol production. The difference on the ratio of vinasse per amount of ethanol produced between the conventional process with vinasse concentration and the extractive fermentation process is due to the larger ethanol production in the latter case.

Table 5: Vinasse production, ethanol losses and surplus lignocellulosic material for each configuration.

Parameter	Conventional	Conventional (vinasse conc.)	Low temperature	Extractive
Vinasse production (m ³ /m ³ ethanol)	11.0	5.9	6.2	5.7
Ethanol losses (%)	0.4	0.4	0.3	0.6
Surplus lignocellulosic material (%)	52.9	44.3	35.5	53.1

Ethanol losses in the extractive fermentation are the highest among the studied configurations because large amounts of ethanol are obtained in the gases produced at the top of the distillation column; an absorption column is used to recover most of the ethanol in this stream, producing an alcoholic solution which is recycled to the distillation column but, even with this recovery system, more ethanol is lost compared to other configurations. Nevertheless, ethanol losses in this system accounts for only 0.6% of the total ethanol production.

Surplus lignocellulosic material is the largest for the extractive fermentation process, accounting for 53% of the overall lignocellulosic material available (sugarcane bagasse and 50% of the trash recovered from the field).

Although the low temperature fermentation process, employing absorption chillers, produces the largest amount of ethanol (87.3 L anhydrous ethanol per ton of sugarcane, as opposed to 83.3 for the conventional fermentation and 86.5 for the extractive fermentation) and the largest electricity surplus, it has the highest steam consumption and, consequently, the lowest surplus of lignocellulosic material. Nearly 15% of the entire steam consumption of the process (considering exhaust steam only) occurs in the lithium bromide absorption system; alternatives for chilled water production, such as steam jet ejectors, may reduce the steam consumption of the process and increase its advantages towards the other processes evaluated. In addition, process integration and the use of other process streams may provide part of the heat required by this system, reducing steam consumption of this configuration.

Improvements may be carried out in the extractive fermentation as well, reducing electricity consumption. An example is the use of a series of flash chambers at temperatures and pressures higher than the one adopted in this work, and thermal integration between vapor streams and wine – this alternative could reduce electricity consumption significantly,

but remains to be evaluated in more detail.

5 Conclusions

In this study anhydrous bioethanol production from sugarcane was evaluated, comparing three different fermentation processes: conventional (fed-batch), low temperature and extractive fermentation coupled with a vacuum flash chamber; for the process with conventional fermentation, vinasse concentration to reduce its volume was also considered. It is shown that the extractive fermentation process coupled with a vacuum flash chamber presents the lowest steam consumption, producing more surplus lignocellulosic material than the other configurations, but also presents the highest electricity demand. The conventional fermentation process presents similar steam consumption, but when vinasse concentration is carried out to produce the same amount of vinasse as that produced in the extractive fermentation, there is a significant increase in steam consumption. The amount of vinasse produced in the extractive and low temperature fermentation processes is around half of that produced in conventional fermentation without vinasse concentration. The low temperature fermentation produces the largest amount of ethanol and electricity surplus, but also presents the highest steam consumption because of the use of steam-driven absorption chillers. If alternative methods for producing chilled water are employed and reduction on steam consumption is achieved, the low temperature fermentation process may present advantages over the extractive fermentation because larger amounts of electricity could be produced for sale in the first case. More detailed analyses concerning the optimization of the alternative fermentation processes evaluated in this work must be carried out in order to allow a deeper understanding of the most suitable configuration to be adopted in ethanol production from sugarcane. However, it is worthwhile mentioning the potential of such alternatives to increase the ethanol production whereas increasing the energy surplus and reducing the vinasse production.

6 Acknowledgments

The authors would like to thank C. Yamakawa for information on the low temperature fermentation process.

References

- Atala, D., 2004. Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol. Ph.D. thesis, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Ensinas, A., Nebra, S., Lozano, M., Serra, L., 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conservation and Management* 48, 2978–2987.
- Mantelatto, P., 2010. Sugarcane processing data, private communication.
- Mariano, A., Costa, C., Angelis, D., Maugeri Filho, F., Atala, D., Maciel, M. W., Filho, R. M., 2010. Optimisation of a continuous flash fermentation for butanol production using the response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design* 88, 562–571.
- Maugeri, F., Atala, D., 2006. Processo fermentativo extrativo a vácuo para produção de etanol. Tech. rep., Brasil, patente PI 0500321-0 A.
- Morandin, M., Toffolo, A., Lazzaretto, A., Maréchal, F., Ensinas, A., Nebra, A., 2011. Synthesis and parameter optimization of a combined sugar and ethanol production process integrated with a CHP system. *Energy* 36, 3675–3690.
- Mussatto, S., Dragone, G., Guimarães, P., Silva, J., Carneiro, L., Roberto, I., Vicente, A., Domingues, L., Teixeira, J., 2010. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances* 28, 817–830.
- Olivério, J., Barreira, S. T., Boscariol, F., César, A., Yamakawa, C., 2010. Alcoholic fermentation with temperature controlled by ecological absorption chiller - ecochill 27, 637–642.
- Pellegrini, L., Oliveira Junior, S., 2011. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermo-economic and environmental analysis and optimization. *Energy* 36, 3704–3715.
- Phisalaphong, M., Srirattana, N., Tanthapanichakoon, W., 2006. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. *Biochemical Engineering Journal* 28, 36–43.

- Pippo, W., Luengo, C., Alberteris, L. A. M., Garzone, P., Cornacchia, G., 2011. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: Current situation and environmental aspects. *Waste Biomass Valor* 2, 1–16.
- Rivera, E., Costa, A., Atala, D., Maugeri, F., Maciel, M. W., Filho, R. M., 2006. Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature. *Process Biochemistry* 41, 1682–1687.
- Seabra, J., Tao, L., Chum, H., Macedo, I., 2010. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass and Bioenergy* 34, 1065–1078.
- Silva, F., Rodrigues, M., Maugeri, F., 1999. Dynamic modelling, simulation and optimization of an extractive continuous alcoholic fermentation process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74, 176–182.
- Somers, C., 2009. Simulation of absorption cycles for integration into refining processes. Master's thesis, University of Maryland, College Park.

Capítulo 7

Processos independentes e integrados de produção de etanol de 2^a geração

7.1 Introdução

Ao contrário do Brasil, onde os materiais lignocelulósicos derivados da cana-de-açúcar (bagaço e palha) são considerados a matéria prima com maior potencial de uso na produção de etanol de segunda geração, outros países têm buscado a produção de etanol lignocelulósico a partir de diversas fontes, em geral desacopladas da produção de etanol de primeira geração (KAZI et al., 2010; GONZALEZ et al., 2011; PICCOLO; BEZZO, 2009). Como o bagaço já está disponível na planta onde etanol de primeira geração é produzido, o processamento do bagaço para produção de etanol de segunda geração pode compartilhar parte dos equipamentos existentes, como as unidades de concentração, fermentação, destilação, cogeração e armazenamento (DIAS et al., 2009). Além disso, eventuais inibidores formados na etapa de pré-tratamento da matéria prima terão efeitos reduzidos nos rendimentos e produtividade da etapa de fermentação, já que o licor hidrolisado pode ser fermentado em mistura com o caldo de cana-de-açúcar. No entanto, é necessário determinar a viabilidade de plantas independentes de produção de etanol de segunda geração usando bagaço e palha

de cana-de-açúcar como matéria prima, já que ainda não está definida a configuração ótima deste processo.

7.2 Desenvolvimento

No trabalho *Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash*, publicado na revista *Bioresource Technology*¹, a produção de etanol de segunda geração a partir das frações lignocelulósicas da cana-de-açúcar é avaliada considerando-se diferentes configurações (planta integrada ao processo convencional de produção de etanol de primeira geração e planta independente) e tecnologias (diferentes rendimentos e teores de sólidos na hidrólise, aproveitamento das pentoses para produção de energia por biodigestão ou fermentação a etanol), que são comparadas à produção de etanol de primeira geração e eletricidade. Análise técnico-econômica das alternativas mostrou que atualmente, o uso do material lignocelulósico como combustível em caldeiras para produção de energia elétrica em plantas de produção de etanol de primeira geração é mais vantajoso, do ponto de vista econômico, que a produção de etanol de segunda geração usando bagaço e palha de cana-de-açúcar como matéria prima. No entanto, no médio prazo, quando tecnologias mais avançadas de hidrólise e aproveitamento das pentoses para produção de etanol estiverem disponíveis, a produção de etanol de segunda geração integrada a plantas convencionais de primeira geração é mais lucrativa. A planta independente para produção de etanol de segunda geração usando bagaço e palha excedentes de uma unidade de produção de etanol de primeira geração apresenta investimento relativamente elevado, e mesmo com tecnologias avançadas de hidrólise apresenta piores resultados econômicos que a planta integrada.

¹Reprinted from *Bioresource Technology*, 103, M.O.S. Dias et al., *Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash*, p. 152-161, 2012, License Number 2785921258910, with permission from Elsevier



Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash

Marina O.S. Dias^{a,b,*}, Tassia L. Junqueira^{a,b}, Otávio Cavalett^a, Marcelo P. Cunha^a, Charles D.F. Jesus^a, Carlos E.V. Rossell^{a,b}, Rubens Maciel Filho^{a,b}, Antonio Bonomi^a

^a Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Caixa Postal 6170, CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil

^b Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Av. Albert Einstein, No. 500, CEP 13083-852 Campinas-SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2011

Received in revised form 26 September 2011

2011

Accepted 27 September 2011

Available online 5 October 2011

Keywords:

Bioethanol

Sugarcane

Second generation

Integration

Simulation

ABSTRACT

Ethanol production from lignocellulosic materials is often conceived considering independent, stand-alone production plants; in the Brazilian scenario, where part of the potential feedstock (sugarcane bagasse) for second generation ethanol production is already available at conventional first generation production plants, an integrated first and second generation production process seems to be the most obvious option. In this study stand-alone second generation ethanol production from surplus sugarcane bagasse and trash is compared with conventional first generation ethanol production from sugarcane and with integrated first and second generation; simulations were developed to represent the different technological scenarios, which provided data for economic and environmental analysis. Results show that the integrated first and second generation ethanol production process from sugarcane leads to better economic results when compared with the stand-alone plant, especially when advanced hydrolysis technologies and pentoses fermentation are included.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Increasing concerns about climate change and energy security have motivated the search for alternative forms of energy (Karupiah et al., 2008). Since the transportation sector is responsible for a significant fraction of the greenhouse gases emissions, substitution of oil derived fuels by biofuels, like ethanol, could significantly decrease environmental impacts, besides providing gains on the socio-economic levels as well.

Brazil and the US are the world's largest bioethanol producers, using sugarcane and corn as feedstock, respectively. In the Brazilian sugarcane industry, large amounts of lignocellulosic materials (sugarcane bagasse and trash) are produced during sugar and ethanol production. Sugarcane bagasse is currently used as fuel, supplying the energy required for the plant, while sugarcane trash, previously burnt to improve the harvest procedure, is today mostly left in the field for agricultural purposes (Alonso Pippo et al., 2011). Therefore, banning of burning practices significantly improved the amount of sugarcane trash available for use in the industry (Seabra et al., 2010).

Second generation bioethanol, produced from lignocellulosic materials, has been envisioned as the biofuel with the largest potential to replace fossil derived fuels with lower impacts than the conventional, first generation bioethanol (Martín and Grossmann, in press; Ojeda et al., 2011; Seabra et al., 2010). Besides being cheap and abundant, production of lignocellulosic materials has limited competition with food production, thus they do not compromise food security (Alvira et al., 2010; Čuček et al., 2011). In the sugarcane industry another advantage for the use of lignocellulosic material as feedstock for bioethanol production is clear: since they are already available at plant site (for bagasse), or close to it (trash), second generation bioethanol production may share part of the infrastructure where first generation ethanol production takes place (for instance concentration, fermentation, distillation, storage and cogeneration facilities). In addition, potential fermentation inhibitors generated in the lignocellulosic material pretreatment may have a decreased effect on fermentation yields, since the hydrolyzed liquor may be fermented mixed with sugarcane juice, diluting these inhibitors. Nevertheless, the recalcitrance of lignocellulosic materials hinders the transformation of cellulose into fermentable sugars; the second generation ethanol production processes therefore require more sophisticated equipment and investment than conventional first generation ethanol production (Nigam and Singh, 2011).

Since second generation ethanol production is not yet a commercial reality, different process configurations have been investi-

* Corresponding author at: Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), P.O. Box 6170, CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil. Tel.: +55 19 35183144; fax: +55 19 35183164.

E-mail addresses: diamos@gmail.com, marina.dias@bioetanol.org.br (M.O.S. Dias).

gated in order to develop efficient conversion processes. Several authors have analyzed biorefineries configurations through modeling and simulation (Alvarado-Morales et al., 2009; Čuček et al., 2011; Dias et al., 2009; Huang et al., 2009; Kazi et al., 2010; Seabra et al., 2010; Tao and Aden, 2009). Čuček et al. (2011) studied the integration of the first and second generation ethanol production from the entire corn plant (corn grain and stover). Seabra and Macedo (2011) indicate that the conclusions of such strategies are dependent on the assumptions and geographical region of application, thus the analyses made should be carried out considering local and specific technical parameters in order to correspond to reality.

Production of second generation ethanol from sugarcane bagasse and trash was evaluated for stand-alone and integrated (with first generation ethanol production from sugarcane juice) plants. An optimized first generation plant, with decreased steam consumption and recovery of 50% of the trash produced in the field, among other improvements over conventional bioethanol production, was used as basis for the analysis. Different hydrolysis technologies, including improvements on hydrolysis yields, pentoses biodigestion and fermentation to ethanol, were evaluated. The increase on ethanol production due to the use of sugarcane lignocellulosic fractions as feedstock for second generation was evaluated for the selected technologies. Sensitivity analyses were carried out to assess the impact of changes of important parameters (prices, investment and inputs) on the economic and environmental indicators.

2. Methods

2.1. First generation ethanol production

For first generation bioethanol production process, data were collected from the literature (Ensinas et al., 2007; Macedo et al., 2008), obtained at an industrial plant or from interviews with specialists. Anhydrous bioethanol production from sugarcane in an autonomous distillery is comprised by the major steps illustrated

in Fig. 1. Details about the process may be found in a previous study (Dias et al., 2011a).

Because sugarcane bagasse is used as a fuel in the conventional bioethanol production from sugarcane, the autonomous distillery must reduce its process steam consumption in order to produce larger amounts of lignocellulosic material surplus, which will be used as feedstock for second generation ethanol production.

An optimized autonomous first generation distillery is assumed in this study, on which efficient 90 bar boilers are employed, and ethanol dehydration is done employing molecular sieves (which present lower steam consumption in comparison with other commercial dehydration methods) (Simo et al., 2008). All the drivers are electrified, which represents the current trend for new plants in Brazil (Seabra et al., 2010). In addition, a 20% reduction on process (2.5 bar) steam consumption was assumed: it may be achieved by means of process integration (Dias et al., 2011b).

The main parameters of the optimized first generation plant are displayed in Table 1.

2.2. Second generation ethanol production

Second generation ethanol production consists of pretreatment and hydrolysis of the lignocellulosic material. The available lignocellulosic material is sent to the pretreatment operation, comprised by steam explosion followed, or not, by an alkaline delignification step (depending on the scenario configuration). In the steam explosion, most (70%) of the hemicellulose is hydrolyzed into pentoses, with small cellulose losses and no lignin solubilization (Ojeda et al., 2011). The pretreated solids are separated from the obtained pentoses liquor using a filter; pentoses are either fermented into ethanol or biodigested (producing biogas for the cogeneration system), depending on the scenario configuration.

In some configurations pretreatment is followed by an alkaline delignification step, where most of the lignin is removed from the pretreated material decreasing its inhibitory effects on enzymes in the enzymatic hydrolysis step (Rocha et al., 2012).

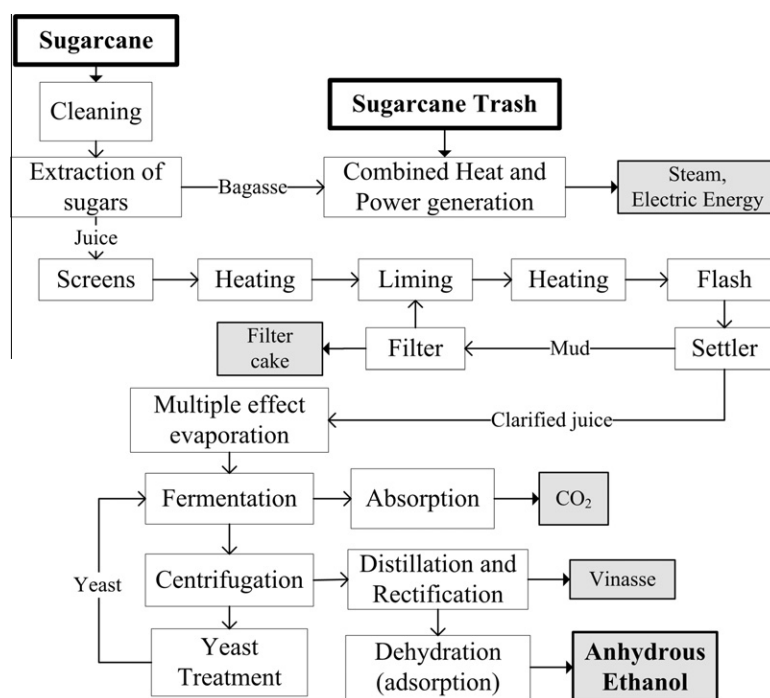


Fig. 1. Block flow diagram of the optimized autonomous distillery producing anhydrous bioethanol from sugarcane.

Table 1
Parameters adopted in the simulation of the optimized autonomous distillery.

Parameter	Value
Sugarcane processed (wet basis)	500 TC/h ^a
Days of operation	167 days/year
Sugarcane trash produced (dry basis)	140 kg/TC
Sugarcane total reducing sugars content (wet basis)	15.3%
Sugarcane fibers content (wet basis)	13%
Sugarcane bagasse/trash cellulose content (dry basis)	43.38%
Sugarcane bagasse/trash hemicellulose content (dry basis)	25.63%
Sugarcane bagasse/trash lignin content (dry basis)	23.24%
Sugarcane bagasse moisture	50%
Sugarcane trash moisture	15%
Efficiency of juice extraction in the mills	96%
Fermentation efficiency	90%
Ethanol content of the wine fed in the distillation columns	8.5°GL
Hydrated ethanol (HE) purity	93 wt.%
Anhydrous ethanol (AE) purity	99.6 wt.%
Fraction of bagasse for start-ups of the plant	5%
Fraction of trash recovered from the field	50%
90 bar boiler efficiency – LHV basis	87%
90 bar steam temperature	520 °C
Turbines isentropic efficiency – 1st stage	72%
Turbines isentropic efficiency – 2nd stage	81%
Generator efficiency	98%
Steam pressure – process	2.5 bar
Steam pressure – molecular sieves	6 bar
Process electric energy consumption	30 kWh/TC
Molecular sieves steam consumption	0.6 kg steam/LAE ^b

^a TC: metric tons of sugarcane.

^b LAE: liter of anhydrous ethanol.

The solid fraction obtained after filtration of the material is sent to enzymatic hydrolysis. The hydrolyzed liquor produced in the enzymatic hydrolysis, rich in glucose, is separated from the unreacted solids (residual cellulignin), which are used as fuels in the cogeneration system. In the integrated process, the hydrolyzed liquor is mixed with sugarcane juice; thus, concentration, fermentation, distillation and dehydration operations are shared between both processes. The same conversion of first generation fermentation reactions (conversion of glucose to ethanol) was assumed for the second generation process, both in the integrated and stand-alone configurations.

Three technological scenarios were created in order to evaluate second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash, considering different yields, solids loading on hydrolysis and destination of pentoses (biodigestion to biogas used in the cogeneration system or fermentation to ethanol). Two levels for hydrolysis were considered: current technology (low yield, low solids loading) and a second level, potentially available in 2015 (higher yields and solids loading, lower investment and lower enzyme cost). In both scenarios steam explosion is the pretreatment method, but in the 2015 technology scenario it is followed by an alkaline delignification step, which leads to higher yields on the subsequent enzymatic hydrolysis step due to removal of lignin (Yin et al., 2011). Pentoses produced during pretreatment are either biodigested, producing biogas for use as a fuel, increasing the amount of surplus lignocellulosic material, or fermented to ethanol. Fermentation of pentoses to ethanol is assumed to be available only at the most futuristic scenarios (possible scenario in 2015–2020) because conventional microorganisms employed in industrial fermentation processes are not able to ferment pentoses. Gírio et al. (2010) provided an extensive review on the processes through which hemicellulose may be converted to ethanol. Fermentation yields of 95% have been reported, but several problems (microorganism tolerance to ethanol and other inhibitors and low productivity among them) remain to be solved in order for those high yields to be achieved at indus-

trial operations. In this work a conversion of 80% of pentoses to ethanol was adopted in the scenarios where pentoses fermentation is assumed.

A block-flow diagram of the integrated first and second generation ethanol production from sugarcane is displayed in Fig. 2.

Characteristics of the different technologies including yields and operating conditions are reported in Table 2, and are based on literature data (Leibbrandt et al., 2011; Ojeda et al., 2011) and on information provided by specialists.

In addition to the technical parameters displayed in Table 2, the 2015 technology for second generation ethanol production would present lower investment, mainly due to the decrease on hydrolysis reactors size, as well as lower enzymes costs, when compared with current technology. These data are shown in Section 2.5.

2.3. Scenarios definition

In order to compare integrated and stand-alone second generation ethanol production, different scenarios were simulated and evaluated. Their characteristics are shown in Table 3. In all scenarios a 20% reduction on process (2.5 bar) steam consumption was assumed, including those with second generation ethanol production.

Scenario 1 represents the optimized autonomous distillery with maximization of surplus electricity (all the bagasse and trash are used as fuels for electricity production). In scenario 1a bagasse and trash are burnt only to supply the energy demand of the plant; thus, there is a surplus of lignocellulosic material which is sold to be processed in the stand-alone second generation plant (scenario 5). Nevertheless, surplus electricity is sold in all scenarios because efficient, high pressure boilers are employed and the amount of electricity produced due to steam expansion on back pressure steam turbines is larger than the electricity demand of the processes. In scenario 2, integrated first and second generation (with current hydrolysis technology) and pentoses biodigestion takes place. Scenarios 3 and 4 represent integrated first and second generation (with 2015 expected hydrolysis technology) and pentoses biodigestion and fermentation, respectively. Scenario 5 represents the stand-alone second generation plant with 2015 expected technology and pentoses fermentation; this plant presents, besides the pretreatment and hydrolysis units, independent fermentation, distillation and cogeneration sections, since it is not integrated to a first generation facility.

2.4. Process simulation procedure

Simulations of the different scenarios were carried out using software Aspen Plus. Since components of the lignocellulosic material were not available in the Aspen Plus databank, their properties were obtained from the databank for biofuels components developed by the NREL (Wooley and Putsche, 1996); however, lignin structure was modified to represent sugarcane lignin, with molecular formula $C_9O_{2.9}H_{8.6}(OCH_3)$ and its enthalpy of formation was determined based on enthalpy of combustion (27,000 kJ/kg) given by Stanmore (2010), resulting in 25,689 kJ/kg. Fiber components (cellulose, hemicellulose and lignin) were inserted as solids; streams containing those components are defined as MIXCISLD streams in the simulation, which represent streams with conventional solids with no particle distribution.

As an example, the simulation flowsheet developed to represent scenario 3 is illustrated in Fig. 3; in this configuration the pentoses released during pretreatment are sent to the cogeneration system, where biodigestion takes place.

All the unit operations necessary to represent the process were inserted into the correspondent hierarchy block (MILLS for sugarcane cleaning and extraction of sugars; TREATFER for juice treatment and fermentation; DISTILL for distillation; DEHYD for

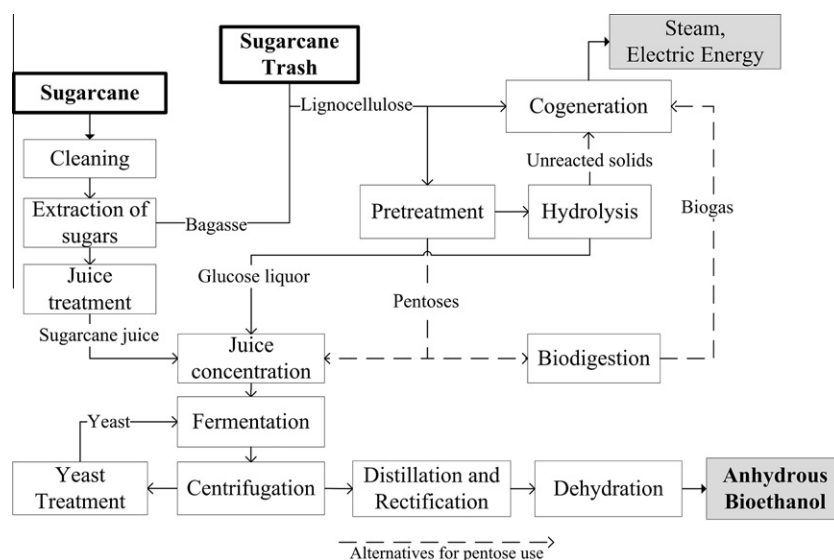


Fig. 2. Simplified block flow diagram of the integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane.

Table 2

Parameters adopted in the simulation of the second generation ethanol production process.

Parameter	Value
Pretreatment – hemicellulose conversion	70%
Pretreatment – cellulose conversion	2%
Pretreatment – temperature	190 °C
Pretreatment – reaction time	15 min
Alkaline delignification – lignin solubilization (2015 technology)	90%
Alkaline delignification – temperature (2015 technology)	100 °C
Alkaline delignification – reaction time (2015 technology)	1 h
Alkaline delignification – solids loading (2015 technology)	10%
Alkaline delignification – NaOH content (2015 technology)	1% (m/V)
Hydrolysis – cellulose conversion (current/2015 technology)	60/70%
Hydrolysis – hemicellulose conversion (current/2015 technology)	60/70%
Hydrolysis – solids loading (current/2015 technology)	10/15%
Hydrolysis – reaction time (current/2015 technology)	72/48 h
Pentose biodigestion – chemical oxygen demand (COD) removal	70%
Pentose fermentation to ethanol conversion	80%
Filters – efficiency of solids recovery	99.5%
Filters – soluble solids losses	10%
Electricity consumption	24 kWh/ton LM ^a

^a LM: lignocellulosic material for second generation (wet basis).

Table 3

Characteristics of the evaluated scenarios.

Parameter	Scenario					
	1	1a	2	3	4	5
1st generation ethanol production	X	X	X	X	X	
2nd generation ethanol production			X	X	X	X
Sell of surplus electricity	X	X	X	X	X	X
Sell of surplus bagasse		X				
Current technology for 2nd generation			X			
2015 technology for 2nd generation				X	X	X
Pentoses biodigestion			X	X		
Pentoses fermentation					X	X

dehydration, COGEN for cogeneration and 2G for second generation – pretreatment and hydrolysis, as shown in Fig. 3). The main parameters used to simulate the first generation ethanol produc-

tion were displayed in Table 1. More details about the simulation are provided in the Appendix.

Due to the various recycle streams present in the simulation, convergence of the process is not easily achieved. This is a consequence of the fact that the exact amount of surplus lignocellulosic material (stream LM in Fig. 3) directed for 2G process depends on the amount of residues (LIGNIN, CELLULOS and PENTOSE) produced in second generation operations (represented by the block 2G) and on the entire steam consumption of the process, which in turn depends on the amount of hydrolyzed liquor (HYDROL) sent to fermentation with the sugarcane juice.

2.5. Economic analysis

Investment data for the first generation autonomous distillery were calculated based on data provided by Dedini (one of the major equipment manufacturer for the ethanol industry in Brazil): a conventional autonomous distillery, crushing two million tons of sugarcane per year, operating with 22 bar boilers and with azeotropic distillation as the ethanol dehydration method costs around US\$ 180 million (exchange rate of R\$ 1.76 = US\$ 1.00 – 2010 average). Most of the investment lies on the extraction sector (US\$ 27 million), juice treatment, fermentation and distillation (US\$ 31 million) and cogeneration (US\$ 54 million). Since an optimized distillery was considered as a basis in this study, an increase of 40% on the investment of the distillation and cogeneration sectors was assumed due to the use of molecular sieves as dehydration method and of 90 bar boilers for steam generation. An additional increase of 10% on the investment of the distillation sector was assumed to account for the heat exchanger network, which accounts for the theoretical decrease of 20% on process steam consumption. Changes in equipment capacity were correlated to costs considering a coefficient of 0.6 (Tao and Aden, 2009).

Investment for the second generation ethanol production plant was based on data provided in the literature (CGEE, 2009), for two technological levels: an integrated second generation ethanol production plant processing 268 thousand tons of sugarcane bagasse per year in 2015 costs around US\$ 75 million, while a plant processing 426 thousand tons of sugarcane bagasse per year in 2025 costs about US\$ 80 million (values for 2010). In these figures a reduction on the investment over time is assumed mainly due to the decrease on hydrolysis reactors size. More details about the

assumptions in the investment for second generation plants are provided in a previous work (Dias et al., 2011c). The first value was used to calculate the investment required on the current hydrolysis technology scenario (scenario 2), while the second represents the 2015 expected hydrolysis technology (scenarios 3–5), considering the amount of lignocellulosic material processed on each scenario.

Economic analysis was carried out assuming the parameters displayed in Table 4.

The internal rate of return (IRR) was evaluated using the parameters displayed on Table 4; the products production costs were calculated as the prices which correspond to an IRR equal to zero, considering the same reduction on ethanol and electricity prices on each scenario. No differentiation between first and second generation ethanol was made when determining production costs.

2.6. Life cycle analysis

Environmental assessment was made by using the Life Cycle Assessment (LCA). LCA is a method for determining the environmental impact of a product (good or service) during its entire life cycle or, as in the case of this study, from production of raw materials, transport of inputs and outputs and ethanol industrial processing. The method consists of four main steps: goal and scope definition, inventory analysis, impact assessment and interpretation (ISO, 1998, 2006a,b).

In goal and scope definition the intended application of the study, system boundaries, functional unit and the level of detail to be considered are defined. In this study system boundaries are defined as cradle-to-gate and include all raw materials and emissions of sugarcane cultivation, transport and industrial processing, but the use and discard of the products are not included. Functional unit considered is one kg of anhydrous ethanol.

Life cycle inventory (LCI) is the methodological step where an overview is given of the environmental interventions (energy use, resource extraction or emission to an environmental compartment) caused by or required for the processes within the boundaries of the studied system. In this study, the inventories of the sugarcane industrial biorefinery scenarios are based on the results from computer simulations of the process, described in Sections 2.1–2.4. For agricultural stage, inventory is based on typical values for sugarcane production in Center-South region of Brazil. It is important to point out that differences in the agricultural production system were considered because different amounts of vinasse are returned to the agricultural field for fertirrigation in each sce-

nario and, consequently, different inputs for vinasse spreading and different amounts of fertilizers are used in the agricultural stage.

Impact assessment examines the environmental pressures of the emissions and resource use quantified in the inventory analysis. The software package SimaPro® (PRé Consultants B.V.) and the CML 2 Baseline 2000 v2.05 method have been used as tools for the environmental impact assessment (Guineé et al., 2002). The environmental impacts are categorized into 10 environmental categories: Abiotic Depletion (ADP) measured in kg of Sb_{eq}; Acidification (AP) measured in kg of SO_{2eq}; Eutrophication (EP) measured in kg of PO₄³⁻_{eq}; Global Warming (GWP) measured in kg of CO_{2eq}; Ozone Layer Depletion (ODP) measured in kg of CFC-11_{eq}; Human Toxicity (HTP) measured in kg of 1,4 DB_{eq} (dichlorobenzene); Fresh Water Aquatic Ecotoxicity (FWAET) measured in kg of 1,4 DB_{eq}; Marine Aquatic Ecotoxicity (MAET) measured in kg of 1,4 DB_{eq}; Terrestrial Ecotoxicity (TET) measured in kg of 1,4 DB_{eq}; and Photochemical Oxidation (POP) measured in kg of C₂H_{4eq}. Identification of significant issues, conclusions and recommendations are made in the interpretation step. The approach applied is compliant with the ISO 14040-14044 standards and follows the current state of the art of LCA methodology documents (ISO, 2006a,b).

According to LCA methodology, allocation is required for multi-output processes. In this study economic allocation based on the market value of the process output (the same used for the production costs) was applied, as specified in the ISO 14040-14044 documents (ISO, 2006a,b).

3. Results and discussion

3.1. Techno-economic analysis

The main results for the process simulation and economic analysis (anhydrous ethanol and surplus electricity production, lignocellulosic material (LM) hydrolyzed, second generation ethanol production, investment, internal rate of return (IRR) and production costs) for each scenario are displayed in Table 5.

Besides ethanol and electricity, surplus lignocellulosic material is sold as well in scenario 1a (for the stand-alone plant of scenario 5). The lignocellulosic material price in scenario 1a was calculated to provide an IRR for scenario 1a equal to that of scenario 1; thus, an opportunity price for the lignocellulosic material, that is, the price it should have in order to grant the same profitability obtained selling electricity on scenario 1, was calculated (approximately US\$ 60/ton dry lignocellulosic material, using the average

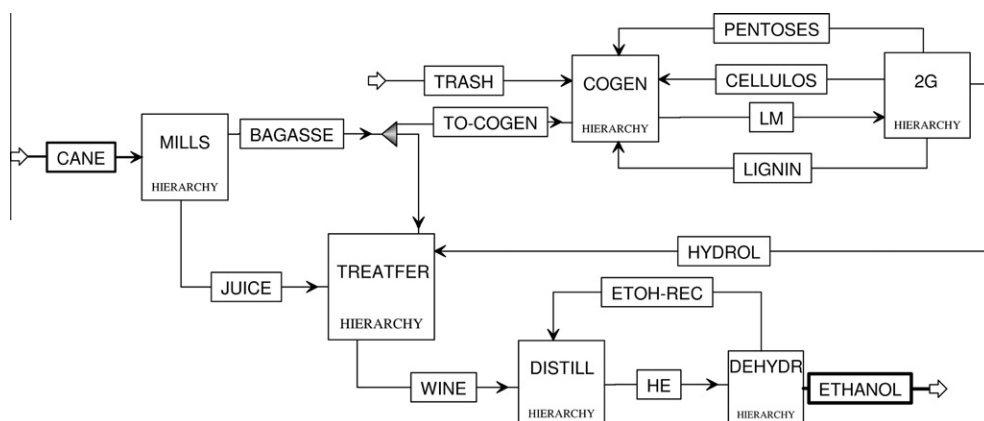


Fig. 3. Simulation flow sheet developed in Aspen Plus for scenario 3: integrated first and second generation ethanol production from sugarcane, using advanced hydrolysis technologies and pentoses biodegradation (TREATFER: juice treatment and fermentation; DISTILL: distillation; DEHYD: dehydration; HE: hydrated ethanol; COGEN: cogeneration).

Table 4
Prices, taxes and project parameters used in the economic analysis.

Parameters	Value
Project lifetime	25 years
Salvage value of equipment	0
Construction and start-up	2 years
Depreciation (linear)	10 years
Tax rate (income and social contributions)	34.0%
Sugarcane price (US\$/TC) ^a	23.25
Sugarcane trash price (US\$/ton) ^b	17.05
Electricity price (US\$/MWh) ^c	84.88
Anhydrous ethanol price (US\$/L) ^d	0.60
Enzyme price – current technology (US\$/L cellulosic ethanol) ^e	0.11
Enzyme price – 2015 technology (US\$/L cellulosic ethanol) ^b	0.05

^a Six years moving average of sugarcane prices (per ton of sugarcane – TC) (December 2010 values) in São Paulo state (SP), from January 2001 to December 2010 (UDOP, 2011); US\$1.00 = R\$ 1.76 (2010 average exchange rate).

^b Values provided by specialists of the sugarcane industry.

^c Average prices obtained at renewable energy auctions in Brazil (2010 values).

^d Six years moving average of anhydrous ethanol prices paid to the producer (December 2010 values) in SP, from January 2001 to December 2010 (CEPEA, 2011).

^e Enzyme price for the current technology is based on an estimate provided by Novozymes.

prices for all the products and feedstock during the 2001–2010 period). This was the price of the feedstock for scenario 5.

Scenario 2, which represents the integrated first and second generation ethanol production with the current hydrolysis technology, has the largest investment among the studied scenarios; its IRR is only greater than that of the stand-alone second generation plant (scenario 5), but it presents the higher ethanol production costs. The use of advanced hydrolysis technologies in the integrated process improves ethanol production (scenarios 3 and 4), but only when pentoses fermentation takes place (scenario 4) the IRR is larger than that of the optimized first generation autonomous distillery (scenario 1). The stand-alone second generation plant (scenario 5) has the lowest IRR mainly due to large investment, which is close to that of scenario 1a, and low ethanol production.

Second generation ethanol production increases from scenario 2 (158 L/ton dry lignocellulosic material – LM) to 3 (181 L/ton) due to the use of more advanced hydrolysis technologies (higher yields and solids loading), but significant improvements are only achieved when pentoses are fermented to ethanol (scenarios 3 and 4), when ethanol production reaches 335 L/ton dry LM. The difference in specific second generation ethanol production in scenarios 2 and 3 (158 and 181 L/ton LM – around 15%) is smaller than the difference in second generation ethanol production in these scenarios (19 and 24 L/TC – around 25%) because in scenario 3 higher solids loading are employed in hydrolysis reactors, leading to a decrease on energy consumption (from 682 to 642 kg of steam per ton of sugarcane in the entire process) and allowing for a larger amount of lignocellulosic material to be hydrolyzed; thus, even though higher hydrolysis yields produce less residues (unreacted cellulose and lignin) that are used as fuels in the boiler, reduced steam consumption leads to higher ethanol production in scenario 3.

It can be verified that the amount of ethanol and electricity produced adding the production of scenarios 1a (first generation plant that produces the feedstock for the stand alone plant) and 5 (stand-alone plant) is about the same as that produced on scenario 4 (integrated process with advanced hydrolysis and pentoses fermentation), but the investment required is about 30% larger; the internal rate of return of the stand-alone second generation plant is significantly reduced, when compared with the integrated production. In addition, ethanol production cost in scenario 4 is the lowest among the evaluated scenarios. It is clear that mass and energy integration between first and second generation ethanol

production and reduced steam consumption will play a significant role in the feasibility of second generation ethanol production from sugarcane. Thus, the integration of first and second generation ethanol production presents several advantages over the stand-alone, second generation ethanol production plant, but more detailed analyses considering important variables not evaluated in this work, such as water use, and a detailed energy integration study like that presented by Čuček et al. (2011), must be carried out.

3.2. Life cycle analysis

Fig. 4 compares the environmental impact indicators obtained for the evaluated scenarios. These scores give the comparison of environmental impact emanating from the life cycle of ethanol production including agricultural production process, transport of sugarcane, raw-materials, consumables and industrial residues back to the field and industrial conversion in the biorefinery.

Considering only the first generation processes, it can be observed that the scenario maximizing electricity output (scenario 1) outperforms scenario with lignocellulosic material output (scenario 1a). The inputs for these two processes are similar; however, differences observed on their environmental impacts are mainly due to higher allocation factor to the ethanol production in scenario 1a derived from lower electricity production, not compensated by the lignocellulosic material output.

Results show that integrating first and second generation processes using current technology for second generation ethanol production and pentoses biodigestion (scenario 2) presents the best environmental indicators for most categories among all the evaluated alternatives. In addition, integrated first and second generation ethanol production shares some equipment (concentration, fermentation, distillation and cogeneration), thus requiring less steel and yielding more electricity output per unit of ethanol produced than stand-alone second generation ethanol production. However, sensitivity analyses presented in Section 3.3 indicated that steel used in the industrial equipment has little influence on the ethanol environmental impacts. Higher environmental impacts presented in the future second generation ethanol scenarios (3–5) are mainly related to high sodium hydroxide consumption for alkaline delignification prior to hydrolysis. These results show that technological improvements are necessary in this process for improving environmental sustainability of the future second generation ethanol production; if sodium hydroxide recycling or other methods of delignification using environmentally friendly solvents are employed, the advanced second generation ethanol production considered in this study will present lower environmental impacts. It is also important to highlight that the databank used in this assessment was updated with Brazilian sodium hydroxide production data, which presents environmental impacts remarkably lower than European and American production processes. Scenario 5 presented the highest environmental impacts because it produces only second generation ethanol and, contrary to scenarios 2–4, it does not have the first generation ethanol production to “dilute” the environmental impacts of second generation process. However, comparing the environmental impacts of integrated first and second generation ethanol production in scenario 4 with the equivalent stand alone plant in scenario 1a plus 5 (weighted average), results show that ethanol production in the integrated scenario 4 present lower environmental impacts. For example, GWP is reduced 16%; EP is reduced 26% and MAET is reduced 42% for ethanol production in scenario 4 compared with the weighted average ethanol production in scenario 1a plus 5.

In some environmental impact categories such as acidification potential and global warming potential, first generation ethanol production exporting lignocellulosic material (scenario 1a) and integrated first and second generation ethanol production with

Table 5

Main results of the simulation (ethanol and electricity production, steam and lignocellulosic material (LM) consumption) and economic analysis (internal rate of return (IRR), ethanol and electricity production costs).

Parameter	Scenario					
	1	1a	2	3	4	5 ^a
Anhydrous ethanol production (L/TC ^b)	82	82	102	107	116	35
Surplus electricity (kWh/TC)	173	34	86	77	81	42
Process steam consumption (kg steam/TC)	902 ^c	373	682	642	649	270
Lignocellulosic material hydrolyzed (kg/TC, dry basis)	–	–	123	133	102	104
Second generation ethanol production (L/ton dry LM)	–	–	158	181	335	338
Second generation ethanol production (L/TC)	–	–	19	24	34	35
Investment (million US\$)	263	218	367	346	316	200
IRR (% per year)	14.9	14.9	11.6	13.4	16.8	10.0
Ethanol production costs (US\$/L)	0.37	0.39	0.39	0.36	0.33	0.35
Electricity production costs (US\$/MWh)	52.63	55.69	55.53	51.83	46.48	49.25

^a No sugarcane is processed in scenario 5 (results are provided on a sugarcane basis for comparison purposes only).

^b TC: tons of sugarcane.

^c All the lignocellulosic material is burnt to produce steam; steam required in the production process is equal to 373 kg of steam/TC; the rest is processed in condensing turbines.

future technology and pentoses fermentation to ethanol (scenario 4) present equivalent impacts. This means that the integrated first and second ethanol plant is able to produce ethanol with environmental impact categories equivalent to a modern first generation scenario, in spite of producing a larger amount of ethanol per unit of biomass (around 30% more). This fact highlights the benefits of integrating second generation ethanol production to the first generation units in Brazil, as well in countries with similar conditions.

Melamu and von Blottnitz (2011) showed that diverting bagasse (which is replaced by coal as source of energy for the process) for second generation ethanol production without efficiency improvements from its current use in an ethanol biorefinery in South Africa would backfire for its environmental impacts. However, results from the present study show that current technologies for second generation ethanol production in Brazil (scenario 2) present better environmental impacts in relation to the first generation ethanol production process (scenarios 1 and 1a). This is achieved mainly because partial trash recovery from the sugarcane field, significant improvements in the industrial process energy efficiency and the use of residues (pentoses and lignin) as fuels provide surplus energy and lignocellulosic material for second generation ethanol production, without requiring extra sources of energy from fossil fuels. This reinforces that energy efficiency improvements in the industrial process, considering energy integration among first and second generation ethanol production, as well as efficient technologies for trash recovery are crucial points for the success of the integration of second generation ethanol production process into the first generation sugarcane biorefineries in Brazil.

3.3. Sensitivity analyses

In order to evaluate the impact of changes of prices and investment on the internal rate of return (IRR), taking into consideration eventual uncertainties on the investment and market fluctuations, sensitivity analyses were carried out. For ethanol, electricity and sugarcane prices and investment, changes on the IRR due to variation of $\pm 25\%$ over the average value of these variables (displayed in Tables 4 and 5) were assumed. For enzyme and sugarcane trash costs, changes of $\pm 50\%$ on prices were evaluated. Results are shown in Fig. 5.

It can be verified that among the studied variables, the one which presents the most significant impact on the IRR is ethanol price: variation of $\pm 25\%$ causes the largest changes on the IRR in all the scenarios evaluated. Changes of $\pm 25\%$ on the investment and sugarcane prices also affect the IRR significantly, but with less intensity than ethanol prices. Changes in electricity prices have small impacts on the IRR, and changes of $\pm 50\%$ on enzyme and sugarcane trash prices have very little effect on the IRR in all the scenarios.

Sugarcane trash is not yet transported in large scale to the industrial plant in Brazil because of its low density and consequent high transportation costs. Nevertheless, the impact of changes of $\pm 50\%$ in sugarcane trash price on the IRR of whole enterprise over all the project lifetime is very low, even when an increase of 50% on sugarcane trash price is considered (in this situation, sugarcane trash (with 15% moisture) costs more than sugarcane – US\$ 25.58/ton trash against US\$ 17.05/TC). For enzyme price, a similar

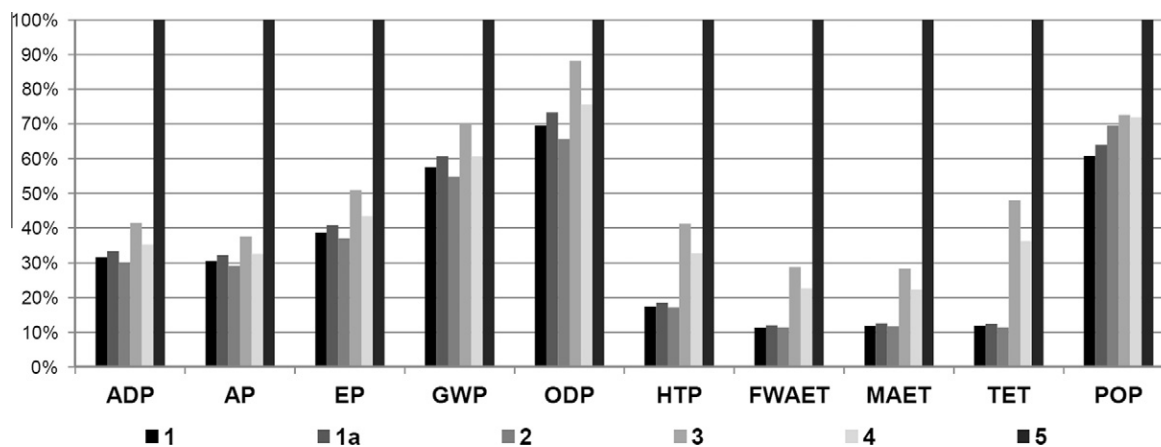


Fig. 4. Comparative environmental impact indicators of the different scenarios.

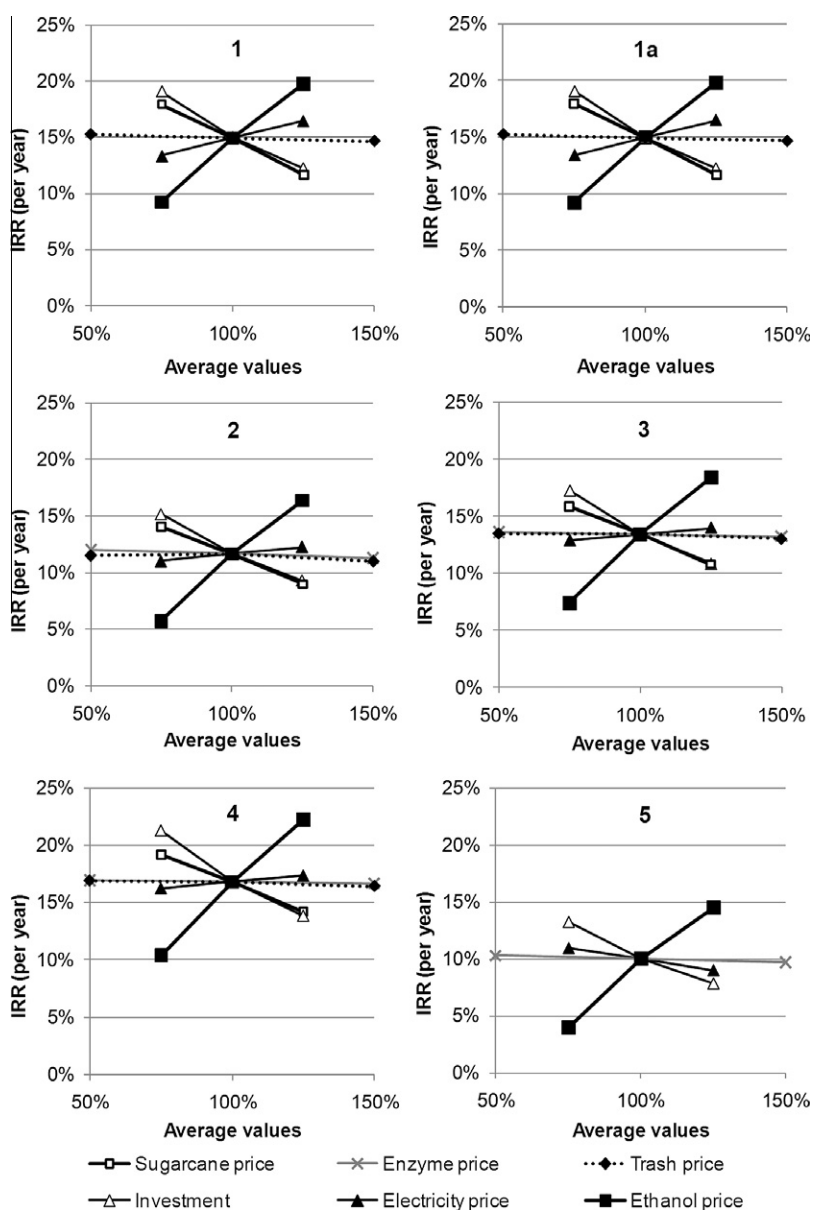


Fig. 5. Sensitivity analyses for the impact of investment and ethanol, electricity, sugarcane, sugarcane trash and enzymes prices on the internal rate of return (IRR) for the studied scenarios.

situation is observed: very small effects on the IRR for changes of $\pm 50\%$ on enzyme prices, considering an average value of US\$ 0.11/L cellulosic ethanol. Since the fraction of costs in the industrial process concerning enzymes is proportional to the amount of cellulosic ethanol produced, which correspond to a small fraction of the overall ethanol produced, the impact of enzymes on all the costs is not so significant in the entire project lifetime.

An important observation is that in scenario 5, an increase in electricity prices does not lead to an increase on the IRR, differently from the other scenarios, since feedstock price in scenario 5 (lignocellulosic material) is calculated as the opportunity price of the lignocellulosic material in scenario 1a. Thus, higher electricity prices lead to higher feedstock prices on scenario 5, and as a consequence the IRR is decreased.

IRR on scenario 4, which represents the integrated first and second generation with advanced hydrolysis technologies and pentoses fermentation, reaches the highest values considering the

changes on the selected variables. For this scenario, the worst situation (lower ethanol prices) causes an IRR of 10%, which is the highest value obtained for the worst result in the IRR among all the scenarios in the sensitivity analysis. The stand-alone second generation plant presents the lowest IRR values for all the variables.

A sensitivity analysis was performed to assess the impact of selected environmental impact categories as well. In this analysis scenario 4 was selected because it presented the best results in the economic evaluation. Three important environmental impact categories were selected: Global Warming Potential (GWP), Eutrophication Potential (EP) and Human Toxicity Potential (HTP) (Fig. 6). Quantity variation in five important process inputs were evaluated: sodium hydroxide, zeolite and equipment weight (steel) for the ethanol industrial process; and nitrogen fertilizer and diesel used in the agricultural operations for sugarcane growing and harvesting. As expected by the results already discussed in this study, sodium hydroxide is the most impacting parameter in GWP

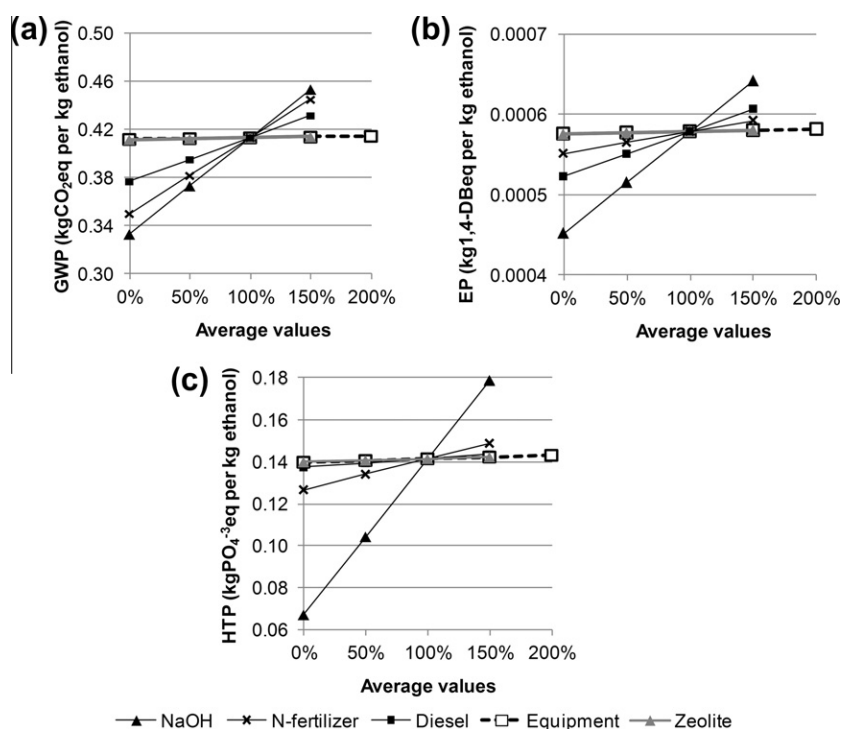


Fig. 6. Sensitivity analyses for Global Warming Potential (GWP) (a) Eutrophication Potential (EP) (b) and Human Toxicity Potential (HTP) (c) for scenario 4 (integrated first and second generation ethanol production from sugarcane, using advanced hydrolysis technologies and pentoses fermentation).

(Fig. 6a), EP (Fig. 6b) and HTP (Fig. 6c). Nitrogen fertilizers and diesel used in the agricultural operations also play an important role in the three environmental impacts evaluated while zeolite and equipment used in the industrial process have minor influence in the ethanol production environmental impacts.

Based on the sensitivity analysis, scenarios 3–5 were evaluated considering that all the sodium hydroxide is recovered in the industrial production process. Results indicate that ethanol production in scenario 4 presents lower environmental impacts than scenarios 1, 1a, 2 and 3. Ethanol production in scenario 5 would present the lowest environmental impacts if all the sodium hydroxide would be recovered; this is mainly due the low economic value of the lignocellulosic material reflecting on its allocation factor (because economic allocation is used in this paper). The economic value of the lignocellulosic material was evaluated in this study as the opportunity price of electricity generation. Using economic allocation criteria, most of the ethanol production environmental impacts in scenario 1a are attributed to ethanol (81%) and smaller part to the lignocellulosic material (14%) and electricity (5%) output. Because of that, second generation ethanol production in scenario 5 is carried out using this “clean” lignocellulosic material from scenario 1a. However, scenario 4 still presents a better environmental profile in comparison to ethanol production in the equivalent stand alone plant in scenario 1a plus 5 (weighted average) even if would be possible to recover all the sodium hydroxide in the second generation ethanol production process.

4. Conclusions

Evaluation of scenarios considering different levels of integration between first and second generation ethanol production plants from sugarcane showed that the integrated first and second generation process using advanced hydrolysis technologies and pentoses fermentation presents several advantages over the stand-alone second generation ethanol production plants, besides the largest

ethanol production and the best economic results. If the solvent used in the alkaline delignification is recovered, this configuration also presents the best environmental indicators among the alternatives.

Acknowledgement

The authors would like to thank Dedini Indústrias de Base S.A. for data used to calculate the investment on the first generation ethanol production process.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.biortech.2011.09.120](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.120).

References

- Alonso Pippo, W., Luengo, C.A., Alonsoamador Morales Alberteris, L., Garzone, P., Cornacchia, G., 2011. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: Current situation and environmental aspects. *Waste Biomass Valor* 2, 1–16.
- Alvarado-Morales, M., Terra, J., Gernaey, K.V., Woodley, J.M., Gani, R., 2009. Biorefining: computer aided tools for sustainable design and analysis of bioethanol production. *Chem. Eng. Res. Des.* 87, 1171–1183.
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., Negro, M.J., 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresour. Technol.* 101, 4851–4861.
- CEPEA – Center for Advanced Studies on Applied Economics, 2011. <<http://www.cepea.esalq.usp.br>> (retrieved 15.03.2011).
- CGEE, 2009. Bioethanol as a Fuel: An Opportunity for Brazil. Brasília (in Portuguese). CGEE, Brasília. <www.cgee.org.br/atividades/redirect/5913> (retrieved 30.01.2010).
- Čuček, L., Martín, M., Grossmann, I.E., Kravanja, Z., 2011. Energy, water and process technologies integration for the simultaneous production of ethanol and food from the entire corn plant. *Comput. Chem. Eng.* 35, 1547–1557.
- Dias, M.O.S., Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Maciel Filho, R., Rossell, C.E.V., Maciel, M.R.W., 2009. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: integration to conventional bioethanol production process. *Chem. Eng. Res. Des.* 87, 1206–1216.

- Dias, M.O.S., Cunha, M.P., Maciel Filho, R., Bonomi, A., Jesus, C.D.F., Rossell, C.E.V., 2011a. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 38, 955–966.
- Dias, M.O.S., Modesto, M., Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Maciel Filho, R., Rossell, C.E.V., 2011b. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy* 36, 3691–3703.
- Dias, M.O.S., Cunha, M.P., Jesus, C.D.F., Rocha, G.J.M., Pradella, J.G.C., Rossell, C.E.V., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2011c. Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production? *Bioresour. Technol.* 102, 8964–8971.
- Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Lozano, M.A., Serra, L.M., 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Convers. Manage.* 48, 2978–2987.
- Gírio, F.M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L.C., Marques, S., Bogel-Lukasik, R., 2010. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Bioresour. Technol.* 101, 4775–4800.
- Guineé, J.B., Gorree, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Sleeswijk, A.W., Haes, H.A.U.D., Bruijn, J.A.D., Duin, R.V., Huijbregts, M.A.J., 2002. Handbook on Life Cycle Assessment: Operational Guide to the ISO Standards. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Al-Dajani, W., Tschirner, U., Cairncross, R.A., 2009. Effect of biomass species and plant size on cellulosic ethanol: a comparative process and economic analysis. *Biomass Bioenerg.* 33, 234–246.
- ISO, 1998. ISO Norm 14041:1998. Environmental Management – Life Cycle Assessment – Goal and Scope Definition and Inventory Analysis. International Organisation for Standardisation, Geneva.
- ISO, 2006a. ISO Norm 14040:2006. Life Cycle Assessment: Principles and Framework. Environmental Management. International Organisation for Standardisation, Geneva.
- ISO, 2006b. ISO Norm 14044:2006. Life Cycle Assessment. Requirements and Guidelines. Environmental Management. International Organisation for Standardisation, Geneva.
- Karuppiyah, R., Peschel, A., Grossmann, I.E., Martín, M., Martinson, W., Zullo, L., 2008. Energy optimization for the design of corn-based ethanol plants. *AIChE J.* 54 (6), 1499–1525.
- Kazi, F.K., Fortman, J.A., Anex, R.P., Hsu, D.D., Aden, A., Dutta, A., Kothandaraman, G., 2010. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuel* 89, S20–S28.
- Leibbrandt, N.H., Knoetze, J.H., Görgens, J.F., 2011. Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: an energy balance perspective. *Biomass Bioenerg.* 35, 2117–2126.
- Macedo, I.C., Seabra, J.E.A., Silva, J.E.A.R., 2008. Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass Bioenerg.* 32, 582–595.
- Martin, M., Grossmann, I.E., in press. Energy optimization of bioethanol production via hydrolysis of switchgrass. *AIChE J.* doi:10.1002/aic.12735.
- Melamu, R., von Blottnitz, H., 2011. 2nd generation biofuels a sure bet? A life cycle assessment of how things could go wrong. *J. Clean. Prod.* 19, 138–144.
- Nigam, P.S., Singh, A., 2011. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Prog. Energy Combust. Sci.* 37, 52–68.
- Ojeda, K., Ávila, O., Suárez, J., Kafarov, V., 2011. Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production – Part 1. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 270–279.
- Rocha, G.J.M., Gonçalves, A.R., Oliveira, B.R., Olivares, E.G., Rossell, C.E.V., 2012. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Ind. Crops Prod.* 35, 274–279.
- Seabra, J.E.A., Tao, L., Chum, H.L., Macedo, I.C., 2010. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass Bioenerg.* 34, 1065–1078.
- Seabra, J.E.A., Macedo, I.C., 2011. Comparative analysis for power generation and ethanol production from sugarcane residual biomass in Brazil. *Energy Policy* 39, 421–428.
- Simo, M., Brown, C.J., Hlavacek, V., 2008. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Comput. Chem. Eng.* 32, 1635–1649.
- Stanmore, B.R., 2010. Generation of energy from sugarcane bagasse by thermal treatment. *Waste Biomass Valor* 1, 77–89.
- Tao, L., Aden, A., 2009. The economics of current and future biofuels. *In Vitro Cell. Dev. Biol.: Plant* 45, 199–217.
- UDOP – Union of Biofuel Producers, 2011. Sugarcane Prices. <<http://www.udop.com.br/index.php?item=cana>> (retrieved 15.03.2011).
- Wooley, R.J., Putsche, V., 1996. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. Report No. NREL/MP-425-20685, NREL, Golden, Colorado. <<http://www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf>> (retrieved 01.03.2007).
- Yin, D., Jing, Q., AlDajani, W.W., Duncan, S., Tschirner, U., Schilling, J., Kazlauskas, R.J., 2011. Improved pretreatment of lignocellulosic biomass using enzymatically-generated peracetic acid. *Bioresour. Technol.* 102, 5183–5192.

Capítulo 8

Contribuições ao desenvolvimento de processos de produção de etanol de segunda geração

8.1 Introdução

Grande parte dos trabalhos experimentais publicados na literatura relacionados à produção de etanol lignocelulósico busca a maximização do rendimento das reações que ocorrem no pré-tratamento e hidrólise do material lignocelulósico, apresentando resultados em termos de conversão a glicose ou a etanol, ou produção de glicose ou etanol por quantidade de material lignocelulósico processado (CARRASCO et al., 2010; RABELO, 2010; RUEDA, 2010; SILVA et al., 2010; PETERSEN et al., 2009).

Como mostrado no Capítulo 7, o processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração apresenta uma série de vantagens em relação ao processo independente de produção de etanol de segunda geração. Neste caso, ou mesmo considerando-se um processo independente onde o material lignocelulósico seja utilizado como combustível, um

ótimo resultado em termos de produção de etanol por material lignocelulósico processado não necessariamente leva a bons resultados em termos de produção de etanol global, já que a energia necessária no processamento do material lignocelulósico afeta consideravelmente a quantidade de material disponível para hidrólise - a não ser que sejam utilizados combustíveis fósseis para suprir as necessidades energéticas do processo, o que não é aceitável na realidade brasileira.

8.2 Desenvolvimento

No desenvolvimento deste capítulo é apresentado o trabalho *Integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane - technical evaluation of alternative process configurations*, apresentado na forma de pôster no *1st Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference*, em Campos de Jordão em 2011, e submetido para publicação na revista *Fuel Processing Technology* em 2011. Neste trabalho são estudadas diferentes condições de processos de pré-tratamento e hidrólise, visando a maximização da produção de etanol no processo integrado com uma destilaria autônoma otimizada para produção de etanol de primeira geração. Foi utilizada como base a destilaria autônoma otimizada, com produção de vapor em caldeiras de 65 bar (que são as mais comuns em novos empreendimentos no Brasil atualmente (SEABRA et al., 2010) apresentada no Capítulo 5.

Foram estimados diferentes valores para a conversão da celulose na etapa de hidrólise enzimática para cada teor de sólidos, havendo uma diminuição na conversão para um aumento no teor de sólidos na hidrólise, além da inclusão de etapa de deslignificação alcalina (com conseqüente aumento no rendimento da hidrólise) e fermentação ou biodigestão das pentoses. Verificou-se que dentro das condições adotadas no estudo, a realização de uma etapa de deslignificação alcalina não leva a ganhos significativos na produção de etanol, devido ao fato de que ocorre a temperaturas relativamente elevadas (100 °C) e baixo teor de sólidos (10%). Além disso, verificou-se que as maiores conversões de material lignocelulósico a etanol ocorrem para os cenários nos quais são empregados baixos teores de sólidos, e

consequentemente maior conversão da celulose na hidrólise enzimática; porém, devido ao fato de que o meio apresenta-se muito diluído, a energia necessária para concentrar o licor hidrolisado é muito elevada, diminuindo a quantidade de material lignocelulósico disponível para hidrólise. Assim, processos com baixos teores de sólidos (5%) e elevadas conversões (80%) levam a produção global de etanol menores do que aquelas obtidas em condições intermediárias (por exemplo, 15% de sólidos e 60% de conversão), já que o consumo de energia é muito elevado.

Sendo assim, a obtenção de elevados rendimentos em um processo de pré-tratamento e hidrólise de materiais lignocelulósicos não necessariamente leva à maior produção de etanol, considerando-se o cenário brasileiro no qual o próprio material lignocelulósico é utilizado como combustível para atender à demanda energética do processo. É essencial que este processo apresente também baixo consumo de energia.

Integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane – technical evaluation of alternative process configurations *

Abstract

Since sugarcane bagasse and trash are used as fuels in conventional bioethanol production, the amount of surplus lignocellulosic material used as feedstock for bioethanol production depends on the energy consumption of the production processes. Residues from the second generation process (e.g., unreacted lignocellulosic material) may be used as fuels and increase the amount of surplus bagasse, along with improved technologies for cogeneration and for conventional bioethanol production process. Pentoses fermentation to ethanol instead of biodigestion to produce biogas will lead to higher ethanol production, increasing energy consumption of the process and, consequently, decreasing the amount of surplus lignocellulosic material available. In this work different configurations of the second generation ethanol production process (e.g. pretreatment with steam explosion coupled or not with delignification, pentose biodigestion or fermentation to ethanol, solids loading on hydrolysis), are evaluated in terms of ethanol production and energy consumption through simulation using Aspen Plus. The results show which process alternatives, potentially, may lead to higher ethanol production, pointing towards where research should be directed in order to provide important gains on ethanol production in the integrated process.

1 Introduction

Bioethanol has been considered in the world as the alternative renewable fuel with the largest potential to replace fossil derived fuels, responsible for a significant fraction

*Co-autores deste trabalho: T.L. Junqueira, C.E.V., Rossell, R. Maciel Filho e A. Bonomi

of greenhouse gases emissions. In face of increasing energy demand, forecasted depletion of oil resources, and concerns regarding land use, the world has turned its attention to lignocellulosic or second generation ethanol, which is produced from abundant and cheap feedstock that do not compromise food security (Nigam and Singh, 2011; Sims et al., 2010). Nevertheless, second generation bioethanol production technologies are still under development: the intense structure connecting the three main components of the lignocellulosic biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) hinders its transformation into fermentable sugars (Damartzis and Zabaniotou, 2011; Nigam and Singh, 2011; Silva et al., 2010).

Brazil has been producing bioethanol on a large scale basis for fuel for more than 30 years. During sugarcane processing, large amounts of lignocellulosic material - sugarcane bagasse and trash (comprised by sugarcane leaves and tops), are produced; bagasse is currently used as fuel in boilers to supply energy to the process or even to sell surplus electricity to the grid, while most of the trash is burnt or left in the field (Pippo et al., 2011).

The integration of second generation ethanol production process from lignocellulose with first generation ethanol production from sugarcane may improve its feasibility. In comparison with a stand-alone second generation unit, the integrated process will require a lower investment, since operations like sugar concentration, fermentation and distillation, utilities and storage sectors may be shared between both plants (Dias et al., 2009). In addition, fermentation inhibitors generated during pretreatment will have minor effects on yields since the hydrolyzed liquor will be fermented mixed with sugarcane juice.

In the Brazilian scenario, where the potential feedstock for second generation ethanol production is also used as fuel to supply the energy demand of the process, it is essential to maximize the amount of surplus lignocellulosic material through reduction on process steam consumption. Several improvements may be included in the conventional first generation ethanol production process, leading to production of larger amounts of surplus bagasse and trash; several authors have studied forms of increasing energy efficiency during sugarcane processing (Dias et al., 2011a,b; Ensinas et al., 2007, 2009; Morandin et al., 2011; Serra et al., 2009). Nevertheless, the introduction of second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash will also require the improvement of the energy consumption on second generation operations, such as pretreatment and hydrolysis; most of the published literature about the experimental development of second generation ethanol production focuses on maximizing yields and minimizing catalyst consumption, like the work developed by Brienza et al. (2009) and Xu and Cheng (2011), among others.

However, it is important to look at the process as whole, taking into account the ethanol production as well as the net energy available.

In this work different configurations of the second generation ethanol production process (e.g. pretreatment with steam explosion coupled or not with delignification, pentose biodigestion or fermentation to ethanol, solids loading for hydrolysis), are evaluated in an integrated first and second generation ethanol production process through simulation using Aspen Plus (v. 7.1). The results show which process alternatives may lead to higher ethanol production, pointing towards where research should be directed in order to provide important gains on ethanol production in the integrated process.

2 Methodology

2.1 First generation ethanol production process

The first generation ethanol production process is based on an optimized autonomous distillery, with process improvements that lead to reduced steam consumption and large electricity production. Figure 1 shows the basic diagram for the optimized first generation plant.

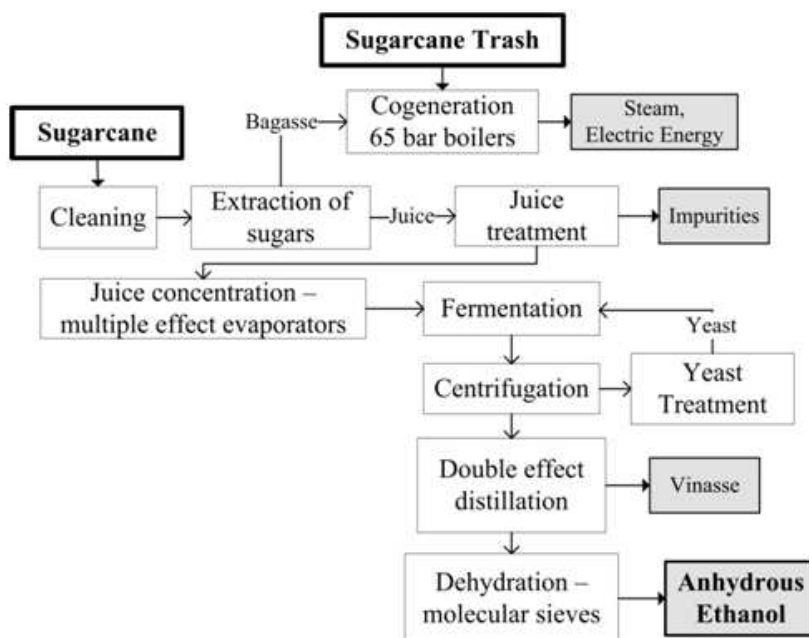


Figure 1: Block flow diagram of the optimized first generation ethanol production process from sugarcane.

The main parameters of the optimized first generation plant are depicted in Table 1.

Table 1: Parameters adopted in the simulation of the autonomous distillery.

Parameter	Value
Tons of sugarcane (TC) processed	500 TC/h
Sugarcane total reducing sugars content	15.3 %
Sugarcane fibers content	13 %
Sugarcane trash produced in the field (dry basis)	140 kg/TC
Fraction of sugarcane trash transported to the industry	50 %
Efficiency of juice extraction in the mills	96 %
Fermentation efficiency	90 %
Ethanol content of the wine fed in the distillation columns	8.5 °GL
Hydrated ethanol (HE) purity	93 wt%
Anhydrous ethanol (AE) purity	99.6 wt%
65 bar boiler efficiency (LHV basis)	87 %
65 bar steam temperature	485°C
Fraction of bagasse for start-ups of the plant	5 %
Turbines isentropic efficiency – 1 st stage	72 %
Turbines isentropic efficiency – 2 nd stage	81 %
Generator efficiency	98 %
Steam pressure – process	2.5 bar
Steam pressure – molecular sieves	6 bar
Steam demand – molecular sieves	0.6 kg/L AE

Sugarcane trash composition is assumed to be equal to that of bagasse, except for the moisture content, which is defined as 15 and 50%, respectively. The lignocellulosic material composition is based on analyses carried out on 50 different bagasse samples by Rocha et al. (2010); average values are given on Table 2.

Table 2: Composition of the sugarcane bagasse adopted in the simulation (Rocha et al., 2010).

Component	Fraction (wt %)
Cellulose	43.38
Hemicellulose	25.63
Lignin	23.24
Ash	2.94
Extractives	4.82

Simulation of the processes was carried out using software Aspen Plus. The components that were not available in the simulator database were introduced in the simulation, and

their properties were obtained at Wooley and Putsche (1996). Lignin structure, however, was modified to represent sugarcane lignin, with molecular formula $C_9O_{2.9}H_{8.6}(OCH_3)$ (Marabezi, 2008).

The double effect distillation system was considered and simulated as described by Dias et al. (2009); a simple-effect lithium bromide absorption system was employed to supply the chilled water required in the condenser of the distillation column, and its simulation was carried out based on data provided by Somers (2009). Steam is used as utility, and the calculated coefficient of performance (COP) of the system is equal to 0.75.

2.2 Second generation ethanol production process

Different process configurations were evaluated for the second generation ethanol production process, which consists of pretreatment with steam explosion, followed or not by alkaline delignification, and enzymatic hydrolysis. The main parameters of the second generation ethanol production process are presented in Table 3.

Table 3: Parameters adopted in the simulation of the second generation ethanol production process.

Parameter	Value
Pretreatment - hemicellulose conversion	70 %
Pretreatment - cellulose conversion	2 %
Pretreatment - temperature	190°C
Pretreatment - reaction time	15 min
Alkaline delignification - lignin solubilization	90 %
Alkaline delignification - temperature	100°C
Alkaline delignification - reaction time	1 h
Alkaline delignification - solids loading	10 %
Alkaline delignification - NaOH content	1 % (m/V)
Hydrolysis - yield for 5% solids loading	80 %
Hydrolysis - yield for 10% solids loading	70 %
Hydrolysis - yield for 15% solids loading	60 %
Hydrolysis - yield for 20% solids loading	50 %
Hydrolysis - temperature	50°C
Hydrolysis - reaction time	48 h
Filters - solids removal	99.5 %
Filters - soluble solids loss	10 %

Different conditions of the hydrolysis process (solids loading and yields – conversion of cellulose into glucose and of hemicellulose to pentose) were analyzed; for high solids

concentration on the reactor, relatively low yields were assumed, and vice versa, as shown in Table 3. Since removal of lignin improves cellulose accessibility to enzymes (Hernández-Salas et al., 2009), when the alkaline delignification step was inserted an increase of 10% on the enzymatic hydrolysis yields depicted in Table 3 was assumed; thus, when the pretreatment was comprised by steam explosion and alkaline delignification, hydrolysis yields for 20% solids loading were equal to 55%.

Vapor released during steam explosion was used to pre-heat the pretreated bagasse prior to alkaline delignification, when this step was considered. After each step of the process (pretreatment, delignification, hydrolysis, etc.), filters are used to separate the solid phase from the liquor.

2.3 Integrated first and second generation ethanol production process

In the integrated process, sugarcane bagasse and trash are used as fuels in the cogeneration system, and the amount that exceeds the requirement to supply the thermal energy demand of the plant is used as feedstock in the second generation ethanol production process. A simplified diagram of the integrated process is depicted in Figure 2.

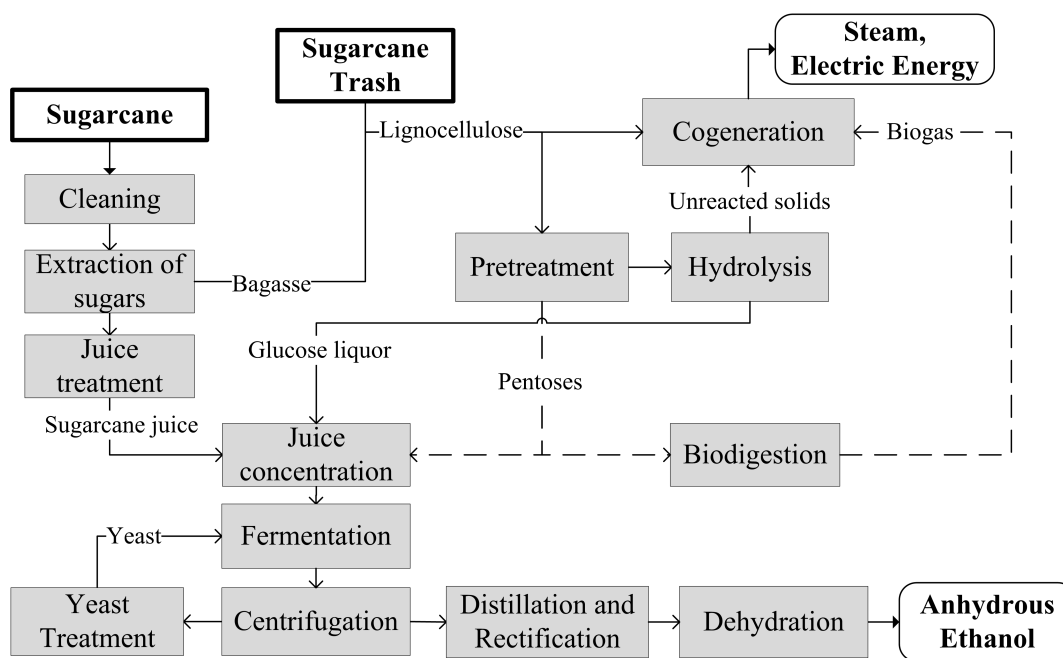


Figure 2: Block flow diagram of the integrated first and second generation ethanol production process from sugarcane - dashed lines represent alternatives for pentose use.

As shown in Figure 2, residues of the second generation process are also used as fuels in the cogeneration system. When only steam explosion is employed, the unreacted solids comprised by residual cellulose and lignin are fed to the boilers; when alkaline delignification is used, the lignin is removed prior to hydrolysis, and the unreacted solids obtained after removal of the glucose liquor produced in the enzymatic hydrolysis reactor contains mainly residual cellulose; both lignin and unreacted cellulose are fed to the boilers. Pentoses released during pretreatment are either biodigested, producing biogas which is also burnt to produce energy as well, or fermented into ethanol.

3 Results and discussions

Several configurations combining steam explosion pretreatment, alkaline delignification, pentose biodigestion and fermentation, different hydrolysis conditions (displayed in Table 3) were simulated using Aspen Plus. The flowsheet developed allowed evaluation of the exact amount of lignocellulosic material available for hydrolysis, since the amount of hydrolyzed liquor also affects the energy consumption. In addition, ethanol and electricity production were assessed. An example of the flowsheet developed in Aspen Plus for a scenario where the pentoses released during biomass pretreatment are biodigested is shown in Figure 3.

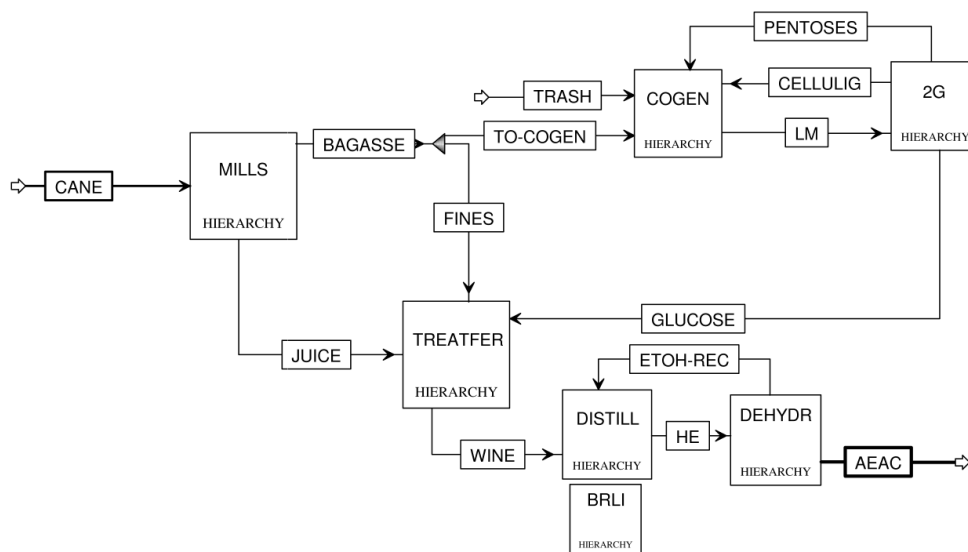


Figure 3: Flowsheet for the simulation of the integrated first and second generation ethanol production process in Aspen Plus.

All the unit operations necessary to represent the process were inserted on the correspondent hierarchy block (MILLS for sugarcane cleaning and extraction of sugars; TREAT-FER for juice treatment and fermentation; DISTILL for distillation; DEHYD for dehydration, COGEN for cogeneration, BRLI for lithium bromide absorption chillers and 2G for second generation – pretreatment and hydrolysis, as shown in Figure 3). Several operations (mills, filters, settlers and adsorption column, among others) were represented as component splitters, due to the lack of more adequate description of such unit operations in the simulator database.

Due to the various recycle streams present in the simulation, convergence of the process is not easily achieved. This is a consequence of the fact that the amount of lignocellulosic material surplus (stream LM) directed for 2G process depends on the amount of residues (LIGNIN, CELLULOS and PENTOSE) produced on second generation (represented by the block 2G) and on the entire steam consumption of the process, which in turn depends on the amount of hydrolyzed liquor (HYDROL) sent to fermentation with the sugarcane juice. In addition, the cogeneration unit also provides steam to the lithium bromide absorption unit, which depends on the amount of chilled water required in the distillation columns (utility streams are not shown in the flowsheet).

Ethanol and electricity production in the evaluated configurations is shown in Figure 4. Results presented in Figure 4 show that even though high hydrolysis yields (80%) are assumed for low solids loading on hydrolysis (5%), this configuration always presents the lowest overall ethanol production (integrated first and second generation). Nevertheless, the highest solids loading analyzed (20%) does not present the highest ethanol production, as a consequence of the low hydrolysis yield assumed (50%). In fact the largest ethanol production is obtained for intermediate conditions (15% solids and 60% yield).

In addition, even though alkaline delignification promotes an increase on hydrolysis yields (assumed to be of 10%), overall ethanol production does not increase in the scenarios where alkaline delignification takes place; in fact, it even presents lower ethanol production in the cases where pentose fermentation takes place. This is a consequence of the high energy demand of the alkaline delignification step, which takes place at 100 °C, as well as on the relatively low solids loading (10%) in this operation. Overall increase on ethanol production in comparison with the first generation (1G) ethanol production process varies from 20% (for low solids loading on hydrolysis - 5%, steam explosion, pentose biodigestion scenario) to 52% (high solids loading – 20 or 15%, steam explosion and pentose fermentation to ethanol scenario).

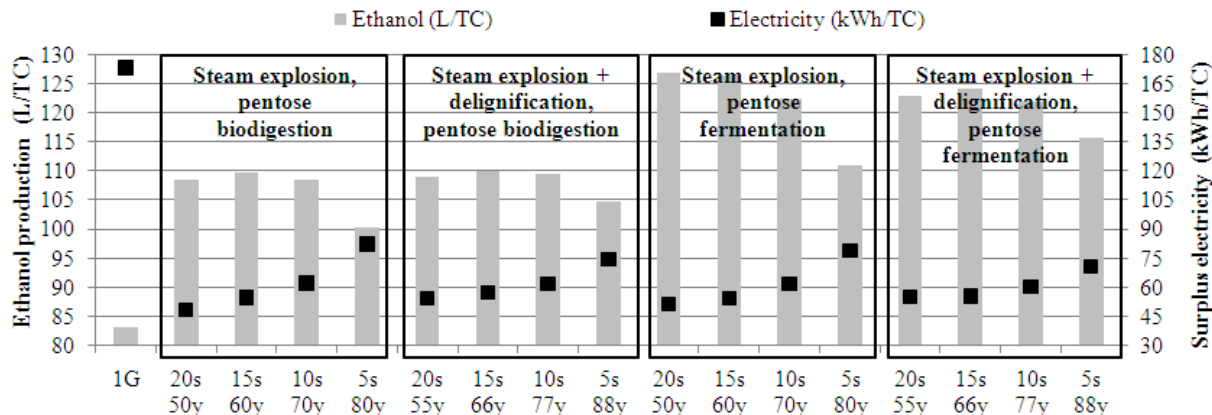


Figure 4: Anhydrous ethanol and surplus electricity production per ton of sugarcane (TC) on each process configuration (s stands for solids loading on hydrolysis (%) and y for yields on enzymatic hydrolysis (%)).

Electricity production on each scenario is also shown in Figure 4, and it may be observed that it increases along with the decrease on solids loading in hydrolysis, due to the fact that low solids loading lead to high steam consumption and, consequently, high electricity production on turbo generators.

Most of the experimental works in the literature concerning second generation (2G) ethanol production present as results optimization of the pretreatment or hydrolysis stages maximizing of either the amount of ethanol (or sugars) released per amount of lignocellulosic material (LM) hydrolyzed or the conversion of cellulose into glucose (Carrasco et al., 2010; Hernández-Salas et al., 2009; Monte et al., 2011; Silva et al., 2010). However, in the Brazilian scenario, or in any other situation where the LM is also used as fuel for the production of energy to meet the thermal demand of the process, it is of crucial importance to analyze the energy demand of the whole process, since the amount of ethanol produced is directly proportion to the amount of surplus LM.

For this reason, the steam demand of the process, given on kg of steam per ton of sugarcane processed - this is the common unit used to evaluate energy consumption during sugarcane processing in Brazil, was evaluated for each process configuration analyzed. Results are illustrated in Figure 5, along with the amount of LM hydrolyzed, second generation (2G) ethanol produced calculated per ton of dry LM and overall ethanol production.

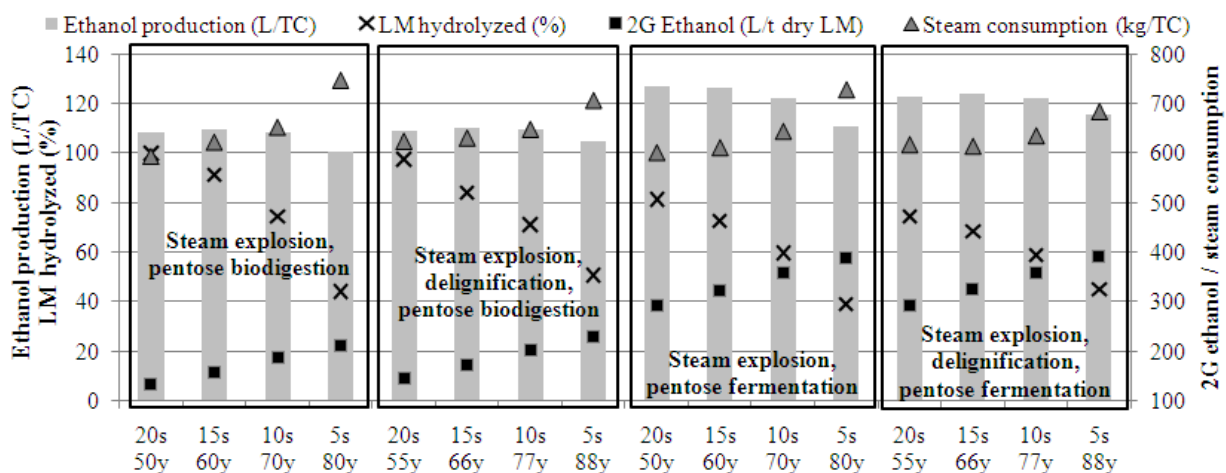


Figure 5: Overall ethanol production (L/TC), lignocellulosic material (LM) hydrolyzed, second generation (2G) ethanol production per ton of dry LM and steam consumption per ton of sugarcane (TC) on each process configuration (s stands for solids loading on hydrolysis (%) and y for yields on enzymatic hydrolysis (%)).

Results displayed in Figure 5 show that the fraction of LM hydrolyzed is inversely proportional to the steam consumption of the process, as expected. In addition, the specific second generation ethanol production from the LM increases for low solids loading and high yields, as does the steam consumption of the process, contrasting with the amount of LM available for hydrolysis. This is the reason why overall ethanol production (that can be produced using the whole sugarcane plant) decreases for low solids loading, even though the specific second generation ethanol production increases. This is also the explanation for the fact that the alkaline delignification considered in this work (10% increase on hydrolysis yields) provides no significant gains on ethanol production: the configurations with alkaline delignification demand more energy than those with steam explosion only.

When the different scenarios studied in this work are compared, it can be verified that pentose fermentation to ethanol leads to higher ethanol production, but the amount of LM hydrolyzed is lower than those on the configurations where pentoses are biodigested. This is a consequence of both the elimination of biogas production, which is used to supply energy and, as a result, increases the amount of LM available for hydrolysis, and the increase on the energy demand of the concentration and distillation steps, due to increase on ethanol production.

4 Conclusions

Simulations of the integrated first and second generation ethanol production process showed that high hydrolysis yields, that may be achieved using low solids loading on the hydrolysis reactor, do not lead to the best results in terms of overall ethanol production; because the lignocellulosic material used as feedstock in second generation is also used as fuel, low solids loading requires more steam on the concentration step. Thus, even though that situation leads to the highest second generation ethanol production per lignocellulosic material processed, lower yields and higher solids loading lead to larger amounts of ethanol produced per ton of sugarcane.

This study confirmed the importance of evaluating the whole process in order to better understand it and to guide further experiments aiming to reach the viability of second generation bioethanol production.

References

- Brienzo, M., Siqueira, A., Milagres, A., 2009. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. *Biochemical Engineering Journal* 46, 199–204.
- Carrasco, C., Baudel, H., Sendelius, J., Modig, T., Roslander, C., Galbe, M., Hahn-Hägerdal, B., Zacchi, G., Lidén, G., 2010. SO₂-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology* 46, 67–73.
- Damartzis, T., Zabaniotou, A., 2011. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 366–378.
- Dias, M., Cunha, M., Jesus, C., Rocha, G., Pradella, J., Rossell, C., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2011a. Second generation ethanol in brazil: can it compete with electricity production? *Bioresource Technology* 102, 8964–8971.
- Dias, M., Ensinas, A., Nebra, S., Filho, R. M., Rossell, C., Maciel, M., 2009. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 1206–1216.

- Dias, M., Modesto, M., Ensinas, A., Nebra, S., Filho, R. M., Rossell, C., 2011b. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy* 36, 3691–3703.
- Ensinas, A., Modesto, M., Nebra, S., Serra, L., 2009. Reduction of irreversibility generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy* 34, 680–688.
- Ensinas, A., Nebra, S., Lozano, M., Serra, L., 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conservation and Management* 48, 2978–2987.
- Hernández-Salas, J., Villa-Ramírez, M., Veloz-Rendón, J., Rivera-Hernández, K., González-César, R., Plascencia-Espinosa, M., Trejo-Estrada, S., 2009. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. *Bioresource Technology* 100, 1238–1245.
- Marabezi, K., 2008. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Master's thesis, Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Monte, J., Brienza, M., Milagres, A., 2011. Utilization of pineapple stem juice to enhance enzyme-hydrolytic efficiency for sugarcane bagasse after an optimized pre-treatment with alkaline peroxide. *Applied Energy* 88, 403–408.
- Morandin, M., Toffolo, A., Lazzaretto, A., Maréchal, F., Ensinas, A., Nebra, A., 2011. Synthesis and parameter optimization of a combined sugar and ethanol production process integrated with a CHP system. *Energy* 36, 3675–3690.
- Nigam, P., Singh, A., 2011. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 52–68.
- Pippo, W. A., Luengo, C., Alberteris, L. A. M., Garzone, P., Cornacchia, G., 2011. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: Current situation and environmental aspects. *Waste Biomass Valor* 2, 1–16.
- Rocha, G., Gonçalves, A., Oliveira, B., Gómez, E., Rossell, C., 2010. Compositional variability of raw, steam-exploded and delignified sugarcane bagasse. In: Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural (AGRENER GD 2010).

NIPE/UNICAMP, Campinas.

URL <http://www.nipeunicamp.org.br/agrener/anais/2010/14-12/12/63.pdf>

Serra, L., Lozano, M.-A., Ramos, J., Ensinas, A., Nebra, S., 2009. Polygeneration and efficient use of natural resources. *Energy* 34, 575–586.

Silva, A., Inoue, H., Endo, T., Yano, S., Bon, E., 2010. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology* 101, 7402–7409.

Sims, R., Mabee, W., Saddler, J., Taylor, M., 2010. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology* 101, 1570–1580.

Somers, C., 2009. Simulation of absorption cycles for integration into refining processes. Master's thesis, University of Maryland, College Park.

Wooley, R., Putsche, V., 1996. Development of an aspen plus physical properties database for biofuels components. Tech. rep., National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, report No. NREL/MP-425-20685.

Xu, J., Cheng, J., 2011. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime. *Bioresource Technology* 102, 3861–3868.

Capítulo 9

Análise econômica de diferentes alternativas

Neste capítulo são apresentados outros trabalhos envolvendo a análise econômica de diferentes alternativas de processo, de forma mais detalhada do que aquela apresentada nos capítulos anteriores.

9.1 Estudo de diferentes condições do processo de produção de etanol de 2^a geração

Nesta seção é apresentado um trabalho desenvolvido utilizando-se o simulador Super-Pro Designer, no qual diferentes processos de pré-tratamento do material lignocelulósico e diferentes condições de hidrólise (teor de sólidos e tempo de reação) são utilizados em um processo integrado de produção de etanol de 1^a e 2^a geração. O trabalho *Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods* foi apresentado na forma de pôster no 32nd *Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, nos EUA em 2010 e publicado na

revista *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*¹. Neste trabalho foi simulado o processo integrado de produção de etanol de 1^a e 2^a geração comparando diferentes processos de pré-tratamento (explosão a vapor, peróxido de hidrogênio alcalino e organosolv) seguidos ou não de uma etapa adicional de deslignificação alcalina, variando-se as condições de hidrólise (teor de sólidos de 5 ou 15% e tempo de hidrólise de 24, 48 ou 72 horas).

O processo de produção de etanol de 1^a geração é baseado em uma destilaria autônoma otimizada, que processa 500 TC/h, com algumas melhorias do processo (produção de vapor a alta pressão, eletrificação dos acionamentos, redução do consumo de vapor por meio de integração energética, concentração do caldo em evaporadores múltiplo efeito, etc.). No processo de 2^a geração, resultados de conversão nas operações de pré-tratamento e hidrólise foram obtidos na literatura, sendo que para hidrólise com teor de sólidos de 15% considerou-se a mesma conversão da hidrólise com teor de sólidos de 5% (resultados experimentais), em um cenário hipotético de melhoria da tecnologia. A simulação do processo de cogeração foi conduzida usando planilhas eletrônicas; a quantidade de material lignocelulósico disponível para hidrólise em cada caso foi calculada considerando-se o consumo de energia do processo integrado, já que parte do material lignocelulósico disponível no processo é utilizada como combustível nas caldeiras.

Resultados similares para a produção de etanol nos processos que empregam peróxido de hidrogênio e explosão a vapor como métodos de pré-tratamento foram obtidos. Verificou-se que a capacidade instalada em reatores de hidrólise necessária para os processos que consideram 72 horas de reação é excessivamente grande, e que a quantidade de catalisador necessária para o processo com peróxido de hidrogênio alcalino inviabiliza o processo. Uma análise econômica preliminar foi conduzida, permitindo concluir que os melhores cenários para o processo de produção integrada de etanol de 1^a e 2^a geração deve considerar tempo de hidrólise reduzido (entre 24 e 48 horas) e elevado teor de sólidos.

¹With kind permission from Springer Science+Business Media: *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods, 38, 2011, p. 955-966, M.O.S. Dias et al., License Number 2631380666554

Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods

Marina O. S. Dias · Marcelo Pereira da Cunha ·
Rubens Maciel Filho · Antonio Bonomi ·
Charles D. F. Jesus · Carlos E. V. Rossell

Received: 1 June 2010 / Accepted: 26 August 2010 / Published online: 14 September 2010
© Society for Industrial Microbiology 2010

Abstract Sugarcane bagasse is used as a fuel in conventional bioethanol production, providing heat and power for the plant; therefore, the amount of surplus bagasse available for use as raw material for second generation bioethanol production is related to the energy consumption of the bioethanol production process. Pentoses and lignin, byproducts of the second generation bioethanol production process, may be used as fuels, increasing the amount of surplus bagasse. In this work, simulations of the integrated bioethanol production process from sugarcane, surplus bagasse and trash were carried out. Selected pre-treatment methods followed, or not, by a delignification step were evaluated. The amount of lignocellulosic materials available for hydrolysis in each configuration was calculated assuming that 50% of sugarcane trash is recovered from the field. An economic risk analysis was carried out; the best results for the integrated first and second generation ethanol production process were obtained for steam explosion pretreatment, high solids loading for hydrolysis and 24–48 h hydrolysis. The second generation ethanol production process must be improved (e.g., decreasing required investment, improving yields and developing

pentose fermentation to ethanol) in order for the integrated process to be more economically competitive.

Keywords Simulation · Sugarcane · Sugarcane bagasse · Ethanol · Pretreatment · Enzymatic hydrolysis

Introduction

Bioethanol has been produced from sugarcane in Brazil on a large scale for more than 30 years [14]. Until 2005, Brazil was the largest ethanol producer in the world, but international interest in ethanol as a fuel aroused and motivated an increase of ethanol production from corn in the USA. Nevertheless, sugarcane remains the most efficient raw material for bioethanol production, with lower consumption of fossil energy for ethanol production, producing an average of 9.3 units of renewable energy for one unit of fossil energy consumed [22].

In the search for the expansion of bioethanol production without compromising food security and assuring fuel supplies, the use of lignocellulosic materials such as surplus bagasse, trash and other agricultural residues has been encouraged; it is estimated that the use of these raw materials for bioethanol production will improve process efficiency as well as reduce environmental impacts [23, 37]. Bioethanol production from lignocellulosic materials (second generation (2G) bioethanol), including pretreatment processes and enzymes technology for cellulose saccharification, has been investigated with increasing interest for the past few years [36], due to the growing concerns about climate change, increased energy demand and the forecast depletion of fossil resources [10, 32].

One of the major lignocellulosic materials that can be employed for bioethanol production is sugarcane bagasse,

This article is based on a presentation at the 32nd Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals.

M. O. S. Dias (✉) · M. P. da Cunha · A. Bonomi ·
C. D. F. Jesus · C. E. V. Rossell
Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
(CTBE), Caixa Postal 6170, 13083-970 Campinas,
São Paulo, Brazil
e-mail: marina.dias@bioetanol.org.br; diasmos@feq.unicamp.br

M. O. S. Dias · R. Maciel Filho · C. E. V. Rossell
Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual
de Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6066,
CEP 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

the fibrous lignocellulosic residue generated in large amounts (approximately 140 kg/ton of sugarcane, dry basis) during sugarcane processing for sugar and ethanol production [20]. Where bioethanol is produced from sugarcane (first generation (1G)), such as in Brazil, sugarcane bagasse is already available at plant sites, and production of second generation bioethanol can share part of the infrastructure where first generation bioethanol is produced, such as juice concentration, fermentation and distillation [7], and the utilities sector (cogeneration and water cooling systems). Another important residue that may be employed for bioethanol production in the sugarcane industry is sugarcane trash, which includes sugarcane leaves and tops, usually burnt or left in the field; trash is produced at a rate of approximately 140 kg/ton of sugarcane (dry basis). With the elimination of burning practices, large amounts of trash will be available for use as an energy source [34].

Since sugarcane bagasse is used as a fuel in conventional bioethanol production, providing heat and power for the plant [11], the amount of surplus bagasse available for use as raw material for second generation bioethanol production is directly related to the energy consumption of bioethanol production processes (both first and second generation). Pentose and lignin, byproducts of the second generation bioethanol production, may be used as fuels [21] to increase the amount of surplus bagasse, along with improved technologies for cogeneration and optimization of the conventional bioethanol production process [11].

In order to be used as raw materials for bioethanol production, lignocellulosic materials such as sugarcane bagasse and trash must undergo a pretreatment process through which the hemicellulose is removed and the cellulose is made more accessible to enzymatic attack during hydrolysis [28, 31]. Different pretreatment processes have been investigated including physical (comminution), chemical (alkali, acid and solvents attack), physico-chemical (steam explosion) and biological (white-rot fungi attack) approaches [35], but none have yet upgraded second generation to levels of production competitive with conventional first generation ethanol production.

In order to point toward the most adequate configuration of the second generation ethanol production process, in a process integrated with conventional first generation from sugarcane, simulations of the integrated bioethanol production process from sugarcane, surplus bagasse and trash were carried out using the SuperPro Designer process simulator [17]. Selected pre-treatment methods (steam explosion, hydrogen peroxide and organosolv) followed, or not, by an alkaline delignification step were evaluated, along with the subsequent enzymatic hydrolysis step. The amount of lignocellulosic material available for hydrolysis on each configuration was calculated assuming that 50% of

sugarcane trash is recovered from the field [7, 39] and used either as fuel in the cogeneration system or as raw material for bioethanol production, if the thermal requirements of the plant are low enough, resulting in surplus trash. Yields, process and conversion parameters were obtained in the literature and from the industry for the first generation process, and bioethanol production was evaluated for each process configuration.

This work provides a basis for economic evaluations to determine the feasibility of integrated second generation bioethanol production.

Process description

Sugarcane is comprised of sugars (mainly sucrose and small fractions of the reducing sugars fructose and glucose), water, fibers and impurities. Sugarcane composition varies greatly among varieties, climate, soil and age. It is expected that over the next few years sugarcane quality will be enhanced, with an increase in its sugars and fiber content [22]; thus, an improvement in these parameters is considered in this work, in comparison with present sugarcane quality in Brazil.

In this work an autonomous distillery is considered, that is, a plant in which all the processed sugarcane is diverted for ethanol production. A typical large scale plant (crushing around 12,000 tons of sugarcane—TC per day) is simulated. The main parameters of the plant are displayed in Table 1.

First generation bioethanol production from sugarcane

The conventional bioethanol production process in an autonomous distillery follows these main steps: sugarcane reception and cleaning, extraction of sugars, juice treatment and concentration, fermentation, distillation and dehydration.

Upon reception in the factory, sugarcane must be cleaned to remove part of the dirt carried along from the

Table 1 Plant design: main parameters

Parameter	Value	Unit
Sugarcane crushing rate	500	TC/h
Days of operation	180	days/year
Fiber content	14	wt%
Sugars content	15	wt%
Amount of sugarcane trash produced in the field	140	kg/TC
Fraction of sugarcane trash recovered from the field	50	%

TC tons of sugarcane

field. Sugarcane cleaning is usually carried out using wash water, which is recycled to the cleaning process after removal of dirt and other impurities.

Extraction of sugars is done using mills, where sugarcane juice and bagasse are separated. Water at a rate of 28 wt% of sugarcane flow is used to improve sugars recovery. Sugarcane juice contains water, sucrose and reducing sugars, along with impurities such as minerals, salts, organic acids, dirt and fiber particles which must be removed prior to fermentation. First, screens are used to remove sand and fine particles of bagasse [5]. Juice then receives a chemical treatment to remove other impurities. In the process considered in this work, juice undergoes heating from 30 to 70°C; addition of lime takes place afterwards along with a second heating, up to 105°C. Hot juice is flashed to remove dissolved air and, after addition of a flocculant polymer, impurities are removed in a settler, where mud and clarified juice are obtained. A filter is used to recover some of the sugars carried along with the mud, and the filtrate is recycled to the process prior to the second heating operation.

Clarified juice contains around 15 wt% solids; a fraction of the clarified juice is concentrated in a 5-stage multiple effect evaporators (MEE) up to 65 wt% solids. The concentrated juice is mixed with the remaining clarified fraction to produce a final juice containing 22.5 wt% solids which is cooled and fed to the fermentors.

A fed-batch fermentation process with cell recycling (Melle-Boinot process) is used [33]. In this process, yeast (recovered from a previous fermentation batch) is fed to the fermentor prior to the juice; the mixture remains in the reactor for a few hours, and the sugars (sucrose, glucose and fructose) are converted into ethanol, carbon dioxide and by-products (alcohols, organic acids, etc.). Since fermentation reactions are exothermic, fermentation vats are cooled in order to attain high ethanol concentration in the fermented liquor (also called wine) [9]. The wine produced in fermentation is centrifuged to remove yeast cells, which undergo a chemical treatment using water and sulfuric acid to reduce bacterial contamination. Yeast cells are used in the next batch, while centrifuged wine is purified in distillation and rectification columns, producing hydrous (around 93 wt%) ethanol. Anhydrous ethanol (99.3 wt%) is produced in an adsorption process using molecular sieves.

The main parameters of the unit operations of the bioethanol production process that constitutes an autonomous distillery are represented in Table 2. The efficiencies and other parameters displayed in Table 2 represent equipment commercially available in Brazil.

Second generation bioethanol production processes

Second generation biofuels are produced from lignocellulosic biomass, which is basically composed of three

Table 2 Unit operation design: main parameters

Parameter	Value	Unit
Efficiency of dirt removal on sugarcane cleaning	90	%
Sugar losses on sugarcane cleaning	0.8	kg/TC
Sugarcane wash water	2.2	m ³ /TC
Efficiency of sugars extraction on the mills	97.5	%
Sugarcane bagasse moisture content	50	wt%
Recovery of sugars on juice treatment	99.5	%
Fermentation yield	92	%
Ethanol recovery on distillation and dehydration	99.7	%
Pressure of steam produced in the boilers	90	bar

TC tons of sugarcane

polymers: cellulose, hemicelluloses (mainly xylan) and lignin [1]. While the hemicellulosic fraction is converted into monomeric sugars (mainly pentoses) under mild process conditions, hydrolysis of cellulose into glucose, which is easily fermented to ethanol, is considerably harder to accomplish [30].

Due to the close association of the three components (cellulose, hemicellulose and lignin) in the structure of the biomass, an intense pretreatment process is required to separate lignin and hemicellulose from the cellulose by promoting their solubilization or degradation, reducing cellulose crystallinity and increasing porosity of the lignocellulosic material, thus improving accessibility of the remaining cellulose to enzymatic attack [19, 26, 31].

The process of production of bioethanol from lignocellulosic materials consists of the following operations: biomass pretreatment, hydrolysis, concentration, fermentation, separation, purification and effluent treatment and disposal [36].

In Brazil, sugarcane bagasse is an important raw material to be considered for ethanol production, via hydrolysis, due to its low costs and the possibility of sharing infrastructure in existing mills, thus reducing required investments [39]. In addition, another lignocellulosic residue obtained from sugarcane—sugarcane trash—may be recovered from the fields and used as raw material for second generation bioethanol production. However, a fraction of the trash produced must be left in the field in order to provide weed and disease control as well as soil conservation and fertilizer recycling. The exact amount of trash that must be left in the field depends on local conditions such as variety, climate, pests and others [15], but several authors consider that the use of 50% of the trash in the mills is a feasible figure in the years to come [7, 39].

In this work, different pretreatment methods were considered and compared: steam explosion, hydrogen peroxide and organosolv, followed, or not, by an alkaline delignification step.

SO₂ catalyzed steam explosion

Experimental results of the steam pretreatment process of sugarcane bagasse and the subsequent enzymatic hydrolysis were obtained by Carrasco et al. [3]. The authors performed a series of experiments in which 300 g of bagasse (dry weight) was steam pretreated in a 10 L steam-pretreatment reactor, using SO₂ as a catalyst, followed by enzymatic hydrolysis (1 L reactors) and fermentation.

The highest values for soluble xylose recovery were obtained for SO₂ catalyzed steam pretreatment at 190°C for 5 min, which also provided the highest overall sugar yields (including monosaccharides produced upon pretreatment and hydrolysis) after enzymatic hydrolysis [3].

Alkaline hydrogen peroxide

Alkaline processes are expected to cause less sugar degradation than acid processes; since hydrogen peroxide degrades into water and oxygen, it does not contaminate biomass. Another advantage of this process is the fact that it takes place under mild process conditions (pressure, temperature and no acid catalysts) [28]. In this work, we used results obtained by Garcia [13] for the enzymatic hydrolysis of hydrogen peroxide pretreated bagasse at a solids content of 5%. The optimum pretreatment conditions were defined as 1 h of reaction, 25°C, 11% H₂O₂, pH = 11.5 and 8% bagasse (wt/v). The subsequent enzymatic hydrolysis step was carried out for up to 72 h [13].

Organosolv pretreatment

Sugarcane bagasse was submitted to ethanol organosolv pretreatment using a 50 L pilot scale reactor [24], in which an aqueous ethanol solution (50% v/v) and a solid to liquid ratio of 1:5 were employed, at a constant temperature of 175°C. Different concentrations of catalysts were evaluated, with varying pretreatment times. The subsequent enzymatic hydrolysis step was performed on the washed water-insoluble residue of pretreated bagasse at 5% (w/v) substrate content on a laboratory scale (25 mL) for up to 24 h. The best pretreatment results in terms of overall glucose yield (20.9 g glucose/100 g bagasse) were obtained using 1.25% H₂SO₄ as catalyst for 60 min [24].

Alkaline delignification

Alkali pretreatment decreases both lignin and hemicellulose content of the biomass; combination of dilute NaOH pretreatment and other treatments seems more efficient than the exclusive use of alkali pretreatment [1]. Removal

of lignin from the pretreated material improves cellulose accessibility to enzymes in the hydrolysis step.

Cogeneration: co-production of heat and power

Fibrous sugarcane residues (bagasse produced in the mills and trash recovered from the fields) are used as fuels for production of steam and electric energy in the cogeneration system, supplying the entire thermal and electrical requirements of the ethanol production process.

In the production of first generation bioethanol, all the bagasse and trash available are used as fuel in boilers, producing high pressure steam. Steam is fed to extraction-condensation steam turbines, in which low pressure steam is produced to supply the thermal requirements of the process as well as electrical energy, while surplus steam is condensed. When second generation bioethanol is produced, surplus bagasse and trash are used as raw materials in the pretreatment and hydrolysis processes, and in this case the process determines the amount of steam that is produced in the boilers; thus, back-pressure steam turbines (no condensation) are employed [11]. A simplified scheme of the cogeneration systems for first and second generation bioethanol production is illustrated in Fig. 1.

When second generation bioethanol production is integrated with the first generation, the exact amount of lignocellulosic material available for hydrolysis is determined according to the thermal requirements of the entire process, since a portion of the material available must be burnt in the boilers to supply the energy requirements of the integrated plant. Thus, lower energy demand of the production process leads to higher amounts of bagasse and trash available for hydrolysis. One of the tools that can be employed to reduce the thermal energy requirements of the process is the Pinch Analysis [7], through which thermal integration of the process streams is evaluated. Different authors applied this method to analyze the thermal integration of the bioethanol production process [7, 8, 11, 12, 16, 27], promoting a significant reduction in steam consumption of the process.

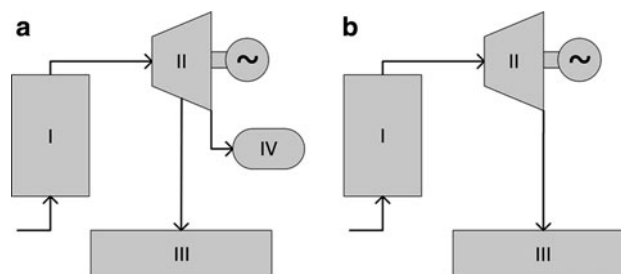


Fig. 1 Simplified scheme of the cogeneration system for the first (a) and second (b) generation bioethanol production. I: boiler; II: steam turbines; III: process; IV: condenser

Process simulation

Simulations were carried out using the SuperPro Designer process simulator from Intelligen, Inc. An autonomous distillery with modern commercial technologies was considered for the first generation bioethanol production. A simplified scheme of the simulation of the first generation ethanol production is displayed in Fig. 2.

In order to represent the process more accurately, several components that are part of sugarcane composition (cellulose, hemicellulose, lignin, aconitic acid, which represents the acids present in sugarcane structure, and potassium oxide, which represents all the minerals), material dragged along with sugarcane (dirt), by-products (such as aconitate, formed during juice treatment, and pentoses produced during pretreatment and hydrolysis reactions in the simulation of the second generation process) and input material (flocculant polymer, used on juice treatment in the settler) were inserted into the simulator database.

First, a mass balance of the first generation process was carried out using an electronic spreadsheet, using data collected in the industry (Usina da Pedra, a mill producing sugar and ethanol located in the state of São Paulo) and from the literature; the main parameters are the ones reported in Table 2. Simulation of the production process was carried out using SuperPro Designer; the current version of this software (v. 7.5) does not allow the simulation of the cogeneration system, which was calculated using a spreadsheet and integrated with the SuperPro simulation.

The parameters adopted for the simulation of the cogeneration system are listed in Table 3.

Simulation was performed considering no thermal integration of process streams. However, a reduction of 30.8% on the 2.5 bar steam consumption calculated by the process simulator was taken into account; this reduction was obtained after applying Pinch Analysis on the simulation of an autonomous distillery by Dias et al. [8].

Simulation of the second generation production process was carried out considering conversion parameters calculated from the results published in Carrasco et al. [3] for the steam explosion (SE), Garcia [13] for the hydrogen peroxide (H₂O₂) and Mesa et al. [24] for the organosolv pretreatment (OS). The main parameters for the 2G processes analyzed are presented in Table 4.

The values presented in Table 4 were obtained for the hydrolysis of sugarcane bagasse at a solid load of 5%; these figures were used in the simulations. An advanced hydrolysis scenario was also considered for each studied pretreatment process, in which enzymatic hydrolysis is carried out at a solids load of 15%, assuming that the same hydrolysis yields illustrated in Table 4 are achieved. In addition, alkaline delignification of pretreated bagasse for both steam explosion and hydrogen peroxide pretreatments was considered; in this case, a hypothetical increase of 20% on the hydrolysis yields displayed in Table 4 was assumed.

The integrated 1G and 2G production process considers fermentation of mixed sugarcane juice and hydrolyzed glucose liquor; a block-flow diagram of the integrated process is shown in Fig. 3.

Fig. 2 Simplified scheme of the simulation of the first generation ethanol production from sugarcane in an autonomous distillery

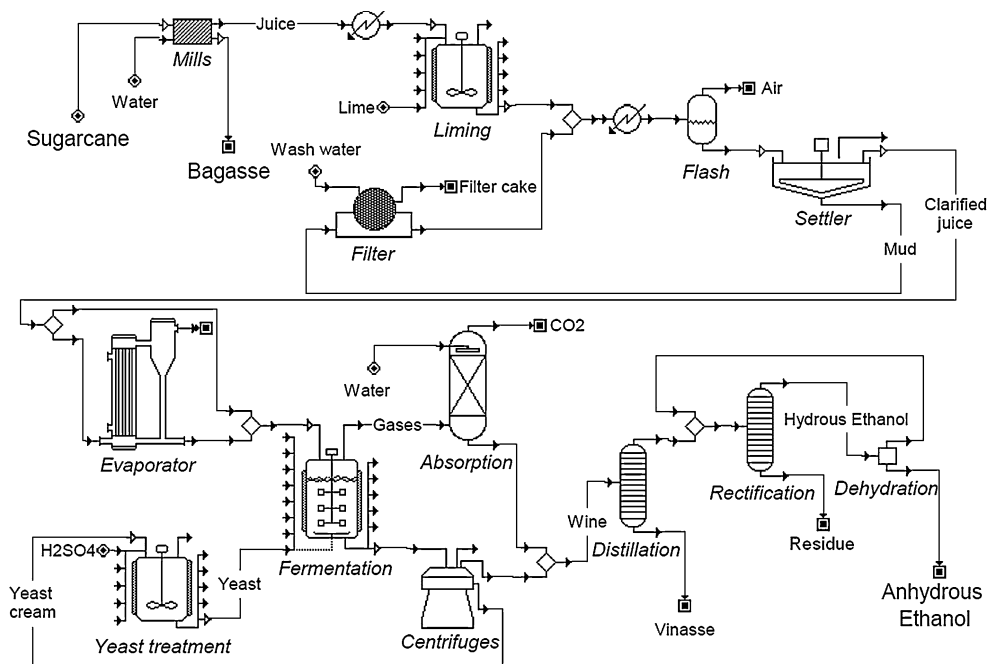


Table 3 Cogeneration design: main parameters

Parameter	Value	Unit
Boiler pressure	90	bar
Boiler efficiency—LHV basis	86	%
Live steam temperature	520	°C
Isentropic efficiency—first stage of steam turbine	72	%
First extraction—steam pressure	22	bar
Isentropic efficiency—second stage of steam turbine	81	%
Generator efficiency	98	%
Isentropic efficiency—condensing turbine	70	%
Condensation pressure	0.11	bar
LHV sugarcane bagasse—50% moisture	7565	kJ/kg
Electricity demand—1G production process	30	kWh/TC
Electricity demand—2G production process	24	kWh/t ^a
LHV sugarcane trash—15% moisture	12960	kJ/kg
LHV biogas	21320	kJ/Nm ³
Process steam pressure	2.5	bar
Molecular sieves—steam pressure	6	bar
Steam explosion pretreatment—steam pressure	12.5	bar
Organosolv pretreatment—steam pressure	10	bar

TC tons of sugarcane

^a Electricity demand as a function of the lignocellulosic material processed in the second generation production process

Table 4 Second generation pretreatment process design: steam explosion (SE), hydrogen peroxide (H₂O₂) and organosolv (OS): main parameters

Parameter	SE	H ₂ O ₂	OS
Conversion of xylan during pretreatment (%)	57	67	57
Conversion of cellulose during pretreatment (%)	5	0.7	0
Conversion of cellulose—24 h hydrolysis (%)	50	61	38
Conversion of cellulose—48 h hydrolysis (%)	70	70	NA
Conversion of cellulose—72 h hydrolysis (%)	72	77	NA
Enzymatic load—cellulase (FPU/g dry biomass)	15	10	15
Enzymatic load— β -glucosidase (IU/g dry biomass)	24	20	15

NA data not available

The 2G bioethanol production in this work considered exclusively the fermentation of the glucose obtained from cellulose hydrolysis; the pentose fraction, obtained from the hemicellulose, is biodigested, producing biogas which is used as a fuel. Cellulignin, another by-product of the 2G production, which comprises the remaining solid material after hydrolysis, is also used as fuel in boilers, besides the lignin obtained after alkaline delignification. The use of the process by-products (pentose, lignin and unreacted cellulose) as fuels allows processing of larger fractions of bagasse, since they supply part of the energy required to run the process.

In order to calculate the energy provided by cellulignin burning, Eq. 1 was employed [6]:

$$\text{HHV} = 0.0877(L) + 16.4951 \quad (1)$$

in which the higher heating value (HHV, kJ/g) is calculated based on the lignin content of the lignocellulosic material (L, wt%). The value calculated using this correlation presented a difference from the experimental value of less than 2% for materials such as tobacco leaf, corncob, corn straw and wheat straw, among others [6]. Lower heating values (LHV) for unreacted cellulignin (moisture content around 50% and varying composition according to the pretreatment and hydrolysis yields) around 10,000 kJ/kg were obtained.

Economic assumptions and parameters

A preliminary economic risk analysis was carried out, considering the basic parameters displayed in Table 5 and the most relevant costs and prices presented in Table 6.

Investment data for the first generation biorefinery was calculated based on data provided by Dedini (one of the major equipment manufacturers for the ethanol industry in Brazil). Table 7 shows these data for an autonomous distillery crushing 2,000,000 tons of sugarcane per year, operating with 22 bar boilers and with azeotropic distillation as the ethanol dehydration method.

Process improvements considered dehydration with molecular sieves (increase of 40% on the distillation sector), boilers for production of 90 bar steam (increase of 40% on the cogeneration sector) and a heat exchanger network (increase of 10% on the distillation sector).

Fig. 3 Block-flow diagram of the integrated 1G and 2G production process

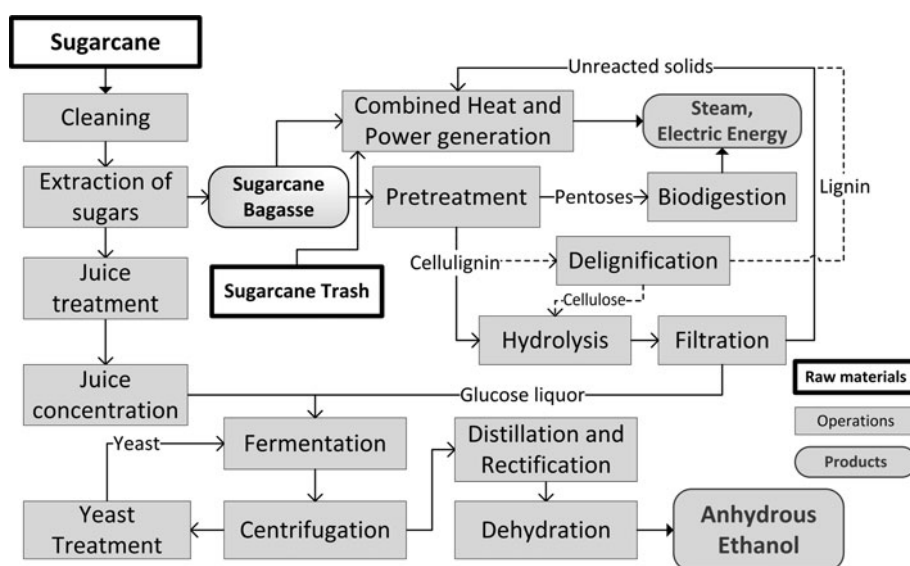


Table 5 Economic analysis: main adopted parameters

Parameter	Value
Project lifetime	25 years
Salvage value of equipment	–
Construction and start-up	2 years
Depreciation (linear)	10 years
Tax rate (income and social contributions)	34.0%

Changes in equipment capacity were correlated to costs considering a coefficient of 0.6.

Investment calculation on the 2G process considered results obtained for equipment dimensions and data

available from SuperPro Designer [17], and values for individual equipment available at the “Corn Stover to Ethanol Model” [18].

Results and discussions

Nineteen Alternatives (hereafter named scenarios) were simulated, considering production of 1G and 2G ethanol, different pretreatment methods, such as steam explosion (SE) and hydrogen peroxide (H₂O₂) followed, or not, by an alkaline delignification step (NaOH) and organosolv pretreatments, considering different length of hydrolysis

Table 6 Average costs and prices adopted in the economic risk analysis

Parameter	Lower	Medium	Higher
Overall investment	$x - 3\sigma$	x	$x + 3\sigma$
Sugarcane average cost (US\$/TC) ^a	18.37	19.44	20.50
Sugarcane trash average cost (US\$/t)	10.02	15.02	20.03
Electricity average price (US\$/MWh) ^b	59.09	70.61	82.14
Ethanol average price (US\$/L) ^c	0.46	0.50	0.54
Enzyme average cost (US\$/t) ^d	40.27	118.44	196.61
Hydrogen peroxide average cost (US\$/t) ^e	308.45	462.44	616.44
Sulfur average cost (US\$/t) ^e	43.00	126.46	209.92
Sulfuric acid average cost (US\$/t) ^e	32.24	65.79	99.35
Sodium hydroxide average cost (US\$/t) ^e	104.08	189.24	274.40

^a 6-year moving average of sugarcane prices (Dec 2009 values) in São Paulo state (SP), from July 2000 to December 2009 [38]

^b Minimum, medium and maximum prices on renewable energy auctions, values for 2009

^c 6-year moving average of anhydrous ethanol prices paid to the producer (Dec 2009 values) in SP, from July 2000 to December 2009 [4]

^d Enzyme prices correspond to approximately between US\$ 0.50 and US\$ 1.25/gal 2G ethanol [25], for a steam explosion pretreatment with 5% solids loading on hydrolysis

^e Catalyst average prices obtained from Brazilian average import and export prices from 2000 to 2009 [2]; the exchange rate of US\$ 1.00 = R\$ 1.99 was adopted

Table 7 Investment data for an autonomous distillery

Parameter	Value
Overall investment (million US\$)	150
Investment on sugarcane reception and juice extraction (%)	15
Investment on juice treatment, fermentation and distillation (%)	17
Investment on the cogeneration system (%)	30
Investment on other sectors (%)	38

(24, 48 and 72 h) and different solids loading on hydrolysis (5 and 15%). The amount of lignocellulosic material available for hydrolysis in each scenario was calculated. The main results are displayed in Table 8.

Ethanol production in the integrated process

It can be verified that for the same hydrolysis conditions, the overall ethanol productions (L/TC liters per ton of sugarcane processed) are very similar for both hydrogen peroxide and steam explosion pretreatments, considering the conversion parameters obtained in the literature (Table 4)—for instance, 108.6 and 107.5 for H₂O₂ and SE pretreatments at 5% solids for 24 h hydrolysis, respectively. In addition, the increase on overall ethanol production obtained when hydrolysis is carried out at a 5% solids load for 72 h is not significant (less than 3%) when compared to that obtained after only 24 h of hydrolysis.

The organosolv pretreatment presented the overall lowest ethanol production in the integrated process, due to the fact that it requires a larger amount of energy during pretreatment, leading to lower amounts of surplus lignocellulosic material for 2G ethanol production.

On the other hand, increasing the solids load during hydrolysis leads to a decrease in energy consumption of the process, and so has a significant impact on the amount of lignocellulosic materials available for hydrolysis, thus improving 2G ethanol production.

Equipment size

While installed capacity in pretreatment reactors is a function of the amount of lignocellulosic materials processed and the solids content on the pretreatment operation, hydrolysis reactor sizes also vary tremendously depending on the hydrolysis time (24, 48 or 72 h) and solids loading on hydrolysis (5 or 15%), as can be verified in Fig. 4.

Thus, increasing the time of hydrolysis leads to extremely large hydrolysis reactors (up to 77,000 m³). As mentioned before, increasing the time of hydrolysis from 24 to 72 h leads to small increments on overall ethanol production: from 2.6% for the hydrogen peroxide (H₂O₂) pretreatment with 5% solids to 6.2% for the steam explosion (SE) pretreatment with 15% solids.

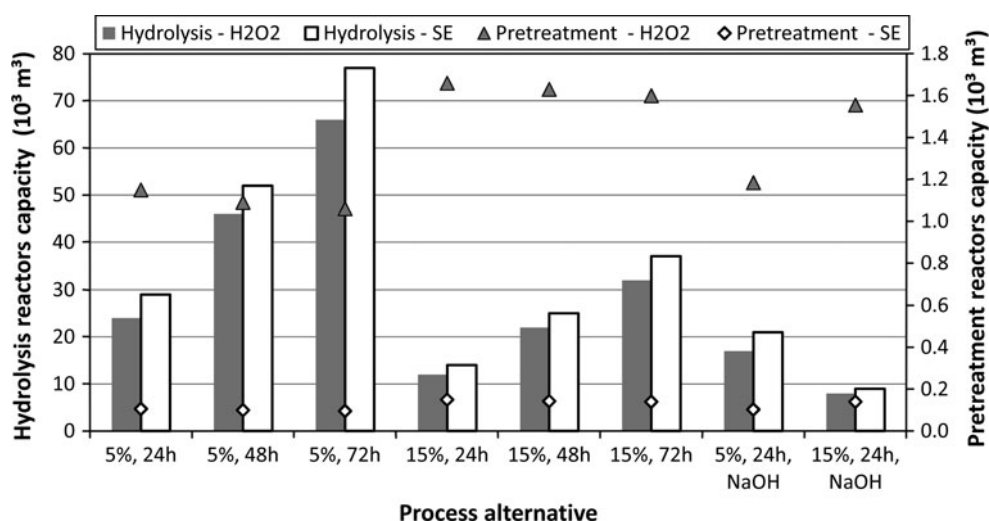
In addition, performing an alkaline delignification step (NaOH) after pretreatment promotes a reduction in the size

Table 8 Overall anhydrous ethanol production, surplus electricity and 2G ethanol production based on the amount of sugarcane (TC—tons of sugarcane) and amount of lignocellulosic materials used as feedstock for second generation ethanol production for each scenario

Scenario	Ethanol production (L/TC)	Surplus electricity (kWh/TC)	Lignocellulosic material processed (t/day, dry basis)	2G ethanol (L/TC)
1G	92.7	173.4	0	0.00
1G + H ₂ O ₂ , 5%, 24 h	108.6	98.0	1,311	15.84
1G + H ₂ O ₂ , 5%, 48 h	110.3	95.9	1,260	17.58
1G + H ₂ O ₂ , 5%, 72 h	111.4	94.5	1,226	18.69
1G + H ₂ O ₂ , 15%, 24 h	116.0	62.8	1,923	23.31
1G + H ₂ O ₂ , 15%, 48 h	119.0	62.7	1,879	26.29
1G + H ₂ O ₂ , 15%, 72 h	120.8	62.4	1,835	28.04
1G + SE, 5%, 24 h	107.5	115.2	1,532	14.74
1G + SE, 5%, 48 h	111.3	108.7	1,396	18.57
1G + SE, 5%, 72 h	111.6	107.9	1,379	18.92
1G + SE, 15%, 24 h	113.5	72.7	2,143	20.73
1G + SE, 15%, 48 h	119.9	71.8	2,033	27.20
1G + SE, 15%, 72 h	120.6	71.6	2,018	27.82
1G + OS, 5%, 24 h	105.4	107.3	766	12.68
1G + OS, 15%, 24 h	110.2	98.5	1,056	17.51
1G + H ₂ O ₂ , 5%, 24 h, NaOH	112.4	83.8	1,379	19.67
1G + H ₂ O ₂ , 15%, 24 h, NaOH	118.5	59.7	1,805	25.80
1G + SE, 5%, 24 h, NaOH	111.7	97.5	1,685	18.97
1G + SE, 15%, 24 h, NaOH	116.0	68.0	2,055	23.28

1G, first generation ethanol production; H₂O₂, hydrogen peroxide pretreatment; SE, steam explosion; OS, organosolv; NaOH, alkaline delignification after pretreatment; 5 and 15%, solids loading on hydrolysis; 24, 48 and 72 h, hydrolysis length

Fig. 4 Installed capacity of hydrolysis and pretreatment reactors for each process alternative



of the hydrolysis reactors, due to the fact that most of the lignin present in the pretreated bagasse (which comprises around 40% of the dry cellulignin) is removed. Consequently, the best configurations for the production of 2G seem to be those that consider 24 h hydrolysis with increased solids load and delignification of the pretreated material.

Input materials and catalysts

Another issue that must be addressed when evaluating 2G ethanol production is the consumption of catalysts and other substances. Due to the fact that the hydrogen peroxide pretreatment takes place in a reactor with 8 wt% solids and 11% peroxide (v/v), enormous amounts of H₂O₂ are required to run the process: from 60 t/h (for the hydrogen peroxide pretreatment with 5% solids and 72 h of hydrolysis) to 95 t/h (15% solids, 24 h hydrolysis) of H₂O₂ (100%); the actual amount employed would be larger, since industrial H₂O₂ is obtained at concentrations up to 70% (v/v). In fact, the amount of hydrogen peroxide consumed in this process is larger than the amount of overall anhydrous ethanol produced, including 1G ethanol. Thus, unless the amount of catalyst is reduced dramatically, this process requires a large industrial plant for hydrogen peroxide production to be placed next to the sugarcane processing plant. Studies considering reduction on catalyst consumption are under development [29].

In the organosolv pretreatment, an aqueous ethanol solution (50% v/v) is employed at a solid to liquid ratio of 1:5; after pretreatment, the mixture is filtered and the liquid fraction is fed to a distillation column, where solvent recovery takes place. In this column, some ethanol loss on the bottom stream occurs, thus decreasing the overall production of ethanol. In addition, the extreme pretreatment conditions (175°C, around 20 bar) involve a large

consumption of energy, which reduces the amount of surplus bagasse and trash available for 2G ethanol production when compared to the other pretreatment methods analyzed in this work. Sulfuric acid is used in this process as well.

Sulfur dioxide for the steam explosion pretreatment is produced on site by consuming up to 0.9 t/h of sulfur on combustion chambers. This process is already used in some sugarcane mills, since sulfur dioxide is used as a bleach to reduce color in the sugar production process.

The amount of enzymes required on the hydrolysis step of each process was evaluated based on the values provided in the literature: 10 FPU/g and 10 CBU/g of dry biomass material (DM) for the hydrogen peroxide pretreatment [13], 15 FPU/g and 15 IU/g DM [24] for the organosolv pretreatment and around 15 FPU/g and 24 IU/g DM [3] for the steam explosion pretreatment (these conditions were defined for 5% solids on hydrolysis). The amount of enzymes was estimated considering that the enzymes employed have the following activities, based on values determined by Carrasco et al. [3]: 65 FPU/g for cellulase and 376 IU/g of β -glucosidase.

Economic analysis

Results for the overall investment for each alternative are shown in Fig. 5.

A significant increase of investment is required for the integrated process where 2G considers hydrolysis at 5% solids loading and longer hydrolysis times.

An economic risk analysis was carried out in order to evaluate the processes for 2G ethanol production employed in an integrated sugarcane plant. The values depicted in Tables 5 and 6 were employed. An electronic spreadsheet was developed to evaluate the internal rate of return for the different alternatives of integrated 1G and 2G ethanol

Fig. 5 Investment for the process alternatives evaluated

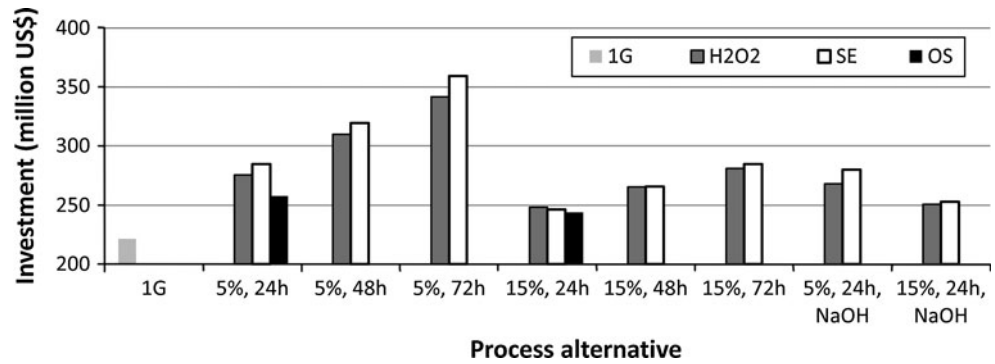


Fig. 6 Ethanol and surplus electricity production and average internal rate of return (IRR) for the integrated 1G and 2G bioethanol—selected scenarios

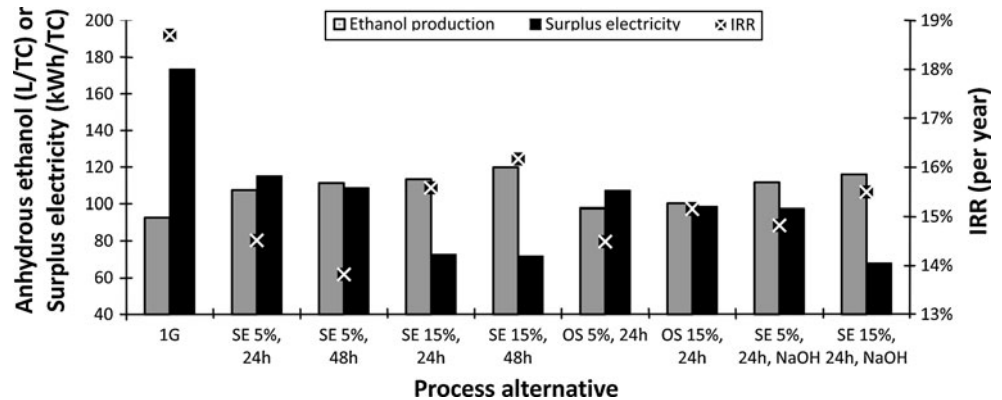
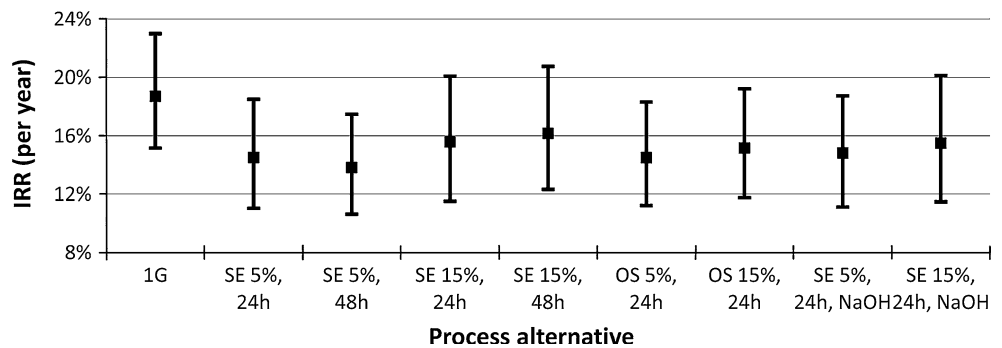


Fig. 7 Internal rate of return (IRR) of selected scenarios: 99.7% confidence interval



production. A normal distribution of overall investment, ethanol and electricity average prices, sugarcane, sugarcane trash, chemicals and enzyme average costs, presented in Table 6, was assumed for each alternative, considering 10,000 possible scenarios with random combinations of these variables.

It was verified that in order to achieve similar IRR values obtained for steam explosion or organosolv pretreatments, the hydrogen peroxide pretreatment requires that the catalyst (H₂O₂) price be reduced to 5% of its original value, or the ethanol price paid to the producer must be raised extremely (at least double that of the other alternatives). Thus, results for the economic evaluation of the integrated process with hydrogen peroxide pretreatment

are not presented. In addition, due to the massive installed capacity of hydrolysis reactors required for the integrated processes with 72 h of hydrolysis, their results of the economic analyses are also omitted.

The results obtained for the average internal rate of return (IRR) on each scenario is illustrated in Fig. 6, and in Fig. 7 the IRR for a 99.7% confidence interval is presented.

Results in Figs. 6 and 7 for the steam explosion pretreatment with 5% solids load on hydrolysis (SE 5% 24/48 h) present a decrease of the IRR value, in spite of an increase in hydrolysis time. This is due to the fact that, for dilute solutions, an increase in hydrolysis time requires larger investments and provides few gains in overall ethanol production. Thus, increasing hydrolysis time (and

Fig. 8 Ethanol and surplus electricity costs for the bioethanol production process—selected scenarios

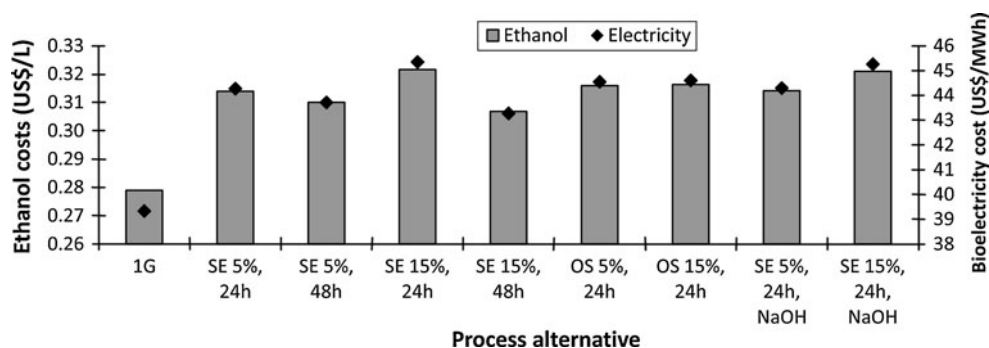
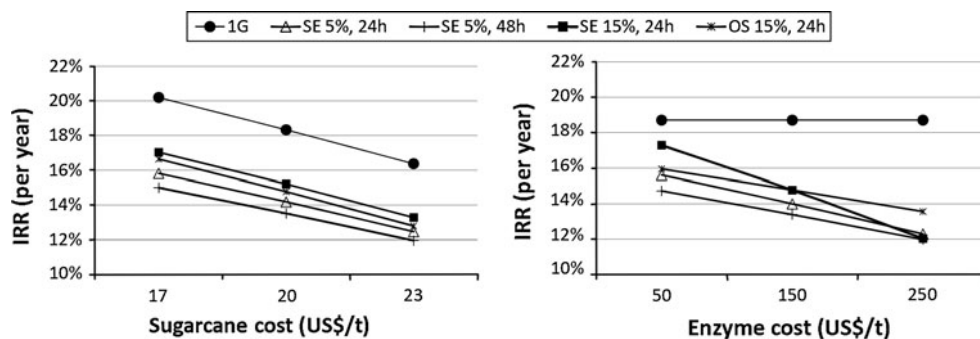


Fig. 9 Sensitivity analyses: impact of sugarcane and enzyme costs on the internal rate of return (IRR)



consequently, its yields) does not necessarily lead to an increase in process profitability; other factors, such as solids loading on hydrolysis, must be addressed.

Ethanol and surplus electricity production costs were evaluated, proportionally decreasing the prices of both products until the internal rate of return is equal to zero. Results for calculated production costs are shown in Fig. 8.

Several sensitivity analyses were performed as well. Sugarcane and enzyme costs have significant impact on the IRR of the integrated process. Results for these two sensitivity analyses are shown in Fig. 9.

It can be observed that large (66%) changes in the enzyme cost leads to similar impacts on the IRR as relatively small (15%) changes on sugarcane costs. Therefore, research towards development of sugarcane varieties that lead to decreased sugarcane costs may eventually yield greater economic gains than decreases in enzyme costs.

Conclusions

In this work, simulations of the integrated bioethanol production process from sugarcane, bagasse and trash were carried out using the SuperPro Designer process simulator. Selected pre-treatment methods (steam explosion, hydrogen peroxide and organosolv) followed, or not, by an alkaline delignification step were evaluated, along with the subsequent enzymatic hydrolysis step, considering

different solids loading on hydrolysis (5 or 15%) and hydrolysis length (24, 48 or 72 h). The amount of lignocellulosic material available for hydrolysis was determined for each configuration, considering that the thermal requirements of the integrated plant are supplied by using part of the lignocellulosic material as fuel in boilers. An economic risk analysis was carried out, allowing evaluation of the internal rate of return of each scenario. Similar results for overall ethanol production for the integrated first and second generation processes with both hydrogen peroxide and steam explosion pretreatments were obtained for the same process conditions (solids loading and hydrolysis time). Performing hydrolysis for long periods (72 h) requires extremely large hydrolysis reactors and provides only small increments on yield; thus, the best conditions for 2G production integrated with the conventional 1G process seems to be those that consider around 24–48 h of hydrolysis and increased solids loading on the hydrolysis reactor. The amount of catalyst used in the hydrogen peroxide pretreatment and its price must be reduced in order for the process to become feasible. The 2G production process must be improved (e.g. decreasing investment, improving yields, developing pentose fermentation to ethanol) in order to improve competitiveness of 2G integrated with 1G production process, reaching higher forecasted IRR values.

Acknowledgments The authors would like to thank Dedini Indústrias de Base S/A for supplying investment data.

References

- Balat M, Balat H, Öz C (2008) Progress in bioethanol processing. *Prog Energy Combust Sci* 34:551–573
- Brasil (2010) Ministry of Development, Industry and Foreign Trade. Available from <http://www.mdic.gov.br>. Accessed on March 20, 2010
- Carrasco C, Baudel HM, Sendelius J, Modig T, Roslander C, Galbe M, Hahn-Hägerdal B, Zacchi G, Lidén G (2010) SO₂-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. *Enzyme Microb Technol* 46:64–73
- CEPEA—Center for Advanced Studies on Applied Economics (2010) Available from <http://www.cepea.usp.br>. Accessed February 20, 2010
- Chen JCP, Chou CC (1993) Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists. Wiley, London
- Demirbaş A (2001) Relationships between lignin contents and heating values of Biomass. *Energy Convers Manag* 42:183–188
- Dias MOS, Ensinas AV, Nebra SA, Maciel Filho R, Rossell CEV, Maciel MRW (2009) Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: integration to conventional bioethanol production process. *Chem Eng Res Des* 87:1206–1216
- Dias MOS, Ensinas AV, Modesto M, Nebra SA, Maciel Filho R, Rossell CEV (2009) Energy efficiency in anhydrous bioethanol production from sugarcane. Part 1: Process simulation and thermal integration. *Proc ECOS 2009*:425–436
- Dias MOS, Maciel Filho R, Rossell CEV (2007) Efficient cooling of fermentation vats in ethanol production—Part 1. *Sugar J* 70:11–17
- Dodić S, Popov S, Dodić J, Ranković J, Zavargo Z, Mučibabić RJ (2009) Bioethanol production from thick juice as intermediate of sugar beet processing. *Biomass Bioenergy* 33:822–827
- Ensinas AV, Nebra SA, Lozano MA, Serra LM (2007) Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Convers Manag* 48:2978–2987
- Franceschin G, Zamboni A, Bezzo F, Bertucco A (2008) Ethanol from corn: a technical and economical assessment based on different scenarios. *Chem Eng Res Des* 86:488–498
- Garcia DR (2009) Determination of kinetics data of the pretreatment of sugarcane bagasse with alkaline hydrogen peroxide and subsequent enzymatic hydrolysis. MSc Dissertation. School of Chemical Engineering, University of Campinas (in Portuguese). Available from <http://cutter.unicamp.br/document/?code=000442925>. Accessed March 29, 2010
- Goldemberg J (2007) Ethanol for a sustainable energy future. *Science* 315:808–810
- Hassuani SJ, Leal MRLV, Macedo IC (eds) (2005) Biomass power generation—sugarcane bagasse and trash. CTC and PNUD, Piracicaba
- Hoch PM, Espinosa J (2008) Conceptual design and simulation tools applied to the evolutionary optimization of a bioethanol purification plant. *Ind Eng Chem Res* 47:7381–7389
- Intelligen, Inc. (2009) SuperPro Designer, v. 7.5
- JBEI (2010) Corn Stover to Ethanol Model. Available from <http://www.econ.jbei.org>. Accessed March 29, 2010
- Kuo C-H, Lee C-K (2009) Enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse by N-methylmorpholine-N-oxide pretreatment. *Bioresour Technol* 100:866–871
- Larson ED, Williams RH, Leal MRLV (2001) A review of biomass integrated-gasifier/gas turbine combined cycle technology and its application in sugarcane industries, with an analysis for Cuba. *Energy Sustain Dev* 5(1):54–76
- Maas RHW, Bakker RR, Boersma AR, Bisschops I, Pels JR, de Jong E, Weusthuis RA, Reith H (2008) Pilot-scale conversion of lime-treated wheat straw into bioethanol: quality assessment of bioethanol and valorization of side streams by anaerobic digestion and combustion. *Biotechnol Biofuels* 1:14. doi:10.1186/1754-6834-1-14
- Macedo IC, Seabra JEA, Silva JEAR (2008) Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass Bioenergy* 32(7):582–595
- Martín C, González Y, Fernández T, Thomsen AB (2006) Investigation of cellulose convertibility and ethanolic fermentation of sugarcane bagasse pretreated by wet oxidation and steam explosion. *J Chem Technol Biotechnol* 81:1669–1677
- Mesa L, González E, Ruiz E, Romero I, Cara C, Felissia F, Castro E (2010) Preliminary evaluation of organosolv pre-treatment of sugar cane bagasse for glucose production: application of 2³ experimental design. *Appl Energy* 87:109–114
- Novozymes (2009) Enabling cost efficient enzymatic hydrolysis for biomass-to-ethanol conversion. In: 7th Global clean technology conference, New York. Available from <http://www.novozymes.com/en/MainStructure/Investor/Events+and+presentations/Presentations>. Accessed March 29, 2010
- Pandey A, Soccol CR, Nigam P, Soccol VT (2000) Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: Sugarcane Bagasse. *Bioresour Technol* 74:69–80
- Pfeffer M, Wukovits W, Beckmann G, Friedl A (2007) Analysis and decrease of the energy demand of bioethanol-production by process integration. *Appl Therm Eng* 27:2657–2664
- Rabelo SC, Maciel Filho R, Costa AC (2008) A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production. *Appl Biochem Biotechnol* 148:45–58
- Rabelo SC, Garzón Fuentes LL, Garcia DR, Maciel Filho R, Costa AC (2009) Influence of biomass concentration increase in the pretreatment stage of sugarcane bagasse in the enzymatic hydrolysis profile. XXV Congreso Colombiano de Ingeniería Química, Medellín
- Rao K, Chelikani S, Relue P, Varanasi S (2008) A novel technique that enables efficient conduct of simultaneous isomerization and fermentation (SIF) of xylose. *Appl Biochem Biotechnol* 146:101–117
- Rosgaard L, Pedersen S, Meyer AS (2007) Comparison of different pretreatment strategies for enzymatic hydrolysis of wheat and barley straw. *Appl Biochem Biotechnol* 143:284–296
- Saxena RC, Adhikari DK, Goyal HB (2009) Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 13:167–178
- Sánchez ÓJ, Cardona CA (2008) Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresour Technol* 99:5270–5295
- Seabra JEA, Tao L, Chum HL, Macedo IC (2010) A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass Bioenergy* 34:1065–1078
- Silverstein RA, Chen Y, Sharma-Shivappa RR, Boyette MD, Osborne J (2007) A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresour Technol* 98:3000–3011
- Soccol CR et al (2009) Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. *Bioresour Technol* 101:4820–4825
- Srinivasan S (2009) The food v. fuel debate: a nuanced view of incentive structures. *Renewable Energy* 34:950–954
- UDOP (Union of Biofuel Producers) (2010) Available from <http://www.udop.com.br/index.php?item=cana>. Accessed February 20, 2010
- Walter A, Ensinas AV (2010) Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy* 35:874–879

9.2 Avaliação de diferentes sistemas de cogeração no processo integrado

Nesta seção é apresentado um trabalho desenvolvido utilizando-se o simulador Aspen Plus, no qual diferentes configurações do sistema de cogeração foram avaliadas em um processo integrado de produção de etanol de 1ª e 2ª geração.

O trabalho intitulado *Evaluation of different cogeneration systems in first and second generation ethanol production from sugarcane* foi submetido para apresentação no 22nd *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, a ser realizado em Londres em 2012. Neste trabalho considerou-se uma destilaria autônoma otimizada, com recuperação de uma parte da palha e redução no consumo de vapor, integrada a um processo de produção de etanol de 2ª geração com a tecnologia “futura” de hidrólise descrita no Capítulo 3. Sistemas de cogeração para produção de vapor a 22, 42, 65 e 82 bar foram avaliados. Para os processos empregando caldeiras para produção de 22 bar, pequenos ganhos na produção de etanol são obtidos, mas com grandes perdas na produção de energia elétrica em comparação com caldeiras de 82 bar, similarmente aos resultados apresentados no Capítulo 5. Neste Capítulo buscou-se determinar as potenciais vantagens de cada configuração em termos técnico-econômicos. Parâmetros e dados de investimento do sistema de cogeração foram baseados em informações fornecidas pela indústria (DEDINI, 2009) e obtidas na literatura (MELLO, 2007). É apresentada aqui uma versão estendida do trabalho a ser apresentado no simpósio.

Maiores detalhes sobre a simulação e a estimativa de investimento apresentadas neste trabalho são apresentados no Apêndice A.

Evaluation of different cogeneration systems in first and second generation ethanol production from sugarcane *

Abstract

Sugarcane bagasse and trash may be used as feedstock for second generation ethanol production. Since sugarcane bagasse and trash are used as fuels in conventional bioethanol production for generation of steam and electricity in cogeneration systems, the amount of surplus lignocellulosic material used as feedstock for bioethanol production depends on the energy consumption of the production process. Residues of the pretreatment and hydrolysis operations (residual cellulose, lignin and eventually biogas from pentoses biodigestion, as a first approach to pentoses utilization) may be used as fuels and increase the amount of lignocellulosic material available as feedstock in hydrolysis. The configuration of the cogeneration system (boiler pressure, lignocellulosic material consumption and steam production, turbines efficiencies, among others) has a significant impact on consumption of fuel and electricity output; in the integrated first and second generation, it also has an important impact on overall ethanol production. In this work simulations of the integrated first and second generation ethanol production processes were carried out using Aspen Plus, comparing different configurations of the cogeneration systems in order to assess the most suitable ones for implementation of the second generation production process. Economic analysis was carried out as well, for comparison of different configurations. Results show that coproduction of second generation ethanol and electricity increases the internal rate of return of the enterprise, even for small electricity surpluses.

*Co-autores deste trabalho: T.L. Junqueira, O. Cavalett, C.D.F. Jesus, P.E. Mantelatto, C.E.V. Rossell, R. Maciel Filho e A. Bonomi

1 Introduction

Climate change and concern about the future of oil prices and reserves have motivated the search for renewable fuels, such as bioethanol (Luo et al., 2009), which is foreseen as the biofuel with the largest potential to replace fossil fuels. Second generation ethanol (derived from lignocellulosic materials) presents advantages over conventional first generation, such as no competition with food production and abundance and low price of feedstock (Čuček et al., 2011). Thus, increasing ethanol production using lignocellulosic feedstock is of fundamental importance for the development of a sustainable energy future (Nigam and Singh, 2011).

First generation ethanol from sugarcane has been produced on large scale for more than thirty years in Brazil (Soccol et al., 2010). The integration of second generation ethanol production process from lignocellulose with first generation ethanol production from sugarcane may improve its feasibility. In comparison with a stand-alone second generation unit, the integrated process will require a lower investment, since some operations (e.g. concentration, fermentation, distillation, storage and cogeneration) may be shared between both plants (Dias et al., 2009). In addition, fermentation inhibitors generated during pretreatment will have minor effects on yields since the hydrolyzed liquor will be fermented mixed with sugarcane juice (Dias et al., 2012).

Since sugarcane bagasse and trash are used as fuels in conventional bioethanol production for generation of steam and electricity in cogeneration systems (Ensinas et al., 2007), the amount of surplus lignocellulosic material used as feedstock for bioethanol production depends on the energy consumption of the production process. Residues of the pretreatment and hydrolysis operations (residual cellulose, lignin and eventually biogas from pentoses biodigestion, as a first approach to pentoses utilization) may be used as fuels and increase the amount of lignocellulosic material available as feedstock in hydrolysis. The configuration of the cogeneration system (boiler pressure, lignocellulosic material consumption and steam production, turbines efficiencies, among others) has a significant impact on consumption of fuel and electricity output; in the integrated first and second generation, it also has an important impact on overall ethanol production.

In this study simulations of the integrated first and second generation ethanol production processes were carried out using Aspen Plus, comparing different configurations of the cogeneration systems in order to assess the most suitable ones for implementation of the second generation production process. Economic analysis was carried out as well, for comparison of different configurations.

2 Process description

An integrated first and second generation ethanol production process from sugarcane was evaluated in this study; the main steps of the process are illustrated in Figure 1. Further details about the ethanol production processes may be found in a previous work (Dias et al., 2012).

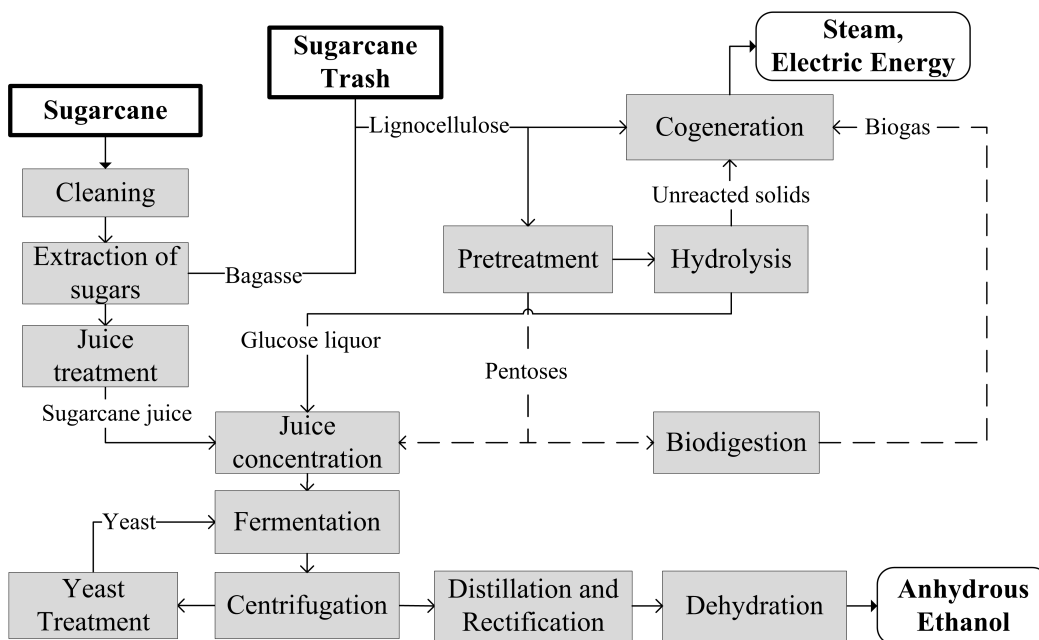


Figure 1: Block flow diagram of the integrated first and second generation ethanol production process from sugarcane (dashed lines represent alternatives for pentoses use).

In the integrated process, surplus bagasse and trash are used as feedstock for second generation, as shown in Figure 1. The pentoses released in the lignocellulosic material pretreatment may be used in different ways, since there is not yet a commercial technology for pentoses conversion to ethanol. In this work, pentoses biodigestion and fermentation to ethanol were compared. The main parameters for these operations and for the main operations of the whole process are shown in Table 1.

Table 1: Parameters adopted in the simulation of the integrated first and second generation ethanol production from sugarcane.

Parameter	Value
Sugarcane processed	500 TC/h ^a
Days of operation	167 days/year
Sugarcane total reducing sugars content	15.3%
Sugarcane fibers content	13%
Sugarcane trash produced in the field (dry basis)	140 kg/TC
Fraction of sugarcane trash transported to the industry	50%
Sugarcane bagasse/trash cellulose content (dry basis)	43.38%
Sugarcane bagasse/trash hemicellulose content (dry basis)	25.63%
Sugarcane bagasse/trash lignin content (dry basis)	23.24%
Sugarcane bagasse moisture	50%
Sugarcane trash moisture	15%
Efficiency of juice extraction in the mills	96%
Fermentation efficiency	90%
Anhydrous ethanol (AE) purity	99.6 wt%
Fraction of bagasse for start-ups of the plant	5%
Steam pressure – process	2.5 bar
Steam pressure – molecular sieves	6 bar
Steam demand – molecular sieves	0.6 kg/L AE
Pretreatment - hemicellulose conversion	70%
Pretreatment - cellulose conversion	2%
Pretreatment - temperature	190°C
Pretreatment - reaction time	15 min
Alkaline delignification - lignin solubilization	90%
Alkaline delignification - temperature	100°C
Alkaline delignification - reaction time/solids loading	1 h/10%
Alkaline delignification - NaOH content	1% (m/V)
Hydrolysis - cellulose/hemicellulose conversion	70% / 70%
Hydrolysis - solids loading/reaction time	15% / 48 h
Pentoses biodigestion - COD removal	70%
Pentoses fermentation to ethanol conversion	80%
Filters - efficiency of solids recovery	99.5%
Filters - soluble solids losses	10%
Electricity consumption (second generation)	24 kWh/t LM ^b

^aTC: Tons of sugarcane

^bLM: Lignocellulosic material

Different configuration of the cogeneration systems were evaluated; parameters for boilers were obtained in the industry (Mantelatto, 2010), and represent those commercially

available today. In most of the industrial plants, however, low efficiency cogeneration systems are employed, since their lifetime expands over 25 years and only after 1999 the mills decided to invest more on electricity generation (Seabra, 2008).

The main parameters of the cogeneration systems are shown in Table 2.

Table 2: Parameters of the cogeneration systems evaluated.

Parameter	Boiler pressure			
	22	42	65	82
Steam pressure (bar)	22	42	65	82
Steam temperature (°C)	300	400	485	520
Steam production (kg steam/kg bagasse)	2.50	2.36	2.23	2.18
Boiler efficiency - LHV basis (%)	85.8	87.0	87.2	87.3
Gases outlet temperature (°C)	180	160	160	160
Electricity demand - direct drivers (kWh/TC)	12	12	-	-
Electricity demand - direct drivers (kWh/TC)	16	16	-	-
Electricity demand - electric drivers (kWh/TC)	30	30	30	30
Steam turbines efficiency (Mello, 2007)(%)	78	78	85	85
Mechanical drives efficiency (%)	55	55	-	-

3 Methodology

3.1 Simulation

The different configurations were evaluated through simulation using Aspen Plus. A simplified scheme of the simulation is shown in Figure 2. Details about the simulation may be found in a previous work (Dias et al., 2012).

Due to the various interactions among each simulation block, convergence of the simulation is not easily achieved; iterative calculations are carried out until the energy (steam) produced in the cogeneration system is equal to the energy demand of the process (both first and second generation), which in turn provide fuels (unreacted solids) to be used in the cogeneration as well as receive feedstock (surplus bagasse and trash) for the production process.

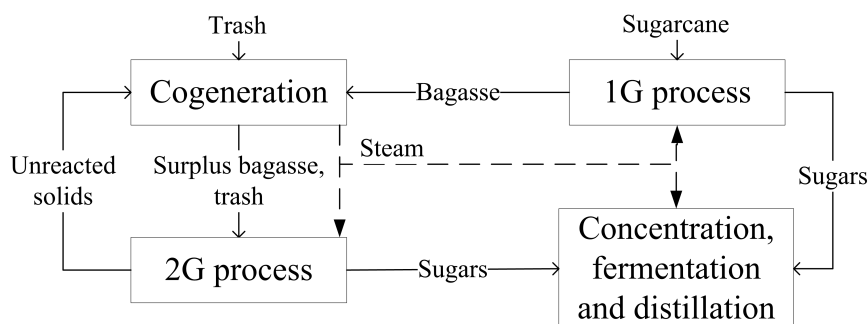


Figure 2: Simplified scheme of the simulation developed to represent the integrated first and second generation ethanol production from sugarcane.

Simulations were developed to represent the integrated first and second generation process with cogeneration systems for the production of 22, 42, 65 and 82 bar steam. For 22 and 42 bar boilers, both direct and electric drivers for mills and other equipment were analyzed; for 65 and 82 bar boilers, only electric drivers were evaluated. Pentoses biodigestion, producing biogas to be used as fuel in the cogeneration system, and fermentation to ethanol were evaluated.

Besides bagasse, other fuels are used in the cogeneration systems in the integrated first and second generation ethanol production process (trash, residual cellulose and lignin, biogas from pentoses biodigestion); the same boiler efficiencies shown in Table 2 were assumed for these fuels.

3.2 Economic analysis

Economic analysis was carried out using a spreadsheet on which data representing the Brazilian scenario were inserted. The main parameters adopted in the economic analysis are shown in Table 3.

Investment was estimated based on data provided by Dedini: a standard autonomous distillery processing two million tons of sugarcane per year, using azeotropic distillation and cogeneration for the production of 22 bar steam requires an investment of R\$ 300 million (2009 value), distributed into each sector of the plant according with the fractions displayed in Table 4; 2009 values were updated for 2010 according with inflation for the period (5.9%).

Table 3: Data used in the economic analysis (values for 2010).

Parameter	Value
Project lifetime	25 years
Salvage value of equipment	0
Construction and start-up	2 years
Depreciation (linear)	10 years
Tax rate (income and social contributions)	34.0%
Sugarcane price (R\$/TC) ^a	40.91
Sugarcane trash price (R\$/ton)	30.00
Electricity price (R\$/MWh)	149.33
Anhydrous ethanol price (R\$/L) ^b	1.05
Enzyme price (R\$/L cellulosic ethanol)	0.08

^a6 years moving average of sugarcane prices, from January 2001 to December 2010 (UDOP, 2009)

^b6 years moving average of anhydrous ethanol price paid to the producer, from January 2001 to December 2010 (CEPEA, 2009)

Table 4: Investment data for the traditional 1st generation autonomous distillery (Dedini, 2009).

Investment by sector	Share (%)
Sugarcane reception and juice extraction	15
Juice treatment, fermentation and distillation	17
Cogeneration system	30
Buildings, laboratories, water treatment	5
Control and automation, insulation	7
Packaging and transportation	3
Set up	20
Engineering, services	3

According to Dedini (2009), an increase of 40% in the investment of the section including distillation must be considered when dehydration is done employing adsorption on molecular sieves. In addition, increases of 40% and 30% in the investment of the cogeneration system must be assumed when boilers for the production of 82 and 65 bar steam, respectively, are used. An increase of 20% in the cogeneration sector was assumed for 42 bar boilers. No changes on investment were assumed when electric drivers were employed, and a 10% increase on the distillation sector was assumed to account for the heat exchanger network responsible for the reduction of 20% in process steam consumption. Additionally to the values previously shown, an investment of R\$ 20 million for transmission lines was included - this value represents an estimate for the investment in transmission lines of 40 km,

which is the average distance between mills and distribution stations in the Center-South region in Brazil.

For the second generation plant, investment data was based on CGEE (2009), which provided an estimate for the investment in a second generation ethanol production plant annexed to a first generation autonomous distillery, considering two technological levels. Details about the investment in the second generation plant are provided in a previous work (Dias et al., 2011). In this study, the most advanced technology was assumed, for which an investment of R\$ 133 million is required for processing 462 thousand tons of lignocellulosic material (2009 value). Changes in processing capacity were correlated to costs considering a coefficient of 0.6 (Tao and Aden, 2009).

Economic analysis was based on estimation of the internal rate of return (IRR) and production costs. Ethanol and electricity production costs were evaluated as the prices which lead to an IRR equal to zero, decreasing the actual prices shown in Table 3 simultaneously at the same rate.

4 Results and Discussions

Results for the first generation plant with maximization of electricity production (82 bar boilers, condensing steam turbines - all the lignocelulosic material available is burnt) are shown in Table 5.

Table 5: Results for the autonomous distillery (1st generation ethanol only) with maximization of surplus electricity.

Parameter	Value
Anhydrous ethanol production	82.3 L/TC
Surplus electricity	199 kWh/TC
Investment	R\$ 462 million
IRR	15.9%
Ethanol production cost	R\$ 0.63/L

This was the configuration used as basis for the comparison of the different configurations of the integrated first and second generation ethanol production.

4.1 Use of electric or direct drivers

Firstly, the use of direct (steam) and electric drivers was compared for the integrated process with 22 and 42 bar boilers and pentoses biodigestion. Results are shown in Table

6.

Table 6: Results for the integrated first and second generation ethanol production with pentoses biodigestion and 22 and 42 bar boilers, direct and electric drivers.

Parameter	Configuration			
	22 direct	22 electric	42 direct	42 electric
Anhydrous ethanol (L/TC)	109.2	109.0	108.6	108.1
Surplus electricity (kWh/TC)	20.3	25.2	45.3	50.8
Steam consumption (kg/TC)	707	708	672	680
Hydrolyzed LM (dry kg/TC)	148	147	144	142
Second generation ethanol (L/t dry LM)	181	181	181	181
Investment (R\$ million)	582	581	598	597
IRR (% per year)	12.8	12.9	13.1	13.2
Ethanol production cost (R\$/L)	0.67	0.66	0.66	0.65

Electric drives are more efficient than direct drives; thus, even though the electric drivers increase electricity demand, since steam is used more efficiently more surplus electricity is produced when compared with the systems employing direct drivers for mills and other equipment. This leads to small gains on the IRR for the systems employing electric drivers.

22 bar boilers consume less bagasse to produce steam, as shown in Table 2; thus, small increases on the amount of lignocellulosic material available for hydrolysis are obtained, when compared with 42 bar boilers. In addition, the investment for the cogeneration system with 22 bar boilers is lower than that of the system with 42 bar. Nevertheless, the increase on ethanol production and lower investment do not compensate for the losses in electricity production, and the IRR of the processes employing 22 bar boilers is lower than the IRR of the ones employing 42 bar boilers.

The IRR of the configurations presented in Table 6 is lower than the IRR of the optimized first generation autonomous distillery, even though ethanol production in the integrated process is up to 33% higher than that of the first generation plant.

Since ethanol production costs were calculated as the prices that provide an IRR equal to zero, as described in section 3.2, ethanol production costs also decrease for electric drivers and for 42 bar boilers, in comparison with direct drivers and 22 bar boilers, respectively. Because of their advantages, only electric drivers were considered in the remaining configurations.

4.2 High pressure boilers

65 bar boilers represent the current trend in Brazilian sugarcane mills (Seabra et al., 2010). Nevertheless, higher pressure boilers, such as those for production of 82 bar steam, are available in the industry. Thus, 65 and 82 bar boilers were evaluated in the integrated process with pentoses biodigestion as well. Results are shown in Table 7.

Table 7: Results for the integrated first and second generation ethanol production with pentoses biodigestion and 65 and 82 bar boilers.

Parameter	Boiler pressure	
	65 bar	82 bar
Anhydrous ethanol production (L/TC)	106.7	105.8
Surplus electricity (kWh/TC)	79.0	89.5
Steam consumption (kg/TC)	658	651
Hydrolyzed LM (dry kg/TC)	134	129
Second generation ethanol production (L/t dry LM)	181	181
Investment (R\$ million)	600	606
IRR (% per year)	13.7	13.7
Ethanol production cost (R\$/L)	0.64	0.63

Comparing the results shown in Table 7 with those shown in Table 5, ethanol production in the integrated process is lower for higher pressure boilers, but surplus electricity is much larger - at the expense of a higher investment. Nevertheless, IRR of the processes with high pressure boilers is higher than those with low pressure boilers, but still lower than that of the first generation ethanol production plant (shown in Table 5).

4.3 Pentoses fermentation

In all the results previously presented, the pentose liquor obtained after lignocellulosic material pretreatment is biodigested, producing biogas for burning in the cogeneration system. In order to verify the impact of increased ethanol production, pentoses fermentation into ethanol was evaluated as well, for the different cogeneration systems. In this case, no pentoses biodigestion takes place, and a conversion of pentoses to ethanol of 80% was assumed.

Results for the integrated first and second generation ethanol production with pentoses fermentation are shown in Table 8. Electric drivers are used in the plant in all the configurations.

Table 8: Results for the integrated first and second generation ethanol production with 22, 42, 65 and 82 bar boilers and pentoses fermentation.

Parameter	Boiler pressure			
	22	42	65	82
Anhydrous ethanol (L/TC)	121.7	119.5	117.9	115.7
Surplus electricity (kWh/TC)	26.5	52.3	80.0	91.7
Steam consumption (kg/TC)	703	678	654	654
Hydrolyzed LM (dry kg/TC)	117	111	106	100
Second generation ethanol (L/t dry LM)	336	334	334	335
Investment (R\$ million)	533	549	553	559
IRR (% per year)	16.8	16.7	17.1	16.9
Ethanol production cost (R\$/L)	0.58	0.58	0.57	0.57

Thus, the use of low pressure (22 bar) boilers in the integrated first and second generation ethanol production process with pentoses fermentation allows an increase in ethanol production of almost 50%, when compared with the first generation process; an increase of 41% is obtained for high pressure (82 bar) boilers. When pentoses fermentation takes place, ethanol production increases significantly and the IRR of the configurations with pentoses fermentation are much higher than those with pentoses biodigestion - in this case, all the configurations present an IRR higher than that of the optimized first generation ethanol production as well.

The highest IRR is obtained for the process with boilers for the production of 65 bar steam - this configuration presents an electricity output of 80 kWh/TC and an increase on ethanol production of 43% (compared with the first generation plant). Even though the process with 82 bar boilers presents a higher electricity output (91 kWh/TC), higher investment and lower ethanol production lead to a lower IRR. The processes with low pressure boilers have a lower investment and higher ethanol production, but the low electricity output (26 and 52 kWh/TC for 22 and 42 bar boilers) balance those advantages and lead to lower IRR values. Nevertheless, the IRR obtained for all the configurations with pentoses fermentation are similar.

An additional configuration was evaluated, to assess the impact of electricity selling in the integrated process with pentoses fermentation - since the electricity output is much lower than that of the other configurations, a simulation of the process with 22 bar boiler was carried out considering that no surplus electricity is produced. Therefore, the investment is reduced, since no transmission lines are required. Its results are shown in Table

9.

Table 9: Results for the integrated first and second generation ethanol production and pentoses fermentation with 22 bar boilers with no electricity sale.

Parameter	22 bar
Anhydrous ethanol production (L/TC)	122.2
Surplus electricity (kWh/TC)	0
Steam consumption (kg/TC)	697
Hydrolyzed LM (dry kg/TC)	119
Second generation ethanol production (L/t dry LM)	335
Investment (R\$ million)	514
IRR (% per year)	16.6
Ethanol production cost (R\$/L)	0.60

Results in Table 9 show that sale of surplus electricity, even in relatively low amounts, leads to a small increase on the IRR - the revenues of electricity sale do not balance the decrease on investment, when no surplus electricity for sale is produced. Nevertheless, if there is no market for electricity sale in the region where the mill is installed, small gains may be obtained in ethanol production when employing efficient, low (22 bar) pressure boilers.

5 Conclusions

Different configurations of the integrated first and second generation ethanol production process were compared through simulation. Different cogeneration systems (boiler pressures and electricity production) were evaluated, as well as different destinations for the pentoses obtained after pretreatment of the lignocellulosic material (biodigestion or fermentation to ethanol). Economic analyses based on estimates provided by the industry and by specialists showed that coupling second generation and electricity production in the integrated process improves its profitability, even when electricity is produced in relatively low amounts, as is the case with 22 bar boilers. In addition, fermentation of the pentoses allow an increase on ethanol production over first generation between 40 and 50%, when compared with the gains of around 30% obtained when pentoses are biodigested. In addition, high pressure boilers consume more bagasse than low pressure boilers, thus ethanol output for high pressure boilers is smaller. Nevertheless, revenues obtained with sale of electricity in the processes employing cogeneration systems with high pressure boilers may outweigh the losses in ethanol production and the increased investment of these systems.

References

- CEPEA, 2009. Ethanol prices. Tech. rep., Center for Advanced Studies on Applied Economics.
URL <http://www.cepea.usp.br/etanol>
- CGEE, 2009. Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil. CGEE, Brasília.
- Čuček, L., Martín, M., Grossmann, I., Kravanja, Z., 2011. Energy, water and process technologies integration for the simultaneous production of ethanol and food from the entire corn plant. *Computers and Chemical Engineering* 35, 1547–1557.
- Dedini, 2009. Investment data for sugarcane mills, private communication.
- Dias, M., Cunha, M., Jesus, C., Rocha, G., Pradella, J., Rossell, C., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2011. Second generation ethanol in brazil: can it compete with electricity production? *Bioresource Technology* 102, 8964–8971.
- Dias, M., Ensinas, A., Nebra, S., Filho, R. M., Rossell, C., Maciel, M., 2009. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 1206–1216.
- Dias, M., Junqueira, T., Cavalett, O., Cunha, M., Jesus, C., Rossell, C., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2012. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. *Bioresource Technology* 103, 152–161.
- Ensinas, A., Nebra, S., Lozano, M., Serra, L., 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conservation and Management* 48, 2978–2987.
- Luo, L., van der Voet, E., Huppés, G., 2009. An energy analysis of ethanol from cellulosic feedstock - corn stover. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2003–2011.
- Mantelatto, P., 2010. Sugarcane processing data, private communication.
- Mello, J., 2007. Geração de eletricidade a partir de biomassa e biogás. Tech. rep., Andrade & Canellas, São Paulo.
URL <http://www.saneamento.sp.gov.br/noticias/set-07/TR8Relatório-Minuta.pdf>

- Nigam, P., Singh, A., 2011. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 52–68.
- Seabra, J., 2008. Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil. Ph.D. thesis, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Seabra, J., Tao, L., Chum, H., Macedo, I., 2010. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass and Bioenergy* 34, 1065–1078.
- Socol, C., Vandenberghe, L., Medeiros, A., Karp, S., Buckeridge, M., Ramos, L., Pitarelo, A., Ferreira-Leitão, V., Gottschalk, L., Ferrara, M., Bon, E., Moraes, L., Araújo, A., Torres, F., 2010. Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology* 101, 4820–4825.
- Tao, L., Aden, A., 2009. The economics of current and future biofuels. In *Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* 45, 199–217.
- UDOP, 2009. Sugarcane prices. Tech. rep., Union of Biofuel Producers.
URL <http://www.udop.com.br/index.php?item=cana>

Capítulo 10

Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Estudos relacionados à inserção da produção de etanol de 2ª geração no Brasil são essenciais para a viabilização desta tecnologia e a manutenção do País na posição de grande produtor de etanol no mundo. A produção de cana-de-açúcar em larga escala oferece vantagens para a inserção da produção de etanol de 2ª geração no Brasil em relação a outros países, tais como: produção de material lignocelulósico na própria planta onde etanol de 1ª geração é produzido (bagaço), ou próximo a ela (palha); a possibilidade de compartilhar parte da infraestrutura disponível para produção simultânea de etanol de 1ª e 2ª geração, como evaporadores, reatores de fermentação, colunas de destilação e desidratação, sistema de cogeração; a possibilidade de fermentar o licor hidrolisado em mistura com o caldo; etc. Neste sentido, foram desenvolvidas simulações computacionais visando a determinação das melhores condições para inserção de processos de produção de etanol de 2ª geração no Brasil a partir das frações lignocelulósicas da cana-de-açúcar (bagaço e palha).

As principais conclusões apresentadas ao longo deste trabalho são resumidas no item 10.1.

10.1 Conclusões

O uso integral da cana-de-açúcar, considerando recuperação e transporte de parte da palha produzida no campo até a usina, apresenta vantagens tanto no caso onde se maximiza a produção de eletricidade quanto de etanol de 2ª geração. Mesmo considerando-se as incertezas no transporte da palha na forma de aumento no seu custo, os ganhos que podem ser obtidos, tanto na produção, quanto na rentabilidade do processo, são significativos.

Quando se considera a integração de uma unidade de produção de etanol de 2ª geração em uma destilaria autônoma, só ocorrem aumentos significativos na produção de etanol quando são considerados a recuperação de parte (50% foi o valor avaliado neste trabalho) da palha e melhorias no processo, com redução no consumo de vapor.

A inserção de melhorias (destilação duplo efeito, recuperação de parte da palha, desidratação com peneiras moleculares, concentração do caldo em evaporadores múltiplo efeito, uso de caldeiras eficientes) no processo de produção de etanol de 1ª geração em destilarias autônomas permite redução significativa no consumo de vapor do processo em comparação com um processo padrão (de 520 para 320 kg de vapor por tonelada de cana, dentro das condições estudadas).

Como o processo de fermentação é responsável pela maior parte das perdas na produção de etanol, foram estudadas duas configurações alternativas ao processo de fermentação convencional empregado na indústria. Verificou-se que o processo de fermentação extrativa a vácuo tem potencial para reduzir significativamente o volume de vinhaça produzido na destilaria e aumentar o rendimento da produção de etanol, porém consumindo mais eletricidade, mas as vantagens deste processo em relação ao processo de fermentação convencional só são expressivas quando é considerada a concentração da vinhaça no processo convencional. A outra alternativa avaliada foi a fermentação a baixa temperatura usando resfriamento com água gelada produzida por absorção com brometo de lítio; neste caso, a vinhaça produzida na destilação não é capaz de fornecer todo o calor necessário para operar este sistema de resfriamento, o que aumentou o consumo de vapor do processo, apesar de

serem obtidos altas concentrações e elevados rendimentos na produção de etanol. No entanto, integração térmica pode vir a reduzir o consumo de vapor e aumentar as vantagens deste processo. Sendo assim, os processos alternativos de fermentação podem reduzir o consumo de vapor do processo e a produção de vinhaça, e estudo mais detalhados devem ser conduzidos para otimizar o processo completo.

Comparando-se a maximização da produção de eletricidade em uma destilaria autônoma ao processo integrado de produção de etanol de 1ª e 2ª geração, a rentabilidade do processo de produção de etanol de 2ª geração só é maior que a da planta com maximização da produção de eletricidade quando são utilizadas tecnologias avançadas de hidrólise e fermentação das pentoses.

Como vários países têm considerado a produção de etanol de 2ª geração em plantas independentes, isto é, não anexas a destilarias convencionais para produção de etanol de 1ª geração, foi feita a comparação entre o processo integrado e o processo independente. Verificou-se que o processo integrado com a produção de etanol de 1ª geração permite uma redução significativa no investimento em equipamentos, já que as unidades de concentração, fermentação, destilação, desidratação e cogeração são compartilhadas entre os dois processos, o que leva a ganhos expressivos na rentabilidade do processo integrado.

A realização de uma etapa de deslignificação alcalina após o pré-tratamento, com um ganho hipotético de 10% na conversão da celulose na etapa de hidrólise, em comparação ao bagaço pré-tratado sem deslignificação, não leva a ganhos significativos na produção de etanol no processo integrado (etanol de 1ª e 2ª geração) devido ao elevado consumo de energia desta etapa do processo. No entanto, a remoção da maior parte da lignina leva a uma redução no tamanho do reator na etapa posterior de hidrólise enzimática.

Verificou-se também que elevadas conversões de material lignocelulósico a etanol, frequentemente utilizadas para quantificar o desempenho de processos de pré-tratamento e hidrólise, não necessariamente levam à maior produção de etanol no processo integrado de 1ª e 2ª geração. Nestes casos, como aqueles que empregam baixo teor de sólidos nos

reatores de hidrólise, o consumo de energia necessário para concentrar o licor hidrolisado é muito elevado, sendo necessário consumir grandes quantidades de material lignocelulósico como combustível, diminuindo a quantidade de material disponível para uso como matéria prima na 2ª geração.

Dentre os aspectos específicos estudados no processo de produção de etanol de 2ª geração, verificou-se que a capacidade instalada necessária para reatores de hidrólise com 72h de tempo de residência e baixo teor de sólidos é enorme, com pequenos ganhos na produção de etanol no processo integrado se comparado a menores tempos de reação (etanol de 1ª e 2ª geração). Quando foram comparados os processos de pré-tratamento por explosão a vapor e com peróxido de hidrogênio, verificou-se que a quantidade de catalisador necessária no processo oxidativo inviabilizaria o processo, sendo necessários maiores estudos para reduzir seu consumo.

Caldeiras novas para produção de vapor a 22 bar apresentam menor consumo específico de bagaço do que caldeiras para produção de vapor de alta pressão (82 ou 90 bar), porém a quantidade de eletricidade que pode ser produzida expandindo-se vapor a 22 bar em turbinas de contra-pressão é muito menor do que aquela produzida para 90 bar. Assim, verificam-se pequenos ganhos na produção de etanol no processo integrado de 1ª e 2ª geração quando são empregadas caldeiras de 22 bar, mas as perdas na produção de eletricidade em relação a caldeiras de 90 bar são significativas. Análise econômica mostrou que os ganhos na produção de etanol para o processo integrado com caldeiras de 22 bar não compensam as perdas na rentabilidade obtida nos processos com produção de grandes excedentes de energia elétrica, e mesmo no caso de caldeiras de 22 bar é interessante vender o pequeno excedente de eletricidade obtido. No entanto, se existe mercado para venda de energia elétrica, caldeiras para produção de vapor a alta pressão (65 e 82 bar) oferecem maior rentabilidade ao processo integrado de 1ª e 2ª geração.

10.2 Sugestões de trabalhos futuros

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho verificaram-se algumas oportunidades para aprimoramento e detalhamento das simulações desenvolvidas; algumas destas sugestões de trabalhos futuros são listadas a seguir.

Considerando-se a simulação do processo convencional de produção de etanol de 1ª geração, é necessário validar a simulação para que ela represente adequadamente a realidade de uma destilaria. Esta validação deve ser feita utilizando-se como base dados reais de uma planta operando em escala industrial, que devem ser inseridos na simulação após a adequação do fluxograma de processo. Além disso, é importante também validar as melhorias estudadas neste trabalho; a maioria delas não são encontradas em plantas industriais, mas algumas já vêm sendo estudadas em plantas piloto e unidades de demonstração. Nestes casos, estes dados devem ser coletados e inseridos na simulação.

Outro ponto importante que merece estudo é o levantamento detalhado do investimento em equipamentos no processo de produção de etanol de primeira geração. Neste estudo foram utilizados dados globais disponibilizados pela indústria, mas notou-se que informações mais detalhadas são necessárias para fazer estimativas mais confiáveis, já que o impacto do investimento na análise econômica é significativo.

Estudos mais detalhados relacionados à integração de processos de produção de etanol de 2ª geração no Brasil são necessários principalmente no que se refere aos processos de pré-tratamento e hidrólise enzimática, já que neste trabalho foram utilizados essencialmente dados hipotéticos que, apesar de condizentes com o que é obtido em escala laboratorial, não foram obtidos experimentalmente. Sendo assim, dados reais obtidos em laboratório para processos de pré-tratamento do bagaço e palha, seguido de hidrólise enzimática realizada nas condições esperadas para viabilização de um processo comercial (com teor de sólidos relativamente elevado) devem ser inseridos na simulação do processo convencional para se quantificar os ganhos na produção de etanol. Além disso, o investimento em unidades de produção de etanol de 2ª geração deve ser levantado com base em estimativas do setor, de

forma mais detalhada para representar melhor a realidade.

No caso da realização de reações de hidrólise com elevado teor de sólidos, o consumo de energia na agitação do reator é uma variável que pode apresentar impactos significativos na quantidade de energia elétrica disponível para venda e que não foi considerada neste trabalho (foi considerado um valor fixo dependente da quantidade de material lignocelulósico processado na planta de etanol de 2ª geração). Assim, o levantamento desta variável é de grande importância para o aprimoramento das simulações.

A biodigestão do licor de pentoses e a queima do biogás e dos resíduos do processo de hidrólise (lignina e celulose não consumida) foram consideradas nesta tese; no entanto, a viabilidade destas operações deve ser confirmada experimentalmente. O uso destes materiais como combustível é essencial para aumentar a quantidade de material lignocelulósico (bagaço e palha) disponível para uso como matéria prima na 2ª geração.

Considerando-se os processos alternativos de fermentação alcoólica, é necessário realizar estudos detalhados sobre as opções apresentadas neste trabalho (fermentação extrativa a vácuo e fermentação a baixa temperatura) visando a diminuição do consumo de energia destes processos. No caso do processo de fermentação a baixa temperatura, a análise do processo completo com estudos de integração energética pode diminuir o consumo de energia e aumentar a viabilidade deste processo. Análise de diferentes processos de produção de água gelada também deve ser conduzida. Para a fermentação extrativa, um estudo mais detalhado de otimização do processo, considerando a pressão de operação do tanque flash, deve ser conduzido de modo a diminuir o consumo de eletricidade no sistema a vácuo.

Referências Bibliográficas

ACOSTA-ESQUIJAROSA, J. et al. Recovery of acetonitrile from aqueous waste by a combined process: solvent extraction and batch distillation. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 95–101, 2006.

ADEN, A.; FOUST, T. Technoeconomic analysis of the dilute sulfuric acid and enzymatic hydrolysis process for the conversion of corn stover to ethanol. *Cellulose*, v. 16, p. 535–545, 2009.

ADEN, A. et al. *Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover*. [S.l.], 2002. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge>>. Acesso em: jun. 2008.

ALZATE, C.A.C.; TORO, O. J. S. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. *Energy*, v. 31, p. 2447–2459, 2006.

ANDRIETTA, S. R. *Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua em escala industrial*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

ARNAO, J.H.S. *Caldeiras aquatubulares de bagaço - estudo do sistema de recuperação de energia*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ASPENTECH. *Aspen Plus*, v. 7.1. 2010.

ATALA, D.I.P. *Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 551–573, 2008.

BASSO, L.C. Fisiologia e ecologia microbiana. In: FAPESP. *Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol*. Lorena, 2006. Disponível em: <<http://www.apta.sp.gov.br/cana/>>. Acesso em: dez. 2007.

BIRKETT, H.S.; STEIN, J.M. Cane washing losses - part 1. *Sugar Journal*, v. 67, p. 17–21, 2008.

BIWER, A.; HEINZLE, E. Process modeling and simulation can guide process development: case study α -cyclodextrin. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 34, p. 642–650, 2004.

BNDES; CGEE. *Bioetanol de cana-de-açúcar - energia para o desenvolvimento sustentável*. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BON, E.P.S. Ethanol production via enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse and straw. In: INSTITUTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEDERAL RIO DE JANEIRO. *Food and Agricultural Organisation Symposium: The role of agricultural biotechnologies for production of bio-energy in developing countries*. [S.l.], 2007.

BOUSSARSAR, H.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 6537–6542, 2009.

- BREHMER, B.; BOOM, R.M.; SANDERS, J. Maximum fossil fuel feedstock replacement potential of petrochemicals via biorefineries. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p. 1103–1119, 2009.
- CAMARGO, C. A. *Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool: manual de recomendações*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, 1990.
- CARDONA, C.A.; QUINTERO, J.A.; PAZ, I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4754–4766, 2010.
- CARRASCO, C. et al. SO₂-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 46, p. 67–73, 2010.
- CEPEA. *Preços do etanol*. [S.l.], 2011. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/etanol>>. Acesso em: jun. 2011.
- CGEE. *Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil*. Brasília: CGEE, 2009.
- CHEN, J. *Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists*. 12th. ed. New York: J. Wiley, 1993.
- CHRISTEN, P.; MINER, M.; RENON, H. Ethanol extraction by supported liquid membrane during fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 36, p. 116–123, 1990.
- CHUNDAWAT, S.P. S. et al. Multi-scale visualization and characterization of lignocellulosic plant cell wall deconstruction during thermochemical pretreatment. *Energy & Environmental Science*, v. 4, p. 973–984, 2011.
- COPERSUCAR. *Processo de fabricação de açúcar: correções, inovações e futuras tendências*. Piracicaba, 1984.
- COPERSUCAR. *Apostila do curso de Engenharia açucareira: Processo de Fabricação de Açúcar, parte I*. Piracicaba, 1987.

- COPERSUCAR. *Curso Básico sobre Tratamento do Caldo*. Piracicaba, 1989.
- COPERSUCAR. *Academia do açúcar e do álcool - Cana-de-açúcar*. [S.l.], 2008. Disponível em: <http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/cana_acucar.asp>. Acesso em: mar. 2008.
- CORTEZ, L.A.B.; MAGALHÃES, P.G.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. *Revista Brasileira de Energia*, v. 2, p. 1–17, 1992.
- CTC. *Análise composicional do bagaço*. [S.l.], 2010. Disponível em: <http://www.ctcanavieira.com.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=371&Itemid=1326>. Acesso em: jun. 2010.
- CTC. *Projetos e Pesquisas - Fermentação Extrativa*. 2011. Disponível em: <<http://www.ctcanavieira.com.br>>. Acesso em: jul. 2011.
- ČUČEK, L. et al. Energy, water and process technologies integration for the simultaneous production of ethanol and food from the entire corn plant. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, p. 1547–1557, 2011.
- CYSEWSI, G.R.; WILKE, C.R. Process design and economic studies of alternative fermentation methods for the production of ethanol. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 20, p. 1421–1444, 1978.
- DALE, B. Fundamental insights to the AFEX process that catalyzes the rapid deconstruction of lignocellulose to fuels and chemicals. In: *1st Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference (BBEST)*. Campos do Jordão: [s.n.], 2011.
- DALE, B. et al. Biofuels done right: Land efficient animal feeds enable large environmental and energy benefits. *Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 8385–8389, 2010.
- DAUGULIS, A.J. et al. Continuous fermentation of high-strength glucose feeds to ethanol. *Biotechnology Letters*, v. 16, p. 637–642, 1994.

DEDINI. Dados sobre o investimento em usinas de cana-de-açúcar. Comunicação pessoal. 2009.

DIAS, M.O.S. *Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes de bagaço*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DIAS, M.O.S. et al. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p. 1206–1216, 2009.

DIAS, M.O.S.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C.E.V. Efficient cooling of fermentation vats in ethanol production - part 1. *Sugar Journal*, v. 70, p. 11–17, 2007.

DIAS, M.O.S. et al. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy*, v. 36, p. 3691–3703, 2011.

DOMALSKI, E.S.; JOBE, T.L.; MILNE, T.A. *Thermodynamic data for biomass conversion and waste incineration*. Golden, CO, 1986.

DUTTA, A. et al. An economic comparison of different fermentation configurations to convert corn stover to ethanol using *Z. mobilis* and *Saccharomyces*. *Biotechnology Progress*, v. 26, p. 64–72, 2010.

ELIA NETO, A. Água na indústria da cana-de-açúcar. In: FAPESP. *Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Aspectos Ambientais da Cadeia do Etanol da Cana-de-açúcar*. São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.apta.sp.gov.br/cana/>>. Acesso em: dez. 2009.

ELIA NETO, A. Uso e reuso de água na indústria canavieira. In: CTBE. *Workshop on the impact of new technologies on the sustainability of the sugarcane/bioethanol production cycle*. Campinas, 2009.

ENSINAS, A.V. *Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ENSINAS, A.V. et al. Reduction of irreversibility generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy*, v. 34, p. 680–688, 2009.

ENSINAS, A.V. et al. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conservation and Management*, v. 48, p. 2978–2987, 2007.

FINGUERUT, J. Processo fermentativo. In: FAPESP. *Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol*. Lorena, 2006. Disponível em: <<http://www.apta.sp.gov.br/cana/>>. Acesso em: dez. 2007.

FOUST, T.D. et al. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose*, v. 16, p. 547–565, 2009.

FUENTES, L.L. *Determinação de dados cinéticos da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar e da hidrólise enzimática no pré-tratamento com hidróxido de cálcio*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GARCIA, D.R. *Determinação de dados cinéticos do pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino e da hidrólise enzimática posterior*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GEORGIEVA, P.; MEIRELES, M. J.; AZEVEDO, S. F. Knowledge-based hybrid modeling of a batch crystallisation when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 3699–3713, 2003.

GÍRIO, F.M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4775–4800, 2010.

GLAZER, A.N.; NIKAIDO, H. *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

GONZALEZ, R. et al. Converting *Eucalyptus* biomass into ethanol: Financial and sensitivity analysis in a co-current dilute acid process. part ii. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 767–772, 2011.

GOUVEIA, E.R. et al. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 32, p. 1500–1503, 2009.

GOUVÊIA, V. L. R. *Modelagem dinâmica de bioprocessos por modelos híbridos*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

HAMELINCK, C.N.; van HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A.P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, p. 384–410, 2005.

HASSUANI, S.J.; LEAL, M.R.L.V.; MACEDO, I.C. (Ed.). *Biomass power generation - Sugar cane bagasse and trash*. Piracicaba: PNUD e CTC, 2005.

HEINIMÖ, J.; JUNGINGER, M. Production and trading of biomass for energy - an overview of the global status. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 1310–1320, 2009.

HIMMEL, M.E. et al. Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science*, v. 315, p. 804–807, 2007.

HUGOT, E. *Handbook of cane sugar engineering*. Amsterdam: Elsevier, 1986.

HUMBERD, D. et al. *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol - Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of*

Corn Stover. [S.l.], 2011. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge>>. Acesso em: mai. 2011.

IGLESIAS, J.M.C. *Simulação de sistemas térmicos para gerenciamento energético de usina sucroalcooleira*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

INTELLIGEN, INC. *SuperPro Designer, v. 7.5*. 2009.

ISHIDA, K.; SHIMIZU, K. Novel repeated batch operation for flash fermentation system: Experimental data and mathematical modelling. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 66, p. 340–346, 1996.

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; WOODLEY, J.M. Bioprocesses: Modeling needs for process evaluation and sustainability assessment. *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, p. 1009–1017, 2010.

JUNQUEIRA, T.L. et al. Simulation and optimization of the continuous vacuum extractive fermentation for bioethanol production and evaluation of the influence on distillation process. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 26, p. 827–832, 2009.

JUNQUEIRA, T. L. *Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

KAAR, W.E.; GUTIERREZ, C.V.; KINOSHITA, C.M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, p. 277–287, 1998.

KAZI, F.K. et al. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuels*, v. 82, p. S20–S28, 2010.

- KLEIN-MARCUSCHAMER, D. et al. Technoeconomic analysis of biofuels: A wiki-based platform for lignocellulosic biorefineries. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 1914–1921, 2010.
- KOTOUPAS, A.; RIGAS, F.; CHALARIS, M. Computer-aided process design, economic evaluation and environmental impact assessment for treatment of cheese whey wastewater. *Desalination*, v. 213, p. 238–252, 2007.
- KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1830–1844, 2010.
- LEAL, M.R.L.V. Techno-economic characterization of the ethanol production in brazil. Relatório Técnico. 2005.
- LEAL, M.R.L.V. Evolução tecnológica da produção de etanol: o passado. In: SBPC. *60ª Reunião Anual da SBPC*. Campinas, 2008.
- LEIBBRANDT, N.H.; KNOETZE, J.H.; GÖRGENS, J.F. Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: An energy balance perspective. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 2117–2126, 2011.
- LEITE, R.C.C. et al. Can brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol? *Energy*, v. 34, p. 655–661, 2009.
- LIMA, I.M.; MCALOON, A.; BOATENG, A.A. Activated carbon from broiler litter: Process description and cost of production. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 568–572, 2008.
- LUONG, J.H.T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, p. 280–285, 1985.
- LYND, L.R. et al. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 16, p. 577–583, 2005.
- MACEDO, I. C.; SEABRA, J.E.A.; SILVA, J. E. A. R. Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in brazil. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 582–595, 2008.

MACHADO, D.S. *Seleção de fungos capazes de hidrolisar bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado*. Dissertação (Mestrado) — Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2009.

MAIORELLA, B.L.; BLANCH, H.W.; WILKE, CR. Economic evaluation of alternative ethanol fermentation processes. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 26, p. 1003–1025, 1984.

MANTELATTO, P.E. Process for juice treatment in industrial large scale plant. In: FAPESP. *Workshop BIOEN FAPESP on Ethanol Production*. São Paulo, 2009.

MANTELATTO, P.E. Dados sobre o processamento da cana-de-açúcar. Comunicação pessoal. 2010.

MANTELATTO, P. E. *Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

MARABEZI, K. *Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

MARTÍN, C. et al. Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 98-100, p. 699–716, 2002.

MAUGERI, F.; ATALA, D.I.P. *Processo Fermentativo Extrativo a Vácuo para produção de etanol*. Brasil, 2006. Patente PI 0500321-0 A.

MEIRELLES, A.J.A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: FAPESP. *Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol*. Lorena, 2006. Disponível em: <<http://www.apta.sp.gov.br/cana/>>. Acesso em: dez. 2006.

MELLO, J.C. *Geração de eletricidade a partir de biomassa e biogás*. São Paulo, 2007. Disponível em: <[http://www.saneamento.sp.gov.br/noticias/set-07/TR8 Relatório - Minuta-.pdf](http://www.saneamento.sp.gov.br/noticias/set-07/TR8_Relatório_Minuta-.pdf)>. Acesso em: ago. 2011.

MESA, L. et al. Preliminary evaluation of organosolv pre-treatment of sugar cane bagasse for glucose production: Application of 2³ experimental design. *Applied Energy*, v. 87, p. 109–114, 2010.

MISAILIDIS, N. et al. Evaluating the feasibility of commercial arabinoxylan production in the context of a wheat biorefinery principally producing ethanol. part 2. process simulation and economic analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p. 1239–1250, 2009.

MODESTO, M.; ZEMP, R.J.; NEBRA, S.A. Ethanol production from sugarcane: comparison of juice cane extraction systems - mill and diffuser - through exergetic cost analysis. In: *Proceedings of ECOS 2006*. Crete, Greece: [s.n.], 2006. p. 739–747.

MONGE, A.; SCHUDMAK, C. Effects of not washing sugarcane at cora texas. In: AMERICAN SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS. Baton Rouge, 2002.

MORANDIN, M. et al. Synthesis and parameter optimization of a combined sugar and ethanol production process integrated with a CHP system. *Energy*, v. 36, p. 3675–3690, 2011.

NIGAM, P.S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, p. 52–68, 2011.

NREL. *NREL Biorefinery Analysis Process Models*. [S.l.], 2007. Disponível em: <http://www.nrel.gov/extranet/biorefinery/aspen_models/>. Acesso em: jul. 2010.

OJEDA, K.; SÁNCHEZ, E.; KAFAROV, V. Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass - application of exergy analysis. *Energy*, v. 36, p. 2119–2128, 2011.

OJEDA, K. et al. Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production - part 1. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 270–279, 2011.

OLIVÉRIO, J.L. et al. Alcoholic fermentation with temperature controlled by ecological absorption chiller - ecochill. v. 27, p. 637–642, 2010.

PALACIO, J.C.E. *Análise termoeconômica integrada das plantas de cogeração e etanol em uma destilaria autônoma*. Tese (Doutorado) — Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

PALACIOS BERECHÉ, R. *Avaliação de sistemas de refrigeração por absorção H₂O/LiBr e sua possibilidade de inserção no setor terciário utilizando gás natural*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

PALACIOS BERECHÉ, R. *Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

PATURAU, J.M. *By-products of the cane sugar industry: an introduction to their industrial utilization*. Amsterdam: Elsevier, 1989. 435 p.

PETERSEN, M.; LARSEN, J.; THOMEN, M.H. Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 834–840, 2009.

PICCOLO, C.; BEZZO, F. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 478–491, 2009.

PIPPO, W.A. et al. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: Current situation and environmental aspects. *Waste Biomass Valor*, v. 2, p. 1–16, 2011.

PIPPO, W.A. et al. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 2: Socio-economic aspects and techno-economic analysis. *Waste Biomass Valor*, v. 2, p. 257–266, 2011.

PIZAIA, W.; OLIVEIRA, D.T.; ROSSELL, C.E.V. Aquecimento por contato direto e resfriamento por flash aplicado ao tratamento de caldo para destilaria. *Revista STAB*, p. 124–126, julho-agosto 1986.

PÚGLIA, A.L. *Desempenho de leveduras selvagens com potencial de produção de enzimas amilolíticas em processo fermentativo*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.

RABELO, S.C. *Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RABELO, S.C. *Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RAMALINGHAM, A.; FINN, R.K. The vacuform process: A new approach to fermentation alcohol. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 19, p. 583–589, 1977.

RAMÍREZ, E.C. et al. Engineering process and cost model for a conventional corn wet milling facility. *Industrial crops and products*, v. 27, p. 91–97, 2008.

RAMÍREZ, E.C. et al. Enzymatic corn wet milling: engineering process and cost model. *Biotechnology for Biofuels*, v. 2, 2009. Disponível em: <<http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1/2>>. Acesso em: jan. 2010.

REIN, P. *Cane Sugar Engineering*. Berlin: Verlag Dr Albert Bartens, 2007.

REZENDE, C.C. *Estudo Cinético de Remoção da Fração de Hemiceluloses (Processo Hidrotérmico) do Bagaço de Cana-de-Açúcar*. Campinas: [s.n.], 2010. Relatório de estágio no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol - CTBE.

ROCHA, G.J.M. et al. Compositional variability of raw, steam-exploded and delignified sugarcane bagasse. In: NIPE/UNICAMP. *Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural (AGRENER GD 2010)*. Campinas, 2010. Disponível em: <<http://www.nipeunicamp.org.br/agrener/anais/2010/14-12/12/63.pdf>>. Acesso em: abr. 2010.

ROCHA, G.J.M.; SILVA, J.S. Estudo comparativo de polpas celulósicas obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por solução ácida e explosão a vapor. In: *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. [S.l.: s.n.], 2006.

RUEDA, S.M.G. *Pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RUZENE, D.S. *Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2005.

SANDLER, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1989.

SASSNER, P.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 422–430, 2008.

SEABRA, J.E.A. *Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

- SEABRA, J.E.A.; MACEDO, I.C. Comparative analysis for power generation and ethanol production from sugarcane residual biomass in brazil. *Energy policy*, v. 39, p. 421–428, 2011.
- SEABRA, J.E.A. et al. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 1065–1078, 2010.
- SERRA, L. et al. Polygeneration and efficient use of natural resources. *Energy*, v. 34, p. 575–586, 2009.
- SILVA, A.S. et al. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7402–7409, 2010.
- SILVA, F.T. *Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana*. Tese (Doutorado) — Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- SILVA, F.L.H. *Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua extractiva*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- SILVA, F.L.H.; RODRIGUES, M.I.; MAUGERI, F. Dynamic modelling, simulation and optimization of an extractive continuous alcoholic fermentation process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, p. 176–182, 1999.
- SILVA, V.F.N. et al. Fermentation of cellulosic hydrolysates obtained by enzymatic saccharification of sugarcane bagasse pretreated by hydrothermal processing. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 38, p. 809–817, 2011.
- SIMS, R.E.H. et al. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1570–1580, 2010.

- SOCOL, C.R. et al. Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4820–4825, 2010.
- SOMERS, C. *Simulation of absorption cycles for integration into refining processes*. Dissertação (Mestrado) — University of Maryland, College Park, 2009.
- STANMORE, B.R. Generation of energy from sugarcane bagasse by thermal treatment. *Waste Biomass Valor*, v. 1, p. 77–89, 2010.
- STARZAK, M.; MATHLOUTHI, M. Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. *Food Chemistry*, v. 96, p. 346–370, 2006.
- SUN, J.X. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 331–339, 2004.
- TAO, L.; ADEN, A. The economics of current and future biofuels. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, v. 45, p. 199–217, 2009.
- URNS, S.R. *An Introduction to Combustion – Concepts and Applications*. New York: McGraw Hill, 2000.
- UDOP. *Preço cana esteira*. [S.l.], 2011. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=cana>>. Acesso em: jun. 2011.
- WALFORD, S.N. Sugar cane bagasse: How easy is it to measure its constituents? In: *Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association*. [S.l.: s.n.], 2008. p. 266–273.
- WALLACE, R. et al. *Feasibility Study for Co-Locating and Integrating Ethanol Production Plants from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks*. [S.l.], 2005. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge>>. Acesso em: mai. 2010.
- WALTER, A.C.S. *Viabilidade e perspectivas da cogeração e da geração termoelétrica junto ao setor sucro-alcooleiro*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

WALTER, A. et al. *A sustainability analysis of the Brazilian ethanol*. Campinas, 2008. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: jul. 2009.

WALTER, A.C.S.; ENSINAS, A.V. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy*, v. 35, p. 874–879, 2010.

WOOLEY, R.J.; PUTSCHE, V. *Development of an Aspen Plus physical properties database for biofuels components*. Golden, CO, 1996. Report No. NREL/MP-425-20685.

ZHANG, S. et al. Process modeling and integration of fuel ethanol production from lignocellulosic biomass based on double acid hydrolysis. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1759–1765, 2009.

Apêndice A

Dados complementares

Neste apêndice são apresentadas informações mais detalhadas do processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração, considerando a configuração apresentada na seção 9.2, com fermentação das pentoses e caldeira para produção de vapor a 65 bar.

A.1 Dados das correntes

Nesta seção são apresentados as vazões das correntes principais, além de alguns parâmetros importantes para a caracterização da corrente.

A.1.1 Preparo da cana e extração dos açúcares

Na Tabela A.1 é apresentada a vazão das principais correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.

Na Tabela A.2 são apresentadas algumas das principais características das correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.

Tabela A.1: Vazão das principais correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.

Corrente	Vazão (t/h)
Cana	503
Água de embebição	141
Caldo misto	555
Bagaço	136

Tabela A.2: Principais características das correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.

Parâmetro	Valor
ART da Cana	152,5 kg/TC
Pol da cana	14%
Terra na cana	0,6%
Brix do caldo misto	14,6%
ART do caldo misto	13,4%
ART do bagaço	2,3%
Fibra do bagaço	46,1%
Umidade do bagaço	46,1%

A.1.2 Tratamento do caldo

Na Tabela A.3 é apresentada a vazão das principais correntes das operações de tratamento do caldo.

Tabela A.3: Vazão das principais correntes das unidades de preparo da cana e extração dos açúcares.

Corrente	Vazão (t/h)
Caldo misto	555
Bagacilho	3
Lodo	146
Torta	13
Filtrado	198
Caldo clarificado	598

Na Tabela A.4 são apresentadas algumas das principais características das correntes da unidade de tratamento do caldo.

Tabela A.4: Principais características das correntes da unidade de tratamento do caldo.

Parâmetro	Valor
Pol da torta	1,4%
Umidade da torta	64,9%
Quantidade de torta produzida	26,7 kg/TC
Umidade do lodo	91%
Bagacilho nos filtros	0,6%
Brix do caldo clarificado	14%

A.1.3 Produção de etanol de segunda geração (2G)

Na Tabela A.5 é apresentada a vazão das principais correntes da unidade 2G, e na Tabela A.6 suas principais características.

Tabela A.5: Vazão das principais correntes da unidade 2G.

Corrente	Vazão (t/h)
Material lignocelulósico hidrolisado	97
Bagaço explodido	103
Licor de pentoses	103
Bagaço deslignificado	88
Lignina para cogeração	25
Licor hidrolisado (hexoses)	191
Celulose residual para cogeração	24

Tabela A.6: Principais características das correntes da etapa de fermentação.

Parâmetro	Valor
Umidade do material lignocelulósico	41%
Brix do licor de pentoses	14°Bx
Umidade do bagaço deslignificado	88%
Brix do licor hidrolisado (hexoses)	11°Bx
Umidade da lignina e da celulose residual	49%

A.1.4 Concentração do caldo e licor

Na Tabela A.7 são apresentados vazão e teor de sólidos (brix) das principais correntes da unidade concentração do caldo. Nesta unidade é feita a concentração do caldo clarificado em mistura com o licor hidrolisado (licor de pentoses e hexoses) obtido na unidade 2G.

Tabela A.7: Vazão e teor de sólidos solúveis (brix) das principais correntes da unidade de concentração do caldo.

Corrente	Vazão (t/h)	Teor de sólidos (°Bx)
Caldo clarificado	556	14
Licor hidrolisado	294	12
Caldo concentrado	58	65
Mosto	625	18

A.1.5 Fermentação

Na Tabela A.8 é apresentada a vazão das principais correntes da etapa de fermentação, e na Tabela A.9 suas principais características.

Tabela A.8: Vazão das principais correntes da etapa de fermentação.

Corrente	Vazão (t/h)
Mosto	625
Pé de cuba	210
Vinho levedurado	788
Gases da fermentação	48
Água de lavagem de gases	24
Gases (CO ₂)	47
Solução alcoólica da lavagem de gases	25
Vinho delevedurado	668
Purga de células	13
Vinho	694

Tabela A.9: Principais características das correntes da etapa de fermentação.

Parâmetro	Valor (% em massa)
Células no pé de cuba (base seca)	10,0
Células no vinho levedurado (base seca)	3,0
Etanol no vinho levedurado	7,0
Etanol nos gases da fermentação	1,6
CO ₂ nos gases da fermentação	96,4
Etanol na solução alcoólica	3
Etanol no vinho delevedurado	7,0
Células na purga de levedura (base seca)	19,8
Etanol no vinho	6,8

A.1.6 Destilação e desidratação

Na Tabela A.10 são apresentados vazão e teor de etanol das principais correntes das unidades de destilação e desidratação (adsorção em peneiras moleculares).

Tabela A.10: Vazão e teor de etanol das principais correntes das unidades de destilação e desidratação.

Corrente	Vazão (t/h)	Teor de etanol (% em massa)
Vinho	694	6,8
Flegma líquida	50	47,5
Flegma vapor	47	49,0
AEHC	61	93,0
Vinhaça	595	<0,02
Flegmaça	50	<0,02
Solução alcoólica das peneiras	15	72,1
AEAC	47	99,6

A.1.7 Cogeração

Na Tabela A.11 é apresentada a vazão das principais correntes do sistema de cogeração.

Tabela A.11: Vazão das principais correntes da etapa de fermentação.

Corrente	Vazão (t/h)
Bagaço	133
Palha	41
Reserva de bagaço	7
Material lignocelulósico queimado	70
Material lignocelulósico para 2G	97
Lignina residual	25
Celulose residual	24
Gases	588
Vapor a 65 bar	329
Vapor para explosão (12 bar)	18
Vapor para peneiras (6 bar)	35
Vapor para processo (2,5 bar)	265
Reposição de água	30

A.2 Estimativa do investimento

Nesta seção são apresentadas as bases para a estimativa do investimento adotada na análise econômica de diferentes cenários.

A.2.1 Investimento na destilaria de primeira geração

A estimativa do investimento foi feita a partir de dados fornecidos pela Dedini: uma destilaria autônoma processando 2 milhões de toneladas de cana por ano, com tecnologias “básicas” (destilação azeotrópica e caldeiras de 22 bar) custaria R\$ 300 milhões em 2009. O investimento na nos setores da usina é dividido como mostrado na Tabela A.12.

Tabela A.12: Dados de investimento para a destilaria autônoma de 1ª geração (DEDINI, 2009).

Setor	Fração do investimento (%)
Recepção da cana, preparo e extração	15
Tratamento e concentração do caldo, fermentação e destilação	17
Geração de vapor, energia elétrica, rede elétrica industrial	30
Prédios, laboratório industrial, oficinas, tratamento de água	5
Sistema de controle e automação, isolamentos, interligações	7
Embalagem, transporte	3
Obras civis, montagem mecânica	20
Peças de reposição, supervisão, engenharia, serviços, etc	3

Desta forma, o valor de investimento para a destilaria básica (R\$ 300 milhões) foi distribuído entre os setores da destilaria de acordo com os valores apresentados na Tabela A.12. De acordo com estimativas fornecidas pela (DEDINI, 2009), para sistemas de desidratação do etanol composto por adsorção em peneiras moleculares, deve ser considerado um aumento de 40% no item que inclui a destilação; para caldeiras de 65 e 90

bar, aumentos de 30 e 40% devem ser considerados no item que inclui geração de vapor, respectivamente. Considerou-se investimento adicional de 10% do valor do item que inclui a destilação quando se considerou redução do consumo de vapor, representando o custo da rede de trocadores de calor.

Além disso, considerou-se variação do custo com a capacidade de acordo com a equação A.1:

$$Custo_2 = Custo_1 \cdot \left(\frac{Capacidade_2}{Capacidade_1} \right)^{0,6} \quad (A.1)$$

Assim, a equação A.1 foi utilizada para correlacionar o custo com mudanças na capacidade. Por exemplo, para o sistema de geração de vapor, assumiu-se o valor de 500 kg vapor/TC para a destilaria “básica”; assim, o investimento na cogeração de cada cenário foi estimado considerando-se a vazão de vapor produzida.

A.2.2 Investimento na unidade de produção de etanol de segunda geração

Para a produção de etanol de segunda geração, o investimento foi baseado em estimativas fornecidas por (CGEE, 2009), que estimou o investimento em uma planta de produção de etanol de segunda geração anexa a uma destilaria autônoma. O processo é baseado em pré-tratamento por explosão a vapor com adição de ácido sulfúrico seguida de hidrólise enzimática; o investimento adicional nas unidades de fermentação e destilação, que são compartilhadas com a produção de etanol de primeira geração, já está contabilizado no investimento calculado para a unidade de segunda geração. Foram estimados investimentos para dois níveis da tecnologia: 2015 e 2025. Em 2025 é assumida uma melhora da tecnologia, com redução do tempo de reação de hidrólise (de 48 para 24 horas), aumento dos rendimentos da reação e fermentação das pentoses. Os valores calculados por CGEE (2009) são apresentados na Tabela A.13.

Tabela A.13: Dados de investimento para a unidade de produção de etanol de segunda geração anexa à destilaria (CGEE, 2009).

Parâmetro	Tecnologia 2015	Tecnologia 2025
Bagaço para hidrólise (t/safra)	268.350	462.451
Estimativa dos investimentos (milhões R\$)	124	133

Assim, o investimento na unidade de produção de etanol de segunda geração foi estimado utilizando os valores apresentados na Tabela A.13 e a equação A.1, considerando a vazão de bagaço processado na unidade de hidrólise. Nos casos em que não ocorre fermentação das pentoses, o investimento no setor que inclui a destilação não foi alterado em relação ao investimento obtido para a destilaria de primeira geração; foi considerada a correlação entre custo e capacidade para diferenciar o investimento no setor de destilação quando ocorre fermentação das pentoses, considerando-se a vazão de etanol produzido a partir das pentoses.

Nos casos em que foi considerada a biodigestão das pentoses, foi utilizado como base o valor de uma planta *turn key* de biodigestão da vinhaça fornecida pela Dedini: para uma produção potencial de biogás de 76.000 Nm³/dia, o investimento necessário é de R\$ 22 milhões.

A.2.3 Investimento para venda de energia elétrica

Além disso, considerou-se um investimento adicional para as linhas de transmissão para venda de energia elétrica. Neste caso, foi estimada a distância média entre usinas e subestações na região centro-sul: 50% das usinas na região selecionada encontram-se a até 40 km de distância de subestações. Para estimar o investimento nas linhas de transmissão, considerou-se o valor de R\$480.000 por quilômetro ¹.

¹Disponível online em “Do bagaço ao megawatt” - Revista Exame

A.2.4 Cálculo do investimento

Na Tabela A.14 é apresentado o valor obtido para o investimento da destilaria básica e para o processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração, considerando a configuração apresentada na seção 9.2, com fermentação das pentoses e caldeira para produção de vapor a 65 bar.

Tabela A.14: Investimento dividido por setor para a destilaria “básica” e para o cenário selecionado do processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração.

Setor	Investimento na destilaria (mi R\$)	
	“Básica”	Integrada
Recepção da cana, preparo e extração	45	45
Tratamento e concentração do caldo, fermentação e destilação	51	79
Geração de vapor, energia elétrica, rede elétrica industrial	90	138
Prédios, laboratório industrial, oficinas, tratamento de água	15	15
Sistema de controle e automação, isolamentos, interligações	21	21
Embalagem, transporte	9	9
Obras civis, montagem mecânica	60	60
Peças de reposição, supervisão, engenharia, serviços, etc	9	9
Etanol de segunda geração	-	120
Biodigestão das pentoses	-	-
Linhas de transmissão	-	19
Rede de trocadores de calor	-	8
Investimento total (valor 2009)	300	523
Investimento total (valor 2010)	318	553

O investimento em 2010 foi calculado considerando-se a correção do valor obtido em 2009 pela inflação de 2010 ².

²Inflação efetiva (IPCA % ao ano) em 2010 de 5,91% (Banco Central do Brasil)