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

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 DO BAGAÇO

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Autora: Marina Oliveira de Souza Dias

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell

Campinas, São Paulo Agosto de 2008

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

Dias, Marina Oliveira de Souza D543s 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 do bagaço / Marina Oliveira de Souza Dias. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008. Orientadores: Rubens Maciel Filho, Carlos Eduardo Vaz Rossell. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Álcool. 2. Simulação (Computadores). 3. Canade-açucar. 4. Hidrolise. 5. Destilação. I. Maciel Filho, Rubens. II. Rossell, Carlos Eduardo Vaz. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: Simulation of ethanol production processes from sugar and sugarcane bagasse, aiming process integration and maximization of energy and bagasse surplus Palavras-chave em Inglês: Bioethanol, Simulation, Organosolv with dilute acid hydrolysis, Distillation, Ethanol dehydration Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Silvia Azucena Nebra de Pérez, Daniel Ibraim Pires Atala, Antonio Maria Francisco Luiz Jose Bonomi Data da defesa: 29/08/2008 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Marina Oliveira de Souza Dias e aprovada em 29 de agosto de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

U Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador cel 5 ton a de w Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell - Co-orientador ζ Profa. Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez Dr. Daniel Ibraim Pires Atala

Prof. Dr., Antonio Maria Francisco Luiz Jose Bonomi

no

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Ú au

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

. . . Para meus pais

Agradecimentos

Aos meus pais e ao Murillo, por todo o apoio, amor e paciência.

Ao professor Carlos Eduardo Vaz Rossell, pelo apoio, dedicação e amizade.

Ao meu orientador, prof. Rubens Maciel Filho, por todo o incentivo e pela orientação, e também à professora Maria Regina Wolf Maciel, pela ajuda e sugestões.

À Usina da Pedra e seus funcionários, pelo acolhimento e pela paciência nos dias que passei na usina.

Aos amigos, pela amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho e em todo o resto.

Aos funcionários e professores da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

O objetivo desta dissertação é apresentar a descrição e a simulação de processos de produção de etanol a partir do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar, visando o levantamento do consumo de energia destes processos. Foram consideradas melhorias no processo convencional de produção de etanol a partir do caldo, tais como a realização de eficientes tratamento e esterilização do caldo, a condução da fermentação a temperaturas mais baixas (28 °C) do que as utilizadas atuamente, o estudo de configuração de destilação duplo efeito e a otimização de processos de desidratação para produção de etanol anidro. O processo de produção de etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar é baseado em um processo de hidrólise do tipo *Organosolv* com ácido diluído em três etapas: pré-hidrólise da hemicelulose, deslignificação *Organosolv* e hidrólise da celulose.

Considerando-se a utilização de 70 % do bagaço gerado nas moendas como matéria prima do processo de hidrólise estudado, seria possível aumentar a produção de etanol em cerca de 17 %, considerando somente a fermentação das hexoses obtidas a partir da celulose do bagaço. A realização do processo de hidrólise leva a um aumento do consumo de energia do processo, que pode ser compensado pela otimização do processo convencional de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar, do aproveitamento da palha e de subprodutos do processo de hidrólise como a lignina, e da integração térmica do processo integrado, que utiliza caldo e bagaço como matéria prima para produção de etanol.

O equacionamento do consumo energético da produção integrada de etanol a partir da cana-de-açúcar e do bagaço de cana-de-açúcar constitui um obstáculo à viabilização técnica e econômica do processo de hidrólise. Este trabalho visa apresentar então colaborações no sentido de superar este obstáculo, considerando-se a produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar por meio de um processo de hidrólise do tipo *Organosolv* com ácido diluído.

Palavras-chave: Álcool, Simulação, Cana-de-açúcar, Hidrólise, Destilação

Abstract

The main objective of this dissertation is to present the description and simulation of bioethanol production processes from sugarcane juice and bagasse, considering the evaluation of energy consumption. Some improvements were considered for the conventional bioethanol production process from sugarcane juice, such as efficient juice treatment, sterilization and concentration, lower fermentation temperatures (28 °C) than the ones used nowadays in the industry, study of a double effect distillation system and optimization of dehydration processes for anhydrous bioethanol production. The process considered for bioethanol production from sugarcane bagasse is based on an *Organosolv* process with dilute acid hydrolysis, carried on three non-simultaneous steps: prehydrolysis of hemicellulose, *Organosolv* delignification and cellulose hydrolysis.

The use of 70 % of sugarcane bagasse generated on the mills as raw material for the hydrolysis process allows an increase in bioethanol production of 17 %, considering exclusively the fermentation of the hexose obtained from the cellulose fraction of sugarcane bagasse. An increase on energy consumption is observed when bagasse is used as raw material in the hydrolysis process, but it may become feasible considering the optimization of conventional bioethanol production process, the use of sugarcane trash and lignin as fuel in boilers and the thermal integration of the integrated process, which uses sugarcane juice and bagasse as raw materials for bioethanol production.

Evaluation of the energy consumption of the integrated production of ethanol from sugarcane and sugarcane bagasse constitutes an obstacle for the technical and economical feasibility of the hydrolysis process. This work aims to present contributions to help surpass this obstacle, considering the production of ethanol from sugarcane bagasse using an *Organosolv* process with dilute acid hydrolysis.

Keywords: Bioethanol, Simulation, *Organosolv* process with dilute acid hydrolysis, Distillation, Ethanol dehydration.

Sumário

	Página
Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Sumário	ix
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras	xviii
Nomenclatura	xxviii
1 Introdução	1
1.1 Estrutura da dissertação	2
2 Revisão da Literatura	4
2.1 Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	6
2.1.1 Colheita e limpeza da cana	6
2.1.2 Extração dos açúcares	9
2.1.3 Tratamento do caldo	10
Tratamento físico	11
Tratamento químico	12
Concentração e esterilização do caldo	15
2.1.4 Fermentação alcoólica	16
Processo Melle-Boinot	
Processo contínuo.	19
Tratamento de fermento	21

		Fatores que afetam a fermentação alcoólica	22
	2.1.5	Destilação	23
	2.1.6	Desidratação	28
		Destilação azeotrópica	28
		Destilação extrativa	30
		Destilação com mudança de pressão	34
		Adsorção com peneiras moleculares	35
		Pervaporação e permeação de vapores	36
	2.1.7	Produção de energia	38
2.2	Produ	ção de etanol a partir do bagaço	39
	2.2.1	Materiais Lignocelulósicos	40
		Composição do Bagaço da Cana-de-açúcar	40
	2.2.2	Pré-Tratamento e Deslignificação	41
		Processo Organosolv	42
	2.2.3	Sacarificação	43
		Hidrólise ácida	43
		Hidrólise enzimática	47
2.3	Integra	ação e otimização do consumo energético	47
Cara	acteriza	ção Termodinâmica	50
3.1	Etapas	s anteriores à fermentação	50
3.2	Fermer	ntação e Destilação	52
3.3	Hidról	se	55
3.4	Model	os para o cálculo das propriedades termodinâmicas no simulador	57
3.5	Verific	ação da pressão de vapor estimada pelo simulador	58

3

4	Esta etan	abelecin 101	nento do procedimento de simulação dos processos de produção de	60
	4.1	Proce	sso convencional de produção de etanol	60
		4.1.1	Componentes utilizados na simulação	60
			Componentes hipotéticos	60
			Componentes da base de dados do simulador	64
		4.1.2	Operações unitárias	64
			Limpeza da cana e extração dos açúcares	65
			Tratamento físico-químico do caldo	66
			Concentração e esterilização do caldo	68
			Fermentação	71
			Destilação e Desidratação	74
	4.2	Proce	sso de hidrólise	77
		4.2.1	Seleção e limpeza	78
		4.2.2	Pré-hidrólise	78
			Formação de pentoses	79
			Formação de glicose	80
			Formação de ácido acético	81
			Formação de furfural	81
			Formação de HMF	82
			Reações no reator de pré-hidrólise	82
			Simulação do reator de pré-hidrólise	82
		4.2.3	Deslignificação	83
		4.2.4	Hidrólise da celulose	84
			Simulação do reator de hidrólise	85

		4.2.5	Concentração do licor	88
5	Aná	lise e av	valiação dos processos de produção de etanol	90
	5.1	Proces	so convencional de produção de etanol	90
		5.1.1	Vazão das principais correntes do processo	90
		5.1.2	Consumo de energia até a etapa de esterilização	91
		5.1.3	Consumo de insumos e água	92
		5.1.4	Parâmetros dos evaporadores múltiplo efeito	92
			Variação na concentração do caldo concentrado	93
		5.1.5	Fermentação - Impacto do teor alco ólico do vinho $\ .\ .\ .\ .$.	94
		5.1.6	Consumo de energia na destilação	96
			Destilação duplo efeito	97
	5.2	Proces	sso integrado de produção de etanol	100
		5.2.1	Correntes e parâmetros do processo de hidrólise	101
		5.2.2	Consumo de insumos e água no processo de hidrólise \ldots .	103
		5.2.3	Produção de vapor d'água, condensados e água na hidrólise	105
		5.2.4	Consumo de energia do processo de hidrólise	105
		5.2.5	Consumo de energia nas colunas de destilação do processo integrado	5107
	5.3	Compa	aração entre processo convencional e integrado	109
			Composição do vinho	109
			Consumo de energia	110
6	Aval	liação d	e alternativas de desidratação de etanol	112
	6.1	Destila	ação extrativa com monoetilenoglicol	113
		6.1.1	Processo convencional de destilação extrativa com MEG $\ .\ .\ .$	113
		6.1.2	Processo alternativo de destilação extrativa com MEG $\ .\ .\ .$.	118
	6.2	Destila	ação extrativa com glicerina	123

		6.2.1	Processo convencional de destilação extrativa com glicerina	123
		6.2.2	Processo alternativo de destilação extrativa com glicerina	130
			Processo alternativo de destilação extrativa com glicerina em co-	
			luna não ideal	135
	6.3	Destila	ação azeotrópica	141
		6.3.1	Processo de destilação azeotrópica com cicloexano	144
		6.3.2	Processo de destilação azeotrópica com n-heptano	148
	6.4	Compa	aração entre destilação extrativa e destilação azeotrópica	152
7	Aval	iação d	o consumo de energia e melhorias no processo	160
	7.1	Estima	ativa do consumo de vapor	160
	7.2	Avalia	ção do processo integrado	167
8	Resf	riament	to da Fermentação	184
	8.1	Equipa	amentos de resfriamento auxiliares	189
9	Cone	clusões	e Sugestões de Trabalhos Futuros	198
	9.1	Conclu	lsões	198
	9.2	Sugest	ões de trabalhos futuros	200
Bi	bliogr	rafia .		202
А	Diag	rama d	e blocos do processo de produção de etanol anidro a partir do caldo	
	e do	bagaço) da cana-de-açúcar	210
В	Diag	ramas	binários dos componentes da destilação	213
	B.1	Proces	sso de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	213
	B.2	Proces	sso de produção de etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar .	221
С	Flux	ograma	as completos	234
D	Trab	alhos a	ceitos para apresentação em congressos	237

Lista de Tabelas

2.1	Composição básica da cana-de-açúcar [1]	6
2.2	Composição média dos caldos de cana-de-açúcar [1]	11
2.3	Teor médio de sólidos solúveis nos caldos de cana-de-açúcar [2]	11
2.4	Dados do equilíbrio líquido-vapor a pressão constante (760 mmHg) para o sistema etanol-água [3]	24
3.1	Parâmetros de interação binária da equação de Peng Robinson para os sistemas de interesse [4].	50
3.2	Composição média do vinho delevedurado fornecida pela Usina da Pedra.	53
3.3	Componentes do vinho estudados e nome correspondente no simulador.	55
3.4	Pressão de vapor (Pv) de componentes da simulação estimada pelo si- mulador (1) e obtida na literatura (2)	59
4.1	Composição média da cana-de-açúcar.	61
4.2	Teor médio de impurezas nos sólidos solúveis (não-açúcares) no caldo. $.$	61
4.3	Grupos e categorias dos componentes hipotéticos	63
4.4	Propriedades dos componentes hipotéticos	63
4.5	Compostos presentes na base de dados utilizados na simulação	64
4.6	Composição média da cana que chega à usina	65
4.7	Pressão e temperatura no evaporador múltiplo efeito	69
4.8	Conversão considerada para as reações no fermentador	72
4.9	Configurações e especificações do processo de destilação simulado	76
4.10	Propriedades dos componentes hipotéticos pentose e HMF	78

5.1	Vazão mássica das principais correntes do processo de produção de etanol - até a esterilização do caldo	91
5.2	Temperatura inicial (Ti), final (Tf) e vazão das correntes, carga térmica (Q) das operações envolvendo troca térmica até a esterilização do caldo.	91
5.3	Consumo de insumos e de água de processo do processo convencional de produção de etanol	92
5.4	Vazão e temperatura dos condensados e do vapor do último efeito do EME de concentração do caldo	92
5.5	Carga térmica (Q), consumo de vapor 2,5 bar saturado e fração de caldo para concentração no EME para diferentes teores de sacarose no caldo concentrado	93
5.6	Vazão de vinho e dos gases obtido nos fermentadores, vinho alimentado nas colunas, vinhaça, AEHC e AEAC e perdas de etanol na vinhaça para diferentes teores alcoólicos do vinho.	95
5.7	Vazão de AEAC, carga térmica dos refervedores (Qref) e condensadores (Qcond), consumo de vapor nos refervedores e de energia elétrica nos compressores (P) para os processos de destilação convencional (DC) e	
	duplo efeito (DE)	99
5.8	Perdas de etanol para os processos de destilação convencional (DC) e destilação duplo efeito (DE)	100
5.9	Vazão das principais correntes do processo de hidrólise para diferentes frações de bagaço utilizadas como matéria prima.	101
5.10	Produção de vinho e de etanol no processo integrado para as frações de bagaço hidrolisado estudadas, coeficiente de transformação e seu acréscimo devido à hidrólise em comparação ao processo convencional	102
5.11	Vazão de ácido sulfúrico, água e solução <i>Organosolv</i> no processo de hidrólise para diferentes frações de bagaço hidrolisado.	103

5.12	Vazão e temperatura de vapor d'água, purga de água e correntes do EME	105
	para o processo de hidrolise de 70 % do bagaço.	105
5.13	Temperatura inicial (Ti), final (Tf) e vazão das correntes, carga térmica	
	(Q) das operações do processo de hidrólise de 70 % do bagaço	106
5.14	Pressão (P), temperatura (T) e consumo de vapor saturado do processo	
	de hidrólise de 70 % do bagaço	106
5.15	Carga térmica dos refervedores (Qref), consumo de vapor nos refervedo-	
	res e de energia elétrica nos compressores (P) nas colunas de destilação	
	duplo efeito do processo integrado.	108
5.16	Composição (fração mássica) do vinho produzido no processo convenci-	
	onal e integrado (70 % de bagaço hidrolisado)	109
5.17	Consumo de energia nos processos convencional (Conv) e integrado (Int)	
0.11	com 70 % de bagaco hidrolisado.	110
۲ 10		110
5.18	Consumo de energia nos processos convencional (Conv) e integrado (Int) 70.07 de la consulta diserte	111
	com 10 % de bagaço hidrolisado	111
6.1	Parâmetros da simulação do processo convencional de destilação extra-	
	tiva com MEG	114
6.2	Parâmetros da simulação do processo alternativo de destilação extrativa	
	com MEG	120
63	Comparação entre os dois processos de destilação extrativa com MEC	199
0.5	Comparação entre os dois processos de destinação extrativa com MEG.	122
6.4	Parâmetros da simulação do processo convencional de destilação extra-	
	tiva com glicerina.	126
6.5	Parâmetros da simulação do processo alternativo de destilação extrativa	
	com glicerina.	131
6.6	Comparação entre os dois processos de destilação extrativa com glicerina.	133
6.7	Comparação entre os processos de destilação extrativa com MEG e gli-	
	cerina	134

6.8	Parâmetros e especificações da simulação do processo de destilação aze-	
	otrópica com cicloexano.	144
6.9	Parâmetros e especificações da simulação do processo de destilação aze-	
	otrópica com n-heptano.	148
8.1	Vazão de vinhoto, de vinho, razão vinhoto/álcool, perdas diária e per-	
	centual de álcool no vinhoto, para diferentes valores de teor alcoólico do	
	vinho, para produção de 1000 m ³ /dia AEAC. $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	187
A.1	Correntes do diagrama de blocos.	212

Lista de Figuras

2.1	Produção brasileira de cana-de-açúcar, açúcar e etanol entre as safras de 1948-1949 e 2005-2006 [5]	5
2.2	Seqüência de reações enzimáticas da fermentação alcoólica de carboidra- tos endógenos (glicogênio e trealose) ou exógenos (sacarose e maltose) conduzida por <i>Saccharomyces</i> [6]	17
2.3	Esquema simplificado do processo Melle-Boinot de fermentação	19
2.4	Esquema do processo de fermentação contínua para produção de etanol proposto por ANDRIETTA [7].	22
2.5	Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol - água a pressão constante (760 mm Hg).	25
2.6	Esquema simplificado da configuração do processo de destilação empre- gado na indústria para produção de AEHC.	26
2.7	Esquema simplificado do processo de destilação azeotrópica para produção de etanol anidro.	29
2.8	Esquema simplificado do processo de destilação extrativa com agente de separação líquido para produção de etanol anidro.	31
2.9	Esquema simplificado do processo de destilação extrativa alternativa com agente de separação líquido para produção de etanol anidro.	33
2.10	Esquema simplificado do processo de destilação extrativa salina para produção de etanol anidro	33
2.11	Esquema simplificado do processo de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro.	36
2.12	Esquema simplificado do processo de pervaporação para produção de etanol anidro.	37

3.1	Temperatura de ebulição de soluções aquosas de sacarose medida ex- perimentalmente [8] e calculada a partir de diferentes modelos termo-	
	dinâmicos utilizando o simulador (a 1 atm). $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	51
3.2	Diagrama x-y do sistema etanol-água a 760 mm Hg: comparação entre	
	dados experimentais e calculados pelo simulador.	54
4.1	Fluxograma das operações Limpeza, Moagem, Peneiras e Hidrociclones,	
	Adição de Fosfato e Aquecimento do caldo	67
4.2	Fluxograma das operações Adição de Cal, Aquecimento do caldo, Flash, Decentador e Filtro	68
4.9		00
4.3	Fluxograma da concentração do caldo: evaporador 1 e primeiro efeito do EME.	69
4.4	Fluxograma da concentração do caldo: segundo, terceiro e quarto efeitos	
	do EME	70
4.5	Uso da ferramenta $Adjust$ para o cálculo da vazão de caldo alimentado	
	nos evaporadores.	70
4.6	Fluxograma da esterilização do caldo	70
4.7	Fluxograma da unidade de fermentação.	73
4.8	Fluxograma do processo de destilação.	74
4.9	Fluxograma do processo de desidratação por meio de destilação extrativa	
	com MEG	75
4.10	Fluxograma do processo de pré-hidrólise	83
4.11	Fluxograma do processo de deslignificação do bagaço pré-hidrolisado. $% \left({{{\bf{n}}_{{\rm{s}}}}} \right)$.	84
4.12	Fluxograma do processo de hidrólise do bagaço deslignificado. $\ .\ .\ .$	86
4.13	Fluxograma do processo de hidrólise do bagaço pré-hidrolisado com re-	
	cuperação do solvente <i>Organosolv</i>	87
4.14	Fluxograma das operações de concentração do licor hidrolisado	88

4.15	Fluxograma das operações resfriamento do licor e mistura do licor ao mosto da cana-de-açúcar	89
5.1	Variação do consumo de energia no EME e da fração de caldo para concentração em função do teor de sacarose no caldo concentrado	94
5.2	Vazão de álcool hidratado (AEHC) e álcool anidro (AEAC) produzido para diferentes teores de etanol no vinho	95
5.3	Vazão de vinho produzido no fermentador e de vinhaça para diferentes teores de etanol no vinho.	96
5.4	Fluxograma do processo de destilação duplo efeito.	98
5.5	Variação no coeficiente de transformação do processo para diferentes frações de bagaço hidrolisado.	102
5.6	Consumo específico de água e solução <i>Organosolv</i> no processo de hidrólise em termos de alimentação de cana-de-açúcar para diferentes frações de bagaço hidrolisado.	104
5.7	Consumo específico de água e solução <i>Organosolv</i> no processo de hidrólise em termos de fração de bagaço hidrolisado	104
5.8	Consumo global e específico de vapor no processo de hidrólise para dife- rentes frações de bagaço hidrolisado.	107
5.9	Consumo global e específico de vapor nas colunas de destilação do pro- cesso integrado, para diferentes frações de bagaço hidrolisado	108
6.1	Fluxograma do processo convencional de destilação extrativa com MEG.	113
6.2	Perfil de temperatura na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com MEG.	115
6.3	Perfil de composição na fase vapor na coluna extrativa do processo con- vencional de destilação extrativa com MEG	115
6.4	Perfil de composição na fase líquida na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com MEG	116

6.5	Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo convencional	
	de destilação extrativa com MEG	116
6.6	Perfil de composição na fase vapor na coluna de recuperação do processo	
	convencional de destilação extrativa com MEG	117
6.7	Perfil de composição na fase líquida na coluna de recuperação do processo	
	convencional de destilação extrativa com MEG	117
6.8	Fluxograma do processo alternativo de destilação extrativa com MEG.	118
6.9	Variação da perda de etanol e do consumo de energia no refervedor em	
	função da razão de refluxo na coluna do processo de destilação extrativa	
	alternativo com MEG.	119
6.10	Perfil de temperatura na coluna do processo alternativo de destilação	
	extrativa com MEG.	121
6.11	Perfil de composição na fase vapor na coluna do processo alternativo de	
	destilação extrativa com MEG.	121
6.12	Perfil de composição na fase líquida na coluna do processo alternativo de	
	destilação extrativa com MEG.	122
6.13	Fluxograma do processo convencional de destilação extrativa com glicerina	.124
6.14	Perfil de temperatura na coluna extrativa do processo convencional de	
	destilação extrativa com glicerina	127
6.15	Perfil de composição na fase vapor na coluna extrativa do processo con-	
	vencional de destilação extrativa com glicerina	127
6.16	Perfil de composição na fase líquida na coluna extrativa do processo	
	convencional de destilação extrativa com glicerina	128
6.17	Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo convencional	
	de destilação extrativa com glicerina	128
6.18	Perfil de composição na fase vapor na coluna de recuperação do processo	
	convencional de destilação extrativa com glicerina	129

6.19	Perfil de composição na fase líquida na coluna de recuperação do processo	
	convencional de destilação extrativa com glicerina	129
6.20	Fluxograma do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina.	130
6.21	Perfil de temperatura na coluna do processo alternativo de destilação	
	extrativa com glicerina	132
6.22	Perfil de composição na fase vapor na coluna do processo alternativo de	
	destilação extrativa com glicerina	132
6.23	Perfil de composição na fase líquida na coluna do processo alternativo de	
	destilação extrativa com glicerina.	133
6.24	Fluxograma do processo de destilação azeotrópica	141
6.25	Perfil de temperatura na coluna azeotrópica do processo de destilação	
	azeotrópica com cicloexano.	145
6.26	Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna azeotrópica	
	do processo de destilação azeotrópica com cicloexano	145
6.27	Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluna azeotrópica	
	do processo de destilação azeotrópica com cicloexano	146
6.28	Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo de destilação	
	azeotrópica com cicloexano.	146
6.29	Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna de recu-	
	peração do processo de destilação azeotrópica com cicloexano	147
6.30	Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluna de recu-	
	peração do processo de destilação aze otrópica com ciclo exano. \ldots . \ldots	147
6.31	Perfil de temperatura na coluna azeotrópica do processo de destilação	
	azeotrópica com n-heptano.	149
6.32	Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna azeotrópica	
	do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.	149

6.33	Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluvna azeotró-	
	pica do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.	150
6.34	Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo de destilação	
	azeotrópica com n-heptano.	150
6.35	Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna de recu-	
	peração do processo de destilação azeotrópica com n-heptano	151
6.36	Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluna de recu-	
	peração do processo de destilação azeotrópica com n-heptano	151
8.1	Variação das perdas de acúcar no vinho em função de seu teor alcoólico	
	considerando-se produção de 1000 m ³ /dia de AEAC	185
8.2	Esquema simplificado da coluna de destilação.	186
8.3	Variação das perdas diárias de etanol na vinhaça em função do teor	
	alco ólico do vinho, considerando-se produção de 1000 $\rm m^3/dia$ de AEAC.	188
A.1	Diagrama de blocos do processo de produção de etanol anidro a partir	
	do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar.	211
B.1	Diagramas x-y do par ácido acético - dextrose com parâmetros dos mo-	
	delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	214
B.2	Diagramas x-y do par ácido acético - glicerol com parâmetros dos modelos	
	NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	214
B.3	Diagramas x-y do par ácido acético - álcool iso-amílico com parâmetros	
	dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	214
B.4	Diagramas x-y do par ácido acético - ácido succínico com parâmetros dos	
	modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa. \ldots .	215
B.5	Diagramas x-y do par água - ácido acético com parâmetros dos modelos	
	NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	215

B.6	Diagramas x-y do par água - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	215
B.7	Diagramas x-y do par água - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	216
B.8	Diagramas x-y do par água - álcool iso-amílico com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	216
B.9	Diagramas x-y do par água - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	217
B.10	Diagramas x-y do par etanol - ácido acético com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	217
B.11	Diagramas x-y do par etanol - água com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	217
B.12	Diagramas x-y do par etanol - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	218
B.13	Diagramas x-y do par etanol - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	218
B.14	Diagramas x-y do par etanol - álcool iso-amílico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	218
B.15	Diagramas x-y do par etanol - ácido succínico com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	219
B.16	Diagramas x-y do par glicerol - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	219
B.17	Diagramas x-y do par glicerol - ácido succínico com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	219
B.18	Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	220
B.19	Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	220

B.20 Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - ácido succínico com parâmetros	
dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	220
B.21 Diagramas x-y do par ácido succínico - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	221
B.22 Diagramas x-y do par ácido acético - furfural com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	221
B.23 Diagramas x-y do par ácido acético - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	222
B.24 Diagramas x-y do par ácido acético - pentose com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	222
B.25 Diagramas x-y do par ácido acético - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	222
B.26 Diagramas x-y do par água - furfural com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.	223
B.27 Diagramas x-y do par água - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.	223
B.28 Diagramas x-y do par água - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.	223
B.29 Diagramas x-y do par água - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	224
B.30 Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - furfural com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	224
B.31 Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	225
B.32 Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	225
B.33 Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	225

B.34 Diagramas x-y do par dextrose - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	226
B.35 Diagramas x-y do par etanol - furfural com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	226
B.36 Diagramas x-y do par etanol - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	226
B.37 Diagramas x-y do par etanol - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	227
B.38 Diagramas x-y do par etanol - ácido sulfúrico com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	227
B.39 Diagramas x-y do par furfural - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	227
B.40 Diagramas x-y do par furfural - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	228
B.41 Diagramas x-y do par furfural - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.	228
B.42 Diagramas x-y do par furfural - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	228
B.43 Diagramas x-y do par furfural - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	229
B.44 Diagramas x-y do par furfural - ácido sulfúrico com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	229
B.45 Diagramas x-y do par glicerol - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	229
B.46 Diagramas x-y do par HMF - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	230
B.47 Diagramas x-y do par HMF - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	230

B.48	Diagramas x-y do par HMF - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	231
B.49	Diagramas x-y do par HMF - ácido succínico com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	231
B.50	Diagramas x-y do par ácido succínico - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	231
B.51	Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	232
B.52	Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - glicerol com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	232
B.53	Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	232
B.54	Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - pentose com parâmetros dos mo- delos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	233
B.55	Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa	233
C.1	Fluxograma da simulação completa do processo convencional de produção de etanol anidro.	235
C.2	Fluxograma da simulação completa do processo de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar.	236

Nomenclatura

Letras Latinas

Ac_0	Concentração potencial de grupos acetila na hemicelulose, g/L
AcH	Concentração de ácido acético, g/L
k_1	Constante da taxa de reação de geração, min^{-1}
k_2	Constante da taxa de reação de decomposição, min^{-1}
F	Concentração de furfural, g/L
G	$Concentração \ de \ glicose, \ g/L$
M	Concentração de monômero, g/L
Р	Concentração de polímero, g/L
t	Tempo de reação, min

Letras Gregas

- lpha Relação entre hemicelulose susceptível e hemicelulose total, g/g
- α_g Relação entre glucano na hemicelulose susceptível e glucano total, g/g
- ω Fator acêntrico

Siglas e definições

AEAC	Álcool Etílico Anidro Carburante
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Carburante
ART	Açúcares Redutores Totais
Brix	Teor de sólidos solúveis
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
DHR	Processo Dedini Hidrólise Rápida
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EME	Evaporador Múltiplo Efeito
$^{\circ}GL$	Teor alcoólico em volume a 15 °C
HMF	Hidroximetil furfural
°INPM	Teor alcoólico em massa
MEG	Mono etilen ogli col
NRTL	Non-Random Two Liquid, modelo para o cálculo do coeficiente
	de atividade
pol	Fração de sacarose aparente, medida utilizando-se um polarímetro
SSCF	Sacarificação e Co-fermentação Simultâneas
SRK	Equação de Estado Soave-Redlich-Kwong
SSF	Sacarificação e Fermentação Simultâneas
TC	Toneladas de Cana
UNIFAC	UNIversal Functional Activity Coefficient, método para previsão
	de parâmetros
UNIQUAC	UNIversal QUAsiChemical, modelo para o cálculo do coeficiente
	de atividade

Capítulo 1

Introdução

O Brasil tem produzido etanol da cana-de-açúcar em larga escala desde os anos 1970, como conseqüência do programa governamental Proalcool [9]. Até o ano de 2005, o Brasil era o maior produtor mundial de etanol, mas o crescente interesse mundial no uso do biocombustível como aditivo da gasolina motivou um aumento da produção pelos Estados Unidos, que em 2006 produziram 18,37 milhões de m³ de etanol [10], enquanto a produção brasileira foi de 15,81 milhões de m³ [5]. Em 2007 a produção dos dois países aumentou, atingindo 24,6 milhões de m³ de etanol nos EUA [10] e 17,9 milhões de m³ de etanol no Brasil [11], de acordo com dados da safra 2006-2007.

O crescente interesse mundial no biocombustível líquido etanol (ou bioetanol), fruto do crescente aumento nos preços do barril de petróleo e da preocupação mundial em se diminuir a emissão de gases causadores do efeito estufa, motiva as buscas por meios de produção mais eficientes e com menor consumo de energia. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, que é a matéria prima mais eficiente para produção de etanol atualmente, e o maior exportador de bioetanol. No entanto, grandes melhorias no processo são possíveis e devem ser buscadas para que o país não perca a posição que ocupa quanto aos assuntos relacionados ao etanol.

O bioetanol é produzido no Brasil a partir da fermentação de glicose e frutose, atualmente obtidas a partir da sacarose presente na cana-de-açúcar. Outras matérias primas de grande potencial para produção de etanol são os materiais lignocelulósicos, dentre eles o próprio bagaço da cana-de-açúcar, por meio da tecnologia conhecida como hidrólise. A hidrólise dos materiais lignocelulósicos tem sido estudada com grande interesse nos últimos anos, mas ainda não existe tecnologia comercial para sua implantação em larga escala.

O etanol combustível pode ser utilizado em duas formas: álcool etílico hidra-

tado carburante (AEHC) ou álcool etílico anidro carburante (AEAC). O AEAC possui teor alcoólico de, no mínimo, 99,3 % em massa e é utilizado como aditivo na gasolina, enquanto o AEHC, com teor entre 92,6 e 93,8 % em massa de etanol [12], pode ser utilizado diretamente em motores movidos a álcool ou carros bi-combustíveis (*flex-fuel*).

Além de combustível, o etanol também pode ser utilizado como matéria prima na produção de diferentes produtos químicos produzidos normalmente a partir de derivados do petróleo, como o eteno. O aumento nos preços do petróleo motiva também o desenvolvimento de rotas de produção alternativas para este e outros petroquímicos básicos, sendo a alcoolquímica uma alternativa cada vez mais atraente.

Neste trabalho foram realizadas simulações dos processos de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e do bagaço, com o objetivo de analisar o consumo de energia de cada processo, além de investigar oportunidades de melhoria nos mesmos.

1.1 Estrutura da dissertação

Esta dissertação é dividida em capítulos, nos quais são abordados os seguintes assuntos:

No Capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura, considerando-se especificamente a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e de materiais lignocelulósicos. Neste capítulo é apresentada a descrição do processo de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar e uma revisão de processos de produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos, como o bagaço da cana-de-açúcar.

A caracterização termodinâmica do sistema é apresentada no Capítulo 3. Neste capítulo são apresentadas as bases para escolha dos modelos termodinâmicos utilizados na simulação dos processos de produção de etanol.

No Capítulo 4 é feita a descrição da simulação do processo de produção de etanol. São considerados tanto o processo convencional de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, quanto um processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar por meio de um processo do tipo *Organosolv* com ácido diluído. Um diagrama de blocos do processo integrado de produção de etanol a partir do caldo e do bagaço da cana-deaçúcar é apresentado no Apêndice A.

Resultados de diferentes simulações do processo de produção de etanol, envolvendo o estudo do impacto de algumas variáveis e diferentes configurações do processo são apresentados no Capítulo 5.

Diferentes simulações de processos de destilação azeotrópica homogênea e heterogênea são apresentados no Capítulo 6. Neste capítulo são apresentados estudos envolvendo as simulações de diferentes configurações de processo e solventes alternativos, visando obter as melhores condições de operação da etapa de desidratação. Dois trabalhos relacionados ao assunto e apresentados em congressos são reportados neste capítulo: Anhydrous bioethanol production in one side stream distillation column using bioglycerol as solvent e Anhydrous Bioethanol for Fuels and Chemicals - Evaluations of Alternative Distillations and Solvents.

A avaliação do consumo de energia e algumas oportunidades de integração energética nos processos são abordadas no Capítulo 7. Neste capítulo são reportados dois trabalhos apresentados em eventos: Evaluation of Energy Demand during Bioethanol production from Sugarcane and Sugarcane Bagasse - Computer based Scenario Approach e Bioethanol production from sugarcane and sugarcane bagasse - investigation of plant performance and energy consumption. Outros trabalhos são apresentados no Apêndice D.

O estudo de melhorias no processo de fermentação alcoólica, considerando-se principalmente a temperatura de condução da fermentação, é apresentado no Capítulo 8. Neste capítulo é apresentado também o trabalho *Efficient cooling of fermentation vats in ethanol production - Part 1.*

As conclusões e sugestões de trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 9.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Desde a década de 1930 é obrigatória a adição de 5 % de etanol anidro (em volume) à gasolina importada comercializada no Brasil [13]. A produção de etanol foi implantada em larga escala para uso em motores a álcool em 1975, quando o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). No mesmo ano foi lançado o primeiro carro movido a álcool e aumentado o teor de etanol na gasolina de 5 para a faixa de 20 a 25 % [9]. A produção de etanol cresceu muito até o fim dos anos 80, quando os preços do petróleo caíram, e sofreu uma grande queda no fim dos anos 90, crescendo novamente a partir de 2003 devido ao lançamento dos carros bicombustíveis (*flex-fuel*). Na Figura 2.1 está representada a produção brasileira de cana-de-açúcar, açúcar e etanol entre a safra de 1948-1949 e a safra de 2005-2006.

No Brasil a principal matéria prima para produção de etanol é a cana-deaçúcar, que foi trazida ao país na época colonial. A cana-de-açúcar é atualmente a matéria prima mais eficiente para produção de etanol; a quantidade de energia fóssil necessária para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é muito menor do que aquela para a produção de etanol do milho nos Estados Unidos: a relação entre energia produzida e energia fóssil consumida é igual a 1,34 no caso do milho [14] e 9 no caso da cana [15].

Um dos principais subprodutos da produção de açúcar e etanol a partir da canade-açúcar é o bagaço. O bagaço da cana é utilizado na produção de vapor e energia elétrica por meio de sua queima em caldeiras, o que permite que as usinas sejam autosuficientes em energia elétrica, ou mesmo que sejam fornecedoras de energia elétrica no caso de ligação com a rede e utilização de sistemas eficientes de cogeração. Assim como outros materiais lignocelulósicos, o bagaço da cana-de-açúcar pode também ser utilizado para produção de etanol por meio do processo de hidrólise.



Figura 2.1: Produção brasileira de cana-de-açúcar, açúcar e etanol entre as safras de 1948-1949 e 2005-2006 [5].

O grande potencial de crescimento da produção de cana-de-açúcar no Brasil e da demanda internacional por etanol, como substituto ou aditivo da gasolina para promover redução de emissões de gases causadores do efeito estufa, motiva a investigação e o desenvolvimento de processos de produção mais eficientes, incluindo aqueles que utilizam materiais lignocelulósicos como matéria prima. A produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos tem sido estudada com grande interesse nos últimos anos, mas sua produção em escala comercial ainda não se tornou viável. Estudos relativos à integração energética, aumento do rendimento fermentativo e integração de operações unitárias [16], aumento do rendimento das reações de hidrólise e ao aproveitamento completo de todas as frações do bagaço são necessários para viabilizar a tecnologia de hidrólise.

Neste capítulo é apresentada uma revisão sobre o processo convencional de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e sobre processos de hidrólise do bagaço para produção de etanol.

As informações apresentadas na seção 2.1 foram obtidas em visitas realizadas à Usina da Pedra, unidade produtora de açúcar e álcool localizada no município de Serrana, SP, exceto quando declarado diferentemente. Apesar desta ser uma destilaria anexa, as informações obtidas na Usina da Pedra consideradas neste trabalho, tais como detalhes sobre a colheita e recepção da cana-de-açúcar, etapas do tratamento de caldo, operações de fermentação e destilação, são aplicáveis a uma destilaria autônoma como a considerada neste trabalho.

2.1 Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar pertence ao gênero Saccharum, da família das gramíneas. A sacarose é estocada predominantemente nos colmos da planta da cana-de-açúcar, que é constituída basicamente de um sistema radicular, de colmos e de folhas que se encontram arranjadas ao redor da cana, nos nódulos entre os colmos e na parte superior da planta, onde se localiza a "ponta" ou "palmito". A composição básica da cana-de-açúcar é apresentada na Tabela 2.1.

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 2.1: Composição básica da cana-de-açúcar [1].

Nos itens a seguir é apresentada a descrição do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma, ou seja, uma usina que produz somente etanol.

2.1.1 Colheita e limpeza da cana

A colheita da cana pode ser feita manualmente ou utilizando-se colhedeiras mecânicas. No caso da colheita manual é necessário realizar a queima da cana, pois as folhas da planta consistem de lâminas que podem ferir os trabalhadores rurais. Atualmente, a colheita manual ainda é utilizada em cerca de 50 % das usinas do estado de São Paulo. Em grande parte das regiões onde é feita a colheita mecanizada, a cana é previamente queimada, pois o rendimento das colhedeiras é menor no caso da colheita de cana "crua" (isto é, sem queima), além de ser maior o arraste de terra e o desgaste dos equipamentos. A cana é transportada para a área industrial da usina principalmente por meio de caminhões.

A colheita da cana deve seguir controle de tráfego de caminhões e colhedeiras e planejamento dos canaviais, de modo a reduzir o tempo de espera entre a colheita e o processamento, o que diminui a contaminação bacteriana e a formação de dextranas. O armazenamento da cana não deve ser realizado pelos mesmos motivos, e um controle rigoroso deve ser feito de modo a evitar filas de caminhões transportando a cana no pátio da usina.

Dependendo do tipo de colheita, a cana que chega à usina apresenta características distintas, com grande impacto no rendimento total do processo de produção de etanol. A queima da cana, por exemplo, aumenta as perdas de açúcares e destrói a palha, que pode ser utilizada como combustível para geração de vapor e energia elétrica na usina. Melhorias tecnológicas no sistema de colheita e transporte da palha têm sido incentivadas, já que a queima da cana tem eliminação gradual prevista em lei no estado de São Paulo [17]. Estas melhorias devem tornar viável o aproveitamento energético da palha, o que pode levar à produção de maiores excedentes de energia elétrica para venda à rede, ou mesmo ao aumento da produção de etanol a partir da hidrólise do bagaço. Além disso, a permanência de certa quantidade de palha no campo é de grande importância quando se considera a manutenção do canavial, pois a palha evita o crescimento de outras espécies, diminuindo o consumo de herbicida necessário ao cultivo. Por outro lado, a presença de folhas e palha na cana que chega à usina para processamento prejudica o processo de extração dos açúcares, já que se diminui a eficiência deste processo devido à maior quantidade de fibras na alimentação das moendas.

A queima da cana deve ser evitada sempre que possível, para que diminuam as perdas de açúcares por exsudação, aumente a proteção do solo devido à permanência da palha no campo (contribuindo para a economia de insumos agrícolas como herbicidas)
e a disponibilidade da palha, com a possibilidade de seu uso como combustível e conseqüente diminuição de emissões desnecessárias de dióxido de carbono na atmosfera. A colheita mecanizada deve ser utilizada com maior freqüência nos próximos anos, tanto por uma questão de custos (é cada vez mais barata, em relação à colheita manual), quanto por um problema de escassez de mão de obra no campo, já que em algumas regiões faltam cortadores de cana (como por exemplo na região de Ribeirão Preto, SP, um dos maiores centros produtores de cana-de-açúcar no mundo). Um dos maiores impedimentos para a eliminação da colheita manual é a declividade dos terrenos, já que as colhedeiras mecânicas comerciais não são adequadas para trabalhar em regiões onde a declividade é maior que 12 %.

A cana que chega às usinas contém certa quantidade de terra e outras impurezas arrastadas durante o processo de colheita que podem prejudicar grandemente o processo de produção de açúcar e álcool, aumentando a proliferação de microorganismos, prejudicando a etapa de tratamento de caldo e, conseqüentemente, a fermentação. Usualmente a cana descarregada nas mesas ou esteiras de alimentação das moendas 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 (até 2 % dos açúcares da cana), principalmente no caso da cana picada, ou seja, daquela que foi colhida mecanicamente. Por este motivo a limpeza com água deve ser evitada, o que levará também a uma maior economia de água no processo.

Deve então ser considerada a eliminação da limpeza da cana com água e a utilização de um sistema de limpeza a seco. Um exemplo é a utilização de um sistema composto 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. A cana limpa passa então por mesas de distribuição, sendo nivelada por meio de um conjunto de facas giratórias chamadas de niveladores. As células da cana são abertas utilizandose desfibradores, que são compostos por uma série de martelos giratórios que promovem o esmagamento da cana com o objetivo de facilitar a extração dos açúcares na etapa seguinte. Além disso, um eletroímã localizado na esteira retira eventuais materiais metálicos presentes na cana.

2.1.2 Extração dos açúcares

No Brasil a extração dos açúcares contidos na cana é feita usualmente por meio de moendas. A unidade de extração consiste de duas moendas contendo cerca de 6 ternos cada. Cada terno possui 4 rolos: pressão, entrada, saída e superior. Duas moendas devem ser utilizadas para evitar interrupções na produção devido a paradas. Os ternos, usualmente acionados por turbinas a vapor, devem ser eletrificados para promover maior economia de energia. Nas moendas, a cana desfibrada passa entre os rolos e é comprimida a pressões elevadas, o que promove a liberação do caldo de dentro das células da cana. No sexto (ou último, no caso de menor número de ternos) terno das moendas há utilização de água de embebição, utilizada para aumentar a extração dos açúcares contidos na cana. O caldo obtido no sexto terno serve como embebição do quinto, e assim sucessivamente até o segundo terno (no primeiro terno não há necessidade de embebição), constituindo o sistema de embebição composta. A água utilizada na embebição é proveniente do condensado dos evaporadores, e sua temperatura é da ordem de 50°C. No último terno de moendas são obtidos o caldo cru e o bagaço da cana-de-açúcar, com teor de água de cerca de 50 % em massa.

Outra opção para a extração dos açúcares é o uso de difusores, que promovem a extração dos açúcares por meio de um processo de lixiviação. A desvantagem da utilização de difusores é o fato de que o preparo da cana precisa ser mais rigoroso, com maior abertura das células para permitir maior extração dos açúcares. No processo de difusão o 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. Como vantagens do difusor em relação às moendas podem ser citados menor consumo de potência, menores índices de infecção, menor desgaste, menores quantidades de sólidos no caldo e nível de extração igual ou superior àquele das moendas [18]. 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, seguida da aquisição dos demais ternos. No caso do difusor o investimento inicial consiste na compra de todo o equipamento (difusor e pelo menos um terno de moenda).

O bagaço obtido no processo de extração é utilizado como matéria prima para produção de energia nas caldeiras. Dependendo da pressão e eficiência das caldeiras, o bagaço de cana-de-açúcar gerado na usina pode ser responsável por fornecer toda a energia necessária para o processo produtivo e ainda gerar energia excedente, que pode ser exportada para a rede e abastecer outras regiões. O bagaço excedente do processo de geração de energia pode ser utilizado como matéria prima para a produção de etanol por meio do processo de hidrólise, quando esta tecnologia se tornar viável, ou pode ser vendido para outras fábricas, sendo utilizado como combustível em caldeiras, tais como fábricas de sucos.

2.1.3 Tratamento do caldo

O principal produto presente no caldo de cana é a sacarose. O objetivo do processo de tratamento de caldo é a recuperação da sacarose presente no caldo obtido na etapa de extração em condições adequadas para o bom andamento do processo fermentativo. Por este motivo deve ser obtido um caldo com a menor quantidade de impurezas e contaminantes possível, com a concentração adequada de substrato para evitar inibição da atividade da levedura e que permita a produção de um vinho com concentração final de produto (etanol) que possibilite o menor consumo de energia nas etapas de separação.

A composição do caldo de cana varia em função de diversos fatores, dentre eles: variedade da cana, estado de maturação, clima, idade, tipo de solo, adubação, etc. A composição química do caldo varia dentro dos limites indicados na Tabela 2.2.

Dentre os sólidos solúveis, a composição dos caldos varia dentro dos limites indicados na Tabela 2.3.

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

Tabela 2.2: Composição média dos caldos de cana-de-açúcar [1].

Tabela 2.3:	Teor	médio	de	sólidos	solúveis	nos	caldos	de	cana-de-açúcar	[2	[]
-------------	------	-------	----	---------	----------	----------------------	--------	----	----------------	----	----

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

Tratamento físico

Inicialmente o caldo passa por um tratamento físico para remoção de partículas em suspensão, principalmente bagacilho e areia, que correspondem a uma fração entre 0,1 e 1,0 % do caldo misto. Para atingir este objetivo devem ser utilizados peneiras e hidrociclones, que promovem a eliminação de impurezas grosseiras do caldo. A instalação destes equipamentos é essencial para evitar sobrecarga dos decantadores e filtros, além de evitar desgaste excessivo de bombas e outros equipamentos e contribuir para a melhoria da qualidade e rendimento do produto final.

As peneiras são utilizadas para remoção de sólidos insolúveis presentes no caldo acima de uma determinada granulometria, dependendo da especificação da peneira. Dentre os principais tipos de peneiras empregados nas usinas atualmente destacam-se as rotativas, vibratórias e DSM. A separação das partículas é determinada pela abertura da tela utilizada na peneira [19].

Os hidrociclones promovem a separação das partículas mais pesadas do caldo por meio do princípio de separação centrífuga. O material grosseiro que sai pelo fundo arrasta consigo certa quantidade de açúcar. Por este motivo deve ser feita a lavagem do material obtido no primeiro hidrociclone, e esta mistura deve passar por um segundo hidrociclone para recuperação dos açúcares arrastados. Neste caso, a separação das partículas é definida pelo diâmetro de corte, ou seja, pelo tamanho da partícula [19].

Para um bom funcionamento dos hidrociclones é essencial a manutenção de pressão constante na entrada destes, o que pode ser obtido a partir da utilização de um tanque-pulmão do caldo misto e um tanque entre o 1° e 2° hidrociclones com controle de nível [19].

Tratamento químico

Após a remoção de fibras e terra no tratamento físico, é necessária a remoção de outras impurezas do caldo, presentes na forma de compostos solúveis ou insolúveis, partículas coloidais e suspensões. Esta etapa do tratamento caracteriza-se como um tratamento químico, no qual as impurezas insolúveis devem ser totalmente removidas, enquanto que somente parte das impurezas solúveis e a maioria das impurezas coloidais podem ser removidas. Outro objetivo do tratamento químico é a neutralização do caldo, para evitar a inversão e decomposição da sacarose. O pH da cana "in natura" varia entre 4,7 e 5,6. Em meio ácido, a sacarose sofre um processo de hidrólise que resulta na formação de açúcares redutores glicose e frutose. Estes monossacarídeos, por sua vez, sofrem decomposição a hidroxi-metil-furfural (HMF) em meios fortemente ácidos, em seguida a ácidos orgânicos (levulínico e fórmico) e posteriormente gás carbônico [19].

Em meios alcalinos a sacarose permanece estável até temperaturas próximas de 80 °C, pois a ligação entre os grupos glucosídicos dos dois componentes da sacarose é muito mais estável nestes meios que em meio ácido. Acima desta temperatura ocorre a decomposição da sacarose e formação de furfural, 5-hidroximetil-2-furfural, metil glioxil, gliceraldeído, dioxiacetona, acetona, ácido lático e outros compostos [2].

Os objetivos gerais do tratamento de caldo aplicados ao processo de produção

de etanol são: máxima eliminação de não-açúcares; máxima eliminação de colóides; máxima taxa de sedimentação; volume mínimo de lodo; pH do caldo ajustado de forma a evitar a decomposição dos açúcares redutores [19]. Não é necessária a sulfitação do caldo, pois a presença de cor no caldo, que é o principal motivo pelo qual é realizada a sulfitação, não altera a qualidade do produto final no caso da produção de etanol.

O tratamento químico do caldo é feito por meio da adição de fosfato (na forma de ácido fosfórico), cal e polímero floculante, que promovem a correção do pH do caldo até a faixa de 7,0 a 7,2, a reação com ácidos orgânicos presentes no caldo e a coagulação e floculação das partículas para posterior retirada por meio de decantação. A adição de ácido fosfórico é feita anteriormente à adição de cal, e é baseada no teor de fosfatos do caldo, de modo a atingir uma concentração de fosfato entre 200 e 300 ppm [20]. As vantagens da aplicação de ácido fosfórico são: alta taxa de sedimentação; lodo mais concentrado, com maior facilidade de filtração; açúcar de melhor qualidade.

Posteriormente à adição de ácido fosfórico, o caldo é aquecido até 70 °C. Em seguida, o leite de cal é adicionado e o caldo passa por um novo aquecimento, atingindo 105°C. Caso o aquecimento seja feito a temperaturas inferiores, podem ocorrer problemas na clarificação como formação deficiente de flocos, coagulação e eliminação de gases incompleta. No caso de temperaturas elevadas podem ocorrer destruição e perdas de açúcares, além de haver consumo excessivo e desnecessário de vapor de aquecimento. Alternativas de aquecimento são o uso de trocadores de calor a placas regenerativos ou trocadores de calor por contato direto (APCD), em que o caldo é aquecido com vapor liberado pelo caldo esterilizado.

A cal, CaO, é adicionada na forma de leite de cal, Ca(OH)₂ com concentração de 4 a 7 °Bé (equivalente à concentração da solução), e esta operação recebe o nome de calagem [19]. A calagem promove a neutralização dos ácidos orgânicos e fosfatos presentes no caldo, formando um precipitado após o aquecimento que contém sais insolúveis de cálcio. O principal sal formado é o fosfato de cálcio, que ao precipitar arrasta também matéria coloidal e em suspensão; daí a necessidade de se adicionar fosfato e garantir uma quantidade mínima deste composto no caldo.

Em seguida, o caldo passa por um balão de flash com o objetivo de remover

gases incondensáveis que prejudicam o processo de decantação. Quando esta etapa não é realizada de forma satisfatória, bolhas de ar permanecem aderidas aos flocos e dificultam a separação de partículas na decantação. Por este motivo, o caldo deve ser aquecido até 105°C (cerca de 5 a 7°C acima da temperatura de ebulição da água) e enviado a um balão de flash a pressão atmosférica para eliminação de todo o ar presente no caldo. Após a passagem pelo flash a temperatura do caldo diminui para cerca de 98°C [19].

Em muitas usinas a adição de cal e fosfato é negligenciada no tratamento de caldo para produção de álcool. Tal prática deve ser abolida, já que a fermentação é afetada por compostos presentes no caldo que não são retirados no caso de ausência destes processos.

Flash, decantação e filtração Após a passagem pelo flash, o caldo recebe adição de polímero floculante (normalmente uma poliacrilamida de elevada massa molecular) na quantidade de 2 a 3 ppm de solução de 0,1 % e é encaminhado aos decantadores, onde será retirado o lodo contendo as impurezas depositadas. A adição de polímero é feita com o objetivo de promover a formação de flocos mais densos e de maior tamanho no processo de clarificação, visando: maior velocidade de sedimentação; compactação e redução do volume do lodo; produção de lodo com maior facilidade de filtração, o que leva à formação de um filtrado mais limpo; e menores perdas de sacarose na torta de filtro [19].

Na decantação do caldo ocorre a separação das impurezas presentes no caldo por meio da deposição das partículas que foram conglomeradas durante as etapas de calagem e adição de polímero floculante. A eficiência do decantador depende principalmente do pH do caldo após a calagem, temperatura, vazão uniforme, remoção de gases incondensáveis no flash, quantidade de fosfato, adição de polímero floculante e da própria qualidade da cana. Temperaturas menores que 98 °C 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 [19]. O lodo obtido na decantação contém certa quantidade de açúcares, que é recuperada por meio da filtração deste lodo. O filtro rotatório é o tipo mais comum nas usinas. O filtro recebe água de lavagem para aumentar a recuperação de açúcares e bagacilho (finos de bagaço) para aumentar a retenção dos flocos, consequentemente facilitando a separação de sólidos. A torta de filtro obtida é utilizada como fertilizante na lavoura, e o filtrado é misturado ao caldo logo após a adição de cal. O retorno da corrente de reciclo constitui etapa em que energia é perdida, pois a corrente volta a baixas temperaturas para o tratamento químico. A corrente de reciclo do filtrado deve voltar ao processo antes do aquecimento final para que flutuações de temperatura não ocorram no decantador e prejudiquem o processo de decantação. Além disso, a água adicionada aumenta a diluição do caldo, aumentando portanto a quantidade de água a ser evaporada nos evaporadores múltiplo efeito. No entanto, o reciclo da corrente de filtrado é importante para diminuir as perdas de açúcares no processo.

Concentração e esterilização do caldo

Como o caldo clarificado possui cerca de 15 % Brix, é necessário que este seja concentrado e esterilizado antes da etapa de fermentação para que o grau alcoólico do vinho não seja muito baixo. A concentração do caldo deve ser feita em evaporadores múltiplo efeito com cinco ou seis estágios. A configuração dos evaporadores pode ser do tipo co-corrente (vapor e caldo fluem na mesma direção; é a configuração mais comum nas usinas), contra-corrente (vapor e caldo fluem em direções contrárias) ou mista.

Somente uma parte do caldo é concentrada, de modo a atingir uma concentração final de açúcares no mosto de cerca de 22 % Brix. Convencionalmente utiliza-se a concentração de parte do caldo até 65 % Brix, sendo este caldo concentrado misturado ao caldo clarificado e encaminhado à esterilização.

A esterilização do caldo concentrado é feita a partir de um tratamento do tipo HTST (do inglês *High Temperature Short Time*), em que o caldo é aquecido até cerca de 130°C, permanecendo nesta temperatura por cerca de 30 minutos, sofrendo então rápido resfriamento até a temperatura de fermentação, da ordem de 32°C. Este tratamento é feito para diminuir a contaminação por microorganismos que podem afetar a etapa de fermentação.

O aquecimento é feito empregando-se vapor. O resfriamento pode ser realizado primeiramente via APCD (aquecimento por contato direto) ou trocadores de placas regenerativos, seguido de posterior resfriamento com água até a temperatura de fermentação.

O caldo concentrado e esterilizado pronto para ser enviado à unidade de fermentação é conhecido como mosto. Muitas usinas não realizam a esterilização do mosto antes de enviá-lo às unidades de fermentação, o que afeta negativamente o processo fermentativo.

2.1.4 Fermentação alcoólica

O processo de fermentação alcoólica consiste de uma série de reações químicas catalisadas por um microorganismo, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, indicadas na Figura 2.2.

A fermentação alcoólica se dá em condições de anaerobiose como meio de provisão de energia para manutenção das atividades vitais e crescimento. A seqüência de reações pode ser resumida como:

$$Glicose \xrightarrow{levedura} Etanol + CO_2 \tag{2.1}$$

As reações que ocorrem na fermentação alcoólica do mosto, resumidas na Equação 2.1, podem ser representadas pelas seguintes etapas:

Inicialmente a sacarose presente no caldo é invertida a glicose e frutose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \to 2C_6H_{12}O_6 \tag{2.2}$$

A frutose é invertida a glicose e etanol é produzido a partir da conversão das hexoses, de acordo com a Equação 2.3:

$$C_6 H_{12} O_6 \to 2 C_2 H_5 OH + 2 C O_2$$
 (2.3)



Figura 2.2: Seqüência de reações enzimáticas da fermentação alcoólica de carboidratos endógenos (glicogênio e trealose) ou exógenos (sacarose e maltose) conduzida por *Saccharomyces* [6].

O rendimento estequiométrico da reação 2.3 é de 0,511 g etanol/g glicose. No entanto, parte dos açúcares presentes no meio é consumida em reações paralelas necessárias para a síntese de etanol. Como mostrado na Figura 2.2, outros produtos podem ser formados, dentre eles o glicerol e ácidos orgânicos, principalmente acético e succínico, além de outros álcoois e levedura. Por estes motivos costuma-se observar rendimentos na fermentação alcoólica industrial da ordem de 90 %. 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 [21].

A produção destes subprodutos implica diretamente em redução da produção de etanol, mas alguns deles são fundamentais para preservar a atividade microbiana. O ácido succínico é produzido nas reações de fermentação e possui atividade antibacteriana, e o glicerol é importante para a manutenção do crescimento da levedura.

Na indústria brasileira, a fermentação alcoólica para produção de etanol é feita de duas formas principais: batelada alimentada com reciclo de células (processo Melle-Boinot) e contínua.

Processo Melle-Boinot

No processo Melle-Boinot, mosto e fermento são adicionados à dorna de fermentação, bem como produtos químicos como anti-espumante e agente dispersante, conforme a necessidade. Inicialmente a dorna é preenchida com a suspensão de levedura, conhecida como "pé-de-cuba", que possui entre 28 e 30 % (v) de células, até completar cerca de 25 % do volume da dorna. Em seguida é adicionado mosto até que seja completado o volume útil da dorna. O tempo de enchimento leva cerca de 5 h, dependendo do tamanho da dorna. O tempo total da fermentação varia entre 8 e 13 h dependendo também do tamanho da dorna e da temperatura na qual é conduzida a fermentação. Após este período o vinho é retirado da dorna e encaminhado às centrífugas, nas quais são recuperadas as células. A dorna possui um sistema de resfriamento composto por serpentinas ou trocadores de calor a placas para manter sua temperatura em níveis adequados para o bom andamento do processo fermentativo, já que a reação de produção de etanol é exotérmica.

O vinho levedurado possui teor alcoólico entre 8 e 12 % (v/v) além de cerca de 11 % de levedo em volume, dependendo das condições da fermentação. Após o fim da fermentação é feita a neutralização do vinho por meio da adição de soda. O vinho levedurado passa então por uma centrífuga, na qual é obtida uma suspensão de

leveduras com concentração de cerca de 35 % de células (v). A levedura obtida passa por uma segunda centrífuga, onde recebe água de lavagem. A fase leve é misturada ao vinho delevedurado e encaminhada à unidade de destilação, enquanto a levedura é obtida com concentração de cerca de 70 % de células (v).

Na corrente rica em levedo obtida na segunda centrífuga é feita uma purga. O leite de levedura restante é encaminhado para uma dorna onde sofre tratamento para evitar a contaminação por bactérias e promover a remoção de etanol e ácidos de dentro da célula.

Um esquema simplificado do processo Melle-Boinot é apresentado na Figura 2.3.



Figura 2.3: Esquema simplificado do processo Melle-Boinot de fermentação.

Processo contínuo

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. O processo apresenta as seguintes vantagens em relação ao processo batelada: menores equipamentos, tempo de uso otimizado, elevado rendimento médio, obtenção de vinho uniforme, maior facilidade de uso de controle avançado. Dentre as desvantagens, podem ser citadas as seguintes: maior possibilidade de infecção, possibilidade de mutantes menos produtivos, dificuldade de operação em estado estacionário [22]. Apesar destas desvantagens, a fermentação contínua parece ser a melhor opção dentre as destilarias de grande porte, oferecendo vantagens em termos de custo instalado, custos referentes à mão de obra e energia envolvidos no processo e vantagens relacionadas a controle operacional, instrumentação e automação.

No caso da fermentação alcoólica, que é um processo que apresenta a velocidade de desenvolvimento do microorganismo como uma função da concentração do substrato e, portanto, do tempo da reação, é mais vantajoso trabalhar com reatores de mistura em série do que com um único reator. Como a levedura sofre inibição pelo produto, o uso de reatores em série permite que a fermentação seja conduzida em meios de baixo teor de etanol nos primeiros reatores do sistema, ocorrendo inibição pelo produto somente nos estágios finais da fermentação. O sistema com múltiplos estágios apresenta facilidades operacionais como esgotamento total do mosto, possibilidade de obtenção de elevados teores alcoólicos sem intoxicação da levedura e maior estabilidade do processo, já que a levedura só sofre inibição pelo produto nos últimos estágios, que são os que apresentam maiores concentrações de etanol [7].

A utilização de reatores tubulares no processo de fermentação alcoólica não é recomendada, pois a liberação de gás carbônico altera o comportamento da mistura e dificilmente ocorre na prática um fluxo tubular. O arranjo de reatores de mistura em série permite que o resultado obtido seja semelhante àquele que seria obtido quando da utilização de reatores tubulares, sem os problemas que então ocorreriam. A utilização de quatro dornas seqüenciais foi definida como a configuração ótima para o processo [7].

O processo de fermentação contínua normalmente utilizado na indústria consiste de 3 a 5 reatores de mistura perfeita (CSTR) ligados em série com reciclo de células. O primeiro reator da série recebe o mosto, proveniente da unidade de tratamento de caldo, e a levedura, proveniente da seção de tratamento do fermento, que por sua vez recebeu a levedura utilizada nos reatores após passagem pelas centrífugas. Cada reator possui um sistema de resfriamento (serpentinas ou trocador de calor a placas) independente, de modo a manter a temperatura da reação em níveis adequados (28 a 32 °C), já que a reação de conversão de glicose a álcool etílico é exotérmica.

A alimentação do segundo reator é constituída pelo produto da primeira, que já possui certa quantidade de etanol, além de levedura, água, açúcares e outros produtos da fermentação. Cada reator recebe como alimentação o produto do reator anterior. O produto do último reator é chamado de vinho levedurado, que é uma solução diluída de etanol que contém água, etanol, células de levedura, açúcares não consumidos e outros produtos formados no decorrer das reações de fermentação, além de impurezas presentes no caldo.

A concentração de células no vinho levedurado varia entre 30 e 45 g/L (base seca) [23]. O vinho levedurado é centrifugado para recuperação da levedura, sendo obtidos dois produtos: vinho delevedurado, que é purificado nas unidades de destilação e desidratação, e o creme de levedura, que é composto por uma solução concentrada de células de levedura e é encaminhado à seção de tratamento de fermento.

O vinho delevedurado pode conter até 3 g/L de células [7]. O teor de etanol do vinho delevedurado depende grandemente da temperatura dos reatores e do teor de açúcar no caldo, variando entre 8 e 12 % (massa), dependendo das condições da fermentação. O creme de levedura constitui a alimentação da seção de tratamento de fermento e possui concentração de células de 160 a 200 g/L (base seca) [23].

Um esquema do processo de fermentação contínua proposto por ANDRIETTA [7] é apresentado na Figura 2.4.

Tratamento de fermento

A unidade de tratamento de fermento é constituída por 2 a 4 tanques agitados, onde o fermento recebe água na relação aproximada de 1:1 e ácido sulfúrico. A água é adicionada para eliminar o poder tampão do creme, diminuir a concentração de compostos que inibem o microorganismo, tais como o etanol, e adição de oxigênio ao meio. O ácido sulfúrico é adicionado para ajustar o pH do meio entre 2 e 2,5, de forma a diminuir a proliferação de bactérias entre a levedura [23].



Figura 2.4: Esquema do processo de fermentação contínua para produção de etanol proposto por ANDRIETTA [7].

O volume das cubas de tratamento é suficiente para se obter um tempo de tratamento entre 1 e 2 horas [7]. Após o tratamento de fermento, a levedura é novamente utilizada no processo fermentativo com reciclo de células. O reciclo total de células tende a selecionar de uma população naturalmente heterogênea, aquela que tem maior afinidade com o meio.

Ao fim do tratamento é obtido o "pé-de-cuba", que possui concentração de células de cerca de 28 % (volume).

Fatores que afetam a fermentação alcoólica

Temperatura A temperatura em que é conduzida a fermentação representa uma etapa crítica do processo fermentativo. Em geral, as leveduras são capazes de executar a fermentação alcoólica entre 28 e 35 °C eficientemente. Apesar da taxa inicial de formação de etanol ser maior a temperaturas elevadas (40 °C), a produtividade geral do processo fermentativo diminui devido à inibição pelo produto [24]. Temperaturas elevadas afetam o comportamento da levedura e diminuem o teor alcoólico do vinho, o que aumenta o consumo de energia durante a etapa de destilação e a razão volume de vinhaça/volume de álcool produzido.

Considerando-se a temperatura de fermentação de 28 °C, um vinho de teor alcoólico 13 °GL (% em volume a 15 °C) pode ser obtido. Usualmente a fermentação é conduzida nas usinas em temperaturas próximas dos 33 °C, e o vinho produzido chega a ter teor alcoólico de 8,5 °GL. Considerando-se a produção de vinhaça com 0,02 % em massa de etanol, a produção de vinhaça cairia de cerca de 9 para 6 L vinhaça/L etanol com uma diminuição da temperatura e elevação do teor alcoólico.

Quanto mais água existe no processo, o que ocorre quando a fermentação é conduzida a temperaturas elevadas, maior é a necessidade de volume de equipamento instalado e maior é a energia gasta nas centrífugas, o que corresponde a um maior custo de operação. Além disso, menores temperaturas possibilitam melhores condições de fermentação, com menor inibição da levedura por etanol e menor contaminação bacteriana. Maiores considerações sobre a temperatura da fermentação são feitas no capítulo 8.

Outros fatores O etanol tem efeito inibitório na taxa de crescimento celular a concentrações acima de 0,15 g/L. Além do produto (etanol), a levedura também sofre inibição pelo substrato, que ocorre em concentrações maiores que 150 g/L [25].

Outros fatores que afetam o comportamento da levedura são: qualidade da matéria prima utilizada na fermentação; pH do processo; teor alcoólico do meio; aditivos químicos, tais como ácidos, biocidas, antibióticos, íons Ca e P; contaminação microbiana, que leva à formação de ácidos e outros compostos; floculação celular; qualidade da centrifugação do fermento; tipo de processo fermentativo (batelada alimentada, contínuo); dimensionamento da planta; limpeza e assepsia [26].

2.1.5 Destilação

O vinho delevedurado normalmente possui concentração de etanol entre 7 e 10 % em massa, dependendo das condições do processo fermentativo. Na unidade de destilação é produzido o álcool etílico hidratado carburante (AEHC), que possui entre 92,6 e 93,8 °INPM, ou seja, 92,6 e 93,8 % de etanol em massa. Nas unidades de desidratação é obtido o álcool etílico anidro carburante (AEAC), com teor alcoólico de

99,3 °INPM, no mínimo [12].

O sistema etanol-água constitui uma mistura não ideal, pois os seus componentes formam um azeótropo com fração molar de aproximadamente 89 % etanol (ou 95,6 % em massa) e 11 % água a 1 atm [27]. Um azeótropo é uma mistura de componentes que possui a mesma concentração nas fases líquida e vapor no equilíbrio, não sendo possível a separação dos componentes por destilação convencional. Na Tabela 2.4 são apresentados dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema.

Temperatura	Fração molar de etanol	Fração molar de etanol
$(^{\circ}C)$	na fase líquida	na fase vapor
94,3	0,021	0,199
$91,\!9$	0,033	$0,\!272$
90,0	0,050	0,353
$87,\!3$	0,085	0,411
86,1	0,105	$0,\!458$
85,2	$0,\!125$	$0,\!488$
84,7	0,135	$0,\!484$
81,8	0,315	0,571
$81,\!6$	0,321	0,572
$80,\!6$	0,406	0,619
80,2	0,408	0,625
79,5	0,556	$0,\!675$
79,2	0,602	$0,\!695$
79,1	$0,\!643$	0,713
$78,\! 6$	$0,\!689$	0,741
78,3	0,805	0,814
78,3	0,926	0,917
78,2	0,987	0,985

Tabela 2.4: Dados do equilíbrio líquido-vapor a pressão constante (760 mmHg) para o sistema etanol-água [3].

Na Figura 2.5 está representado o diagrama x-y para o sistema etanol - água a 760 mm Hg, considerando os dados experimentais apresentados na Tabela 2.4 e dados estimados pelo simulador Hysys utilizando-se o modelo NRTL. Nesta Figura é possível verificar a formação do ponto de azeotropia do sistema com teor de etanol igual a 89 % (mol), correspondente a 95,6 % etanol (massa).



Figura 2.5: Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol - água a pressão constante (760 mm Hg).

Por este motivo na unidade de destilação é utilizado um processo de destilação convencional que promove a concentração da mistura até pontos próximos do azeótropo, permitindo a produção de álcool dentro da especificação para ser utilizado como AEHC. Para a produção de álcool anidro são utilizados diferentes processos, sendo os mais utilizados na indústria a destilação azeotrópica homogênea e heterogênea e a adsorção em peneiras moleculares.

A destilação alcoólica tem como objetivo a concentração do vinho até teores alcoólicos próximos ao ponto azeotrópico para a produção de AEHC, com teor de etanol variando entre 92,6 e 93,8 % em massa. Na configuração mais freqüente do processo de destilação alcoólica utilizado nas usinas brasileiras existem 5 colunas: A, A1, D, Be B1. A coluna A é conhecida como coluna de esgotamento do vinho, A1 de epuração do vinho e D de concentração de álcool de segunda. 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. Na Figura 2.6 é apresentado um esquema simplificado do processo de destilação empregado na indústria. A seguir é feita uma descrição das colunas do



conjunto de destilação alcoólica convencional.

Figura 2.6: Esquema simplificado da configuração do processo de destilação empregado na indústria para produção de AEHC.

Coluna A1 A alimentação do vinho se dá no topo da coluna A1, que possui geralmente 8 pratos e tem como função purificar o vinho de substâncias de maior volatilidade e dos gases contaminantes, além de completar o seu aquecimento [28]. O vinho é alimentado a aproximadamente 93 °C, pois foi previamente aquecido de cerca de 30 a 60 °C no condensador E de álcool hidratado da coluna B, e de 60 a 93 °C no trocador de calor K de resfriamento da vinhaça produzida na coluna A.

Os vapores produzidos na coluna A1 servem como alimentação no fundo da coluna D, e o produto de fundo desce diretamente à coluna A.

Coluna A A coluna A está localizada sob a coluna A1 e possui entre 16 e 24 pratos [28]. O produto de fundo da coluna A1 é alimentado no topo da A e esgotado no fundo, sendo produzida a vinhaça. Esta vinhaça é responsável pelo pré-aquecimento de vinho no trocador de calor K. A vinhaça pode conter teor alcoólico da ordem de 0,02 % em massa e é utilizada para fertirrigação do canavial, mas pode ser submetida a biodigestão e utilizada para produção de energia.

Próximo ao topo da coluna A é obtido vapor de flegma, que possui teor alcoólico da ordem de 40 % (massa) e constitui a alimentação da coluna B, sendo alimentado em seu fundo. O aquecimento das colunas é feito no refervedor da coluna A.

Coluna D A coluna D está localizada sobre a coluna A1 e contém geralmente 6 pratos [28]. Nesta coluna são concentrados os produtos mais voláteis do vinho. O vapor obtido no topo da coluna D é condensado no trocador de calor R e no condensador auxiliar R1, sendo que a corrente líquida obtida é dividida em duas partes: uma volta à coluna na forma de reciclo, e a outra é retirada como álcool de segunda. O fundo da coluna Dé fechado, e nele é obtida a corrente de flegma líquida, que é alimentada no fundo da coluna B.

Coluna B A coluna B possui cerca de 40 pratos e está localizada sobre a coluna B1, que possui 13 pratos [28]. Quase todo o vapor produzido no topo da coluna B é condensado nos trocadores de calor E, E1 e E2, sendo que o AEHC é retirado como uma saída lateral líquida um prato abaixo do topo da coluna B e resfriado no trocador de calor J. Este procedimento permite a obtenção de um álcool hidratado de melhor qualidade. No trocador de calor E os vapores alcoólicos do topo da coluna B realizam o pré-aquecimento do vinho, que é posteriormente aquecido no trocador de calor K, promovendo o resfriamento da vinhaça no fundo da coluna A1. O vinho aquecido é então alimentado na coluna A1. O produto de fundo da coluna B constitui a alimentação do topo da coluna B1.

Coluna B1 No fundo da coluna B1 é obtida a flegmaça, que deve conter teor alcoólico inferiores a 0,02 % em massa. Alternativamente, em caso de obtenção de flegmaça com teores alcoólicos mais elevados é feito o seu reciclo na coluna A1 para recuperação de etanol. Nos pratos inferiores da coluna B é retirado o óleo fúsel, composto essencialmente por uma mistura de álcoois superiores, etanol, água e outros componentes, com composição variando em função da matéria prima, tipo de levedura, condições de fermentação, etc. O principal componente do óleo fúsel é o álcool iso-amílico.

Energia é fornecida na forma de vapor de baixa pressão no fundo das colunas $A \in B$ por contato direto (via injeção no borbotor) ou indireto (utilizando trocadores de calor).

2.1.6 Desidratação

Para sua utilização em mistura com a gasolina, o AEHC deve ser desidratado de modo a alcançar teor alcoólico superior a 99,3 % em massa. A desidratação do etanol não pode ser feita por meio de destilação convencional devido à existência do azeótropo com concentração de etanol de 95,6 % (massa) a 1 atm, portanto métodos alternativos de separação devem ser utilizados para produzir etanol anidro.

Os principais métodos de desidratação utilizados atualmente na indústria sucroalcooleira brasileira são: destilação azeotrópica com cicloexano, destilação extrativa com monoetilenoglicol e adsorção em peneiras moleculares. Uma descrição destes e de outros processos com potencial de aplicação para desidratação de etanol é feita nos itens a seguir.

Destilação azeotrópica

A destilação azeotrópica, ou destilação azeotrópica heterogênea, consiste na adição de um terceiro componente, chamado componente de arraste, com a finalidade de formar um novo azeótropo com um dos componentes presentes inicialmente na mistura. O novo azeótropo formado deve ser heterogêneo, de modo a provocar a formação de duas fases líquidas. O novo azeótropo é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo ponto de ebulição) da coluna, enquanto que um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna. Uma segunda coluna deve ser utilizada para recuperação do componente de arraste [29]. Um esquema simplificado do processo de destilação azeotrópica heterogênea com formação de azeótropo de mínimo, como ocorre na produção de etanol anidro com cicloexano, é mostrado na Figura 2.7.



Figura 2.7: Esquema simplificado do processo de destilação azeotrópica para produção de etanol anidro.

Durante muitos anos o benzeno foi utilizado como componente de arraste na separação do sistema etanol-água. Quando adicionado à mistura azeotrópica etanolágua, o benzeno forma um azeótropo ternário de mínimo ponto de ebulição e é retirado no topo da coluna azeotrópica. Este azeótropo é encaminhado a um condensador, no qual ocorre sua condensação e eventualmente um resfriamento; o condensado é encaminhado a um decantador e duas fases líquidas são formadas: a fase rica em solvente (orgânica) retorna para a coluna azeotrópica junto a uma corrente de reposição de solvente, e a fase pobre em solvente é encaminhada à outra coluna de destilação, onde água é obtida no fundo e uma mistura de benzeno, água e etanol é obtida no topo e encaminhada à coluna azeotrópica para recuperação do etanol e do componente de arraste [30]. Entretanto, como o benzeno é um composto potencialmente cancerígeno, seu uso foi proibido e a partir de 1997 tornou-se obrigatória a utilização de outros métodos de produção de álcool anidro, sendo os mais comuns a destilação azeotrópica com cicloexano, destilação extrativa ou o processo de adsorção em peneiras moleculares.

Hoje a maior parte das usinas que utilizavam o processo de destilação azeotrópica com benzeno como componente de arraste utilizam o processo de destilação azeotrópica com cicloexano, que permite a utilização da infra-estrutura existente. Apesar do alto consumo específico de vapor (1,5 - 1,6 kg de vapor/L álcool) este é ainda o processo mais utilizado. O processo apresenta perdas consideráveis de cicloexano como contaminante no álcool anidro [28] e pequenas perdas de etanol na corrente de água da coluna de recuperação do solvente.

Considerando-se que o etanol seria adicionado à gasolina, outros componentes de arraste que poderiam ser utilizados seriam hidrocarbonetos parafínicos, tais como o heptano, pois traços destes componentes no produto final não afetariam a qualidade do combustível.

Uma outra forma de se produzir álcool anidro utilizando-se o cicloexano como componente desidratante é a chamada 4^a Técnica das Usinas de Mélle. Esta técnica consiste na adição de cicloexano na coluna B, que faz parte do processo de destilação do vinho obtido na fermentação e que usualmente produz apenas álcool hidratado. Desta forma, seria possível reduzir o consumo global de vapor do processo de produção de álcool anidro de cerca de 4,2 kg de vapor/L álcool para 2,8 kg vapor/L álcool [28]. Esta técnica, no entanto, não possibilita a produção de álcool hidratado, utilizando toda a infra-estrutura existente para a produção de álcool anidro.

Destilação extrativa

Na destilação extrativa (ou destilação azeotrópica homogênea) um terceiro componente é adicionado à mistura original azeotrópica de modo a alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura e, conseqüentemente, o equilíbrio líquido-vapor dos componentes originais. Neste processo não deve haver separação da mistura em duas fases líquidas, ao contrário do processo de destilação azeotrópica.

Destilação extrativa com agentes de separação líquidos No caso de agentes de separação líquidos, o processo completo de destilação extrativa envolve a coluna extrativa e a coluna de recuperação do solvente. Dentre os solventes utilizados para a separação do sistema etanol-água, destacam-se a glicerina e o monoetilenoglicol (MEG).

A glicerina foi muito utilizada em meados do século passado na produção de AEAC, mas o processo utilizado consistia na verdade de um processo de absorção e entrou em desuso devido aos problemas de automação existentes na época, que não permitiam a operação adequada da seção de recuperação de solvente. A glicerina possui grande afinidade com a água, e para obter a separação desejada era necessário consumir vapor de alta pressão e operar a baixas pressões (da ordem de 5 mm Hg) no refervedor tipo Kettle, que era o equipamento utilizado nas unidades existentes [31].

Na destilação extrativa o solvente deve ter ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição dos componentes da mistura original a ser separada. Dessa maneira, o solvente é adicionado no topo da coluna e "arrasta" um dos componentes da mistura (no caso do sistema etanol-água, a água), enquanto o outro componente (no caso, etanol) é obtido no topo. A mistura de solvente e água passa por uma coluna de destilação convencional, onde são obtidos água no topo e solvente no fundo [30]. O solvente é reciclado de volta à coluna extratora. Pequenas frações de etanol são perdidas na corrente de água da coluna de recuperação de solvente; no caso de perdas elevadas esta solução pode ser reciclada à coluna de destilação convencional para recuperação do etanol arrastado. Na Figura 2.8 é apresentado um esquema simplificado do processo convencional de produção de etanol anidro por meio de destilação extrativa com agente de separação líquido.



Figura 2.8: Esquema simplificado do processo de destilação extrativa com agente de separação líquido para produção de etanol anidro.

Mariller [31] apresenta uma revisão dos primeiros processos utilizados na produção de álcool anidro. Dentre estes processos é apresentado o processo criado por Mariller, Granger e van Ruymbeke , no qual são utilizadas glicerina e soluções glicéricas como agentes desidratantes. Nos seus trabalhos, o uso de glicerina permitia a obtenção de etanol com concentração de 99,2 °GL, enquanto que a utilização de soluções glicéricas permite a produção de álcool muito rico (99,9 - 100 °GL).

As soluções glicéricas utilizadas por Mariller consistiam de soluções de sais como CO_3K_2 , por exemplo, soluções com 60 % de glicerina, 20 % de sal e 20 % de água, pois é muito difícil misturar sais puros à glicerina devido à sua elevada viscosidade a temperatura ambiente. A utilização de soluções aquosas de sais, portanto, é necessária; caso contrário a solução deve ser aquecida para que a mistura não se apresente na fase sólida, já que os sais aumentam muito a compacidade da mistura [31].

Não foram encontradas informações sobre instalações industriais existentes atualmente do processo Mariller-Granger, que é como é conhecido o processo de glicerina criado por Mariller, Granger e van Ruymbeke.

No processo com MEG são utilizados vapor de baixa pressão (2,5 bar), para evaporação do álcool hidratado que é alimentado à coluna extratora, e vapor de média pressão (10 bar) para operação das colunas extratora e de recuperação. Atualmente o processo apresenta consumo de 0,6 a 0,7 kg vapor/L álcool [28].

O processo de destilação extrativa com MEG é o processo de aplicação industrial mais recente, tendo sido implantado em escala industrial na safra de 2001. O processo já foi implantado com integração energética e controle eficientes, e reduções substanciais no consumo de vapor são pouco prováveis. Possibilidades de melhorias do processo seriam a injeção de vapores de AEHC diretamente da unidade de destilação convencional na coluna extratora, diminuindo desta forma o consumo de vapor de baixa pressão, e a aplicação de vácuo na coluna de recuperação do solvente, o que levaria a menor degradação do MEG e diminuiria a necessidade de uso de vapor de alta pressão [28].

Uma segunda opção para configuração do processo de destilação extrativa consiste na utilização de uma única coluna de destilação com retirada lateral de vapor [29]. Esta coluna opera de maneira semelhante à coluna extrativa do processo convencional, mas a existência da saída lateral de vapor permite a obtenção de solvente puro no fundo da coluna e de vapor d'água na saída lateral, eliminando-se a necessidade de uma segunda coluna para recuperação de solvente. Na Figura 2.9 é apresentado um esquema do processo de destilação extrativa alternativa.



Figura 2.9: Esquema simplificado do processo de destilação extrativa alternativa com agente de separação líquido para produção de etanol anidro.

Destilação extrativa salina No caso mais simples da destilação extrativa salina o agente de separação é um sal, mas podem ser utilizados misturas de sais ou soluções salinas. Na Figura 2.10 é apresentado um esquema simplificado do processo de destilação extrativa salina para produção de etanol anidro.



Figura 2.10: Esquema simplificado do processo de destilação extrativa salina para produção de etanol anidro.

O equilíbrio líquido-vapor de um sistema pode sofrer grandes modificações pela adição de um sal, já que a fase líquida passa a ser uma solução de eletrólito, cujo grau de dissociação depende das proporções relativas dos componentes voláteis. Geralmente os efeitos de um sal são seletivos, pois as partículas de sal tendem a atrair mais fortemente as moléculas de um componente volátil que as de um outro componente [32].

No caso do sistema etanol-água, diversos sais foram empregados como agente de separação, tais como cloreto de cálcio, cloreto de zinco, carbonato de potássio, etilenoglicóxido de sódio, acetato de potássio, etc. A destilação extrativa salina com utilização de cloreto de cálcio apresenta menor consumo específico de energia em relação a outras técnicas de desidratação, exceto quanto comparada à destilação extrativa com etileno glicol otimizada [32].

O processo de extração salina pode ser utilizado tanto com soluções diluídas de etanol, como o vinho proveniente da fermentação dos açúcares da cana, como com soluções concentradas tais como álcool etílico hidratado (AEHC). Não há conhecimento de aplicação industrial do processo de destilação extrativa salina para produção de etanol anidro no Brasil.

Destilação com mudança de pressão

A composição de muitos azeótropos varia com a pressão do sistema. Este efeito pode ser explorado para separar misturas azeotrópicas aplicando-se destilação múltiplo efeito se o azeótropo desaparece a determinada pressão, como ocorre no caso do sistema etanol-água a pressões inferiores a 11,5 kPa [33]. No entanto, a produção de etanol anidro em uma coluna de destilação operando a baixa pressão não é prática, pois o número de pratos, a razão de refluxo da coluna, o diâmetro da coluna e o consumo de vapor seriam muito elevados [34].

O sistema múltiplo efeito pode ser aplicado no processo de destilação azeotrópica com cicloexano para diminuir o consumo de vapor deste processo, ou mesmo no caso da destilação convencional. Com a coluna de recuperação do solvente operando a pressões elevadas, o condensador desta coluna pode trabalhar como refervedor da coluna de destilação azeotrópica, diminuindo desta forma o consumo de utilidades do processo, apesar de ser necessária a utilização de vapor de alta pressão no refervedor da coluna de recuperação.

34

Adsorção com peneiras moleculares

Neste processo, um leito de zeólitos é utilizado para adsorver a água presente no etanol hidratado, de modo a produzir etanol anidro, com concentração de, no mínimo, 99,5 % etanol em volume.

Peneiras moleculares consistem de estruturas tridimensionais de alumínio e silício, com elevados grau de ordenação no nível microscópico e área superficial. O diâmetro nominal dos zeólitos empregados no processo de desidratação de etanol é de 3 Å, com o objetivo de promover a adsorção das moléculas de água, que têm diâmetro da ordem de 2,8 Å, separando-a do etanol, de diâmetro de 4,4 Å[35].

No processo convencional, o álcool hidratado produzido nas unidades de destilação é vaporizado, utilizando-se vapor de média pressão (aproximadamente 6 bar), sendo posteriormente alimentado aos leitos que contêm os zeólitos. Usualmente são utilizados 3 leitos, sendo que um deles está sempre em regeneração, ou seja, em processo de retirada de água acumulada. Os vapores de álcool anidro produzidos são encaminhados a condensadores e resfriadores, sendo posteriormente encaminhados a tanques de armazenamento. A regeneração ou retirada da água do leito se dá por meio da aplicação de vácuo no leito utilizando-se uma bomba de vácuo. Os vapores de água obtidos constituem na realidade uma solução hidro-alcoólica que é encaminhada à unidade de destilação convencional. Na Figura 2.11 é apresentado um esquema simplificado do processo de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro.

As vantagens do processo de adsorção com peneiras moleculares são: produção de álcool anidro de alta qualidade, sem contaminação por solventes; ausência da necessidade de manipulação de solventes por parte dos operadores do equipamento, o que diminui os riscos de contaminação; reciclo da corrente hidroalcoólica, o que permite que não haja perdas de etanol no processo de desidratação, sendo consideradas somente as perdas de etanol na vinhaça e flegmaça. Em comparação aos processos baseados em destilação, o processo de adsorção apresenta menor consumo energético, já que apenas uma etapa de vaporização é necessária [35].



Figura 2.11: Esquema simplificado do processo de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro.

Neste processo é possível obter baixo consumo de vapor na desidratação (0,55 a 0,60 kg de vapor/L álcool anidro), mas o retorno da corrente de reciclo para a coluna *B* eleva o consumo em cerca de 0,20 a 0,25 kg de vapor/L álcool anidro . As desvantagens do processo de adsorção com peneiras moleculares são seu elevado custo de investimento, o fato que as zeólitas não são produzidas no Brasil, sendo necessariamente importadas [28] e o alto vácuo necessário para regeneração do leito, devido à elevada capacidade de adsorção dos zeólitos [35].

Pervaporação e permeação de vapores

A pervaporação tem sido considerada como um dos métodos mais eficientes e com maior economia de energia para separação de misturas azeotrópicas há décadas [35].

A separação de componentes por pervaporação se dá por meio da vaporização parcial da mistura líquida através de uma membrana não-porosa. As espécies transportadas através da membrana movem-se da fase líquida, de um lado da membrana, para a fase vapor, do outro lado da membrana.

A pervaporação é uma técnica de separação por membranas em que a força

motriz é a diferença de pressão através da membrana, sendo normalmente aplicado vácuo no lado permeado da membrana. A separação é controlada por diferenças na difusividade e solubilidade de cada componente da mistura a ser separada na membrana. Devido à diferença entre taxas de permeação de cada componente através da membrana, é possível obter correntes ricas em um componente específico mesmo a partir de soluções diluídas. Assim, a performance da pervaporação é definida mais pelas características da membrana do que pelo equilíbrio líquido-vapor da mistura [36], sendo possível separar até misturas azeotrópicas.

As membranas empregadas no processo de pervaporação podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas. Em geral, a maioria das membranas são hidrofílicas devido ao menor diâmetro da molécula de água [35]. No caso da separação do sistema etanol-água para produção de AEAC, AEHC pode ser submetido a um processo de migração de vapores através de uma membrana seletiva de tal forma que a pressão de vapor da água aumenta na membrana, permitindo a vaporização e migração da água da fase líquida. Empregando-se vácuo, a remoção de água é acelerada e obtém-se AEAC na fase líquida. Os vapores de água que atravessaram a membrana são condensados, obtendo-se uma solução com baixo teor de etanol que é alimentada à coluna de retificação do processo de destilação convencional, assim como ocorre com a solução obtida no processo de adsorção com peneiras moleculares, para recuperação do etanol presente na solução. Na Figura 2.12 é apresentado um esquema simplificado do processo de pervaporação para produção de etanol anidro.



Figura 2.12: Esquema simplificado do processo de pervaporação para produção de etanol anidro.

TSUYOMOTO et al. [37] demonstraram que os custos operacionais do processo de pervaporação para produção de etanol anidro representam entre 1/3 e 1/4 dos custos dos processos de destilação azeotrópica, considerando-se a mesma produção e qualidade do etanol anidro e a reposição das membranas entre 2 e 4 anos. Além disso, o processo de pervaporação apresenta grande potencial de redução de consumo energético e baixíssimo impacto ambiental, devido à ausência de uso de solventes ou componentes de arraste.

Apesar dos baixos custos operacionais, o processo de pervaporação ainda apresenta custos de implantação proibitivos para operação em larga escala no caso da produção de etanol no Brasil. No entanto, algumas unidades industriais do processo já podem ser encontradas em alguns países; o desenvolvimento da tecnologia de membranas deve aumentar a viabilidade econômica deste processo nos próximos anos.

2.1.7 Produção de energia

Um dos principais produtos obtidos na unidade de extração dos açúcares, o bagaço da cana-de-açúcar é utilizado para produção de vapor em caldeiras instaladas na usina. O vapor produzido, por sua vez, é utilizado para aquecimento e para realizar acionamentos, principalmente nas turbinas que movimentam as moendas, bem como para produção de energia elétrica para atender as demandas da usina e para venda na rede elétrica. O vapor de escape das turbinas é utilizado como fonte de aquecimento do caldo nas etapas de tratamento de caldo e nos processos de separação.

Até o ano 2000, não havia incentivos para a produção de excedentes de energia elétrica nas usinas de açúcar e álcool. Com a crise energética de 2001, porém, aumentou a procura por produção de energia elétrica a partir de fontes alternativas de energia, como a biomassa. O bagaço obtido na produção de açúcar e álcool a partir da cana-deaçúcar é uma opção óbvia, e sua queima em equipamentos de melhor eficiência que os existentes até então permite a geração de excedentes de energia para venda ao mercado.

Usualmente existem, nas usinas, caldeiras de 21 bar, que são suficientes para atender às suas demandas de aquecimento, acionamento e energia elétrica. A utilização de caldeiras de maior eficiência e capacidade, como as que permitem a geração de vapor de 64 bar de pressão, permite a geração de excedentes de energia elétrica. No caso de ligação com a rede pode ser feita a distribuição de energia elétrica, o que pode até permitir o abastecimento de cidades. Esta venda de energia elétrica é feita a partir de contratos entre a usina e a concessionária de distribuição que atende a região.

Como vantagens da produção interna de energia, podem ser citados a maior estabilidade do fornecimento de energia e o lucro obtido com a venda do excedente de energia. Além disso, a cogeração de energia a partir do bagaço da cana permite que a usina faça parte do Mercado Internacional de Créditos de Carbono quando se considera a substituição de caldeiras antigas por caldeiras de maior capacidade e eficiência, surgindo então uma fonte extra de renda com a venda dos créditos obtidos. O custo da implantação de caldeiras e turbo geradores de alta capacidade pode ser então compensado pela venda de créditos de carbono, bem como pela venda da energia elétrica excedente ou pela venda do etanol produzido a partir do bagaço excedente, no caso da hidrólise.

Em muitas usinas os acionamentos das moendas, picadores e desfibradores são feitos utilizando-se turbinas a vapor. Em novos empreendimentos o acionamento é na maioria das vezes elétrico, pois o consumo de vapor deste tipo de acionamento é menor do que no caso da utilização de turbinas.

2.2 Produção de etanol a partir do bagaço

Outra opção a ser considerada para a utilização do bagaço produzido nas moendas, além da produção eficiente de energia elétrica para atender às demandas da usina, é a produção de maior quantidade de etanol por meio do processo de hidrólise.

O bagaço é um material muito promissor para a produção de bioetanol: ele está disponível na unidade industrial, já que é um subproduto do processo de produção de etanol de 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 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 hidrólise, tais como furfural e seus derivados.

Nas seções 2.2.1 a 2.2.3 são apresentadas informações sobre etapas de processos de hidrólise.

2.2.1 Materiais Lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos constituem a maior fonte de carboidratos naturais no planeta. Além do bagaço da cana, outros materiais lignocelulósicos como diferentes resíduos agrícolas, alimentícios e industriais podem ser utilizados como matéria prima na produção de etanol.

Para possibilitar a produção de etanol a partir do bagaço é necessário promover a sacarificação de seus carboidratos, ou seja, das frações celulósicas e hemicelulósicas, com o fim de obter açúcares fermentescíveis.

Composição do Bagaço da Cana-de-açúcar

O bagaço é constituído por celulose, hemicelulose e lignina, na proporção aproximada de 30 a 40 % de celulose (fração mássica em base seca), 25 a 35 % de hemicelulose, lignina e traços de minerais, cera e outros compostos [38]. Análises de bagaço de cana mostraram um teor de lignina no bagaço igual a 22 % [39]. Assim como os outros materiais lignocelulósicos, o bagaço oferece considerável resistência ao ataque de microorganismos e enzimas, tornando necessária a utilização de um pré-tratamento que permita a conversão da celulose a açúcares fermentescíveis. Essa resistência deve-se ao fato de que o material lignocelulósico é um compósito de microfibrilas de celulose, envolvidas em uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina que torna estes materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos [40]. Enquanto as regiões amorfas da hemicelulose são facilmente hidrolisáveis, as regiões cristalinas da celulose tornam-na altamente resistente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática.

A celulose é um polímero natural de cadeia linear constituído por unidades

de glicose unidas por ligações etéreas do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$ que são formadas a partir da eliminação de uma molécula de água a partir das hidroxilas dos carbonos 1 e 4 de duas unidades de glicose [40]. A unidade repetitiva da celulose é a celobiose, cuja fórmula geral é definida como $(C_6H_{10}O_5)_n$.

As hemiceluloses, ou polioses, estão estruturalmente relacionadas à celulose e são depositadas nas células anteriormente à lignina. Ao contrário da celulose, a hemicelulose é composta por vários açúcares (pentoses e hexoses), além de ácidos urônicos e desoxi-hexoses, cuja natureza química nas plantas varia em relação ao tipo de tecido e espécie [40]. O principal açúcar presente na hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar é a xilose [40], mas na hidrólise da fração hemicelulósica também são obtidos glicose, arabinose, ácido urônico e furfural [41].

A lignina é basicamente composta por unidades de fenilpropano que formam uma molécula tridimensional e amorfa [42]. A lignina é responsável pela resistência mecânica das plantas, e depois da celulose é o polímero orgânico mais abundante do planeta [40]. Como um sub produto da produção de etanol a partir do bagaço, pode ser utilizada como matéria prima para produção de produtos químicos, tais como dispersantes, copolímeros, emulsificantes, aditivos em misturas de concreto, antioxidantes, ou substratos para a produção de insumos químicos [43]. Além disso, pode também ser utilizada como combustível em caldeiras.

2.2.2 Pré-Tratamento e Deslignificação

O objetivo do pré-tratamento e deslignificação dos materiais lignocelulósicos é a separação seletiva de seus componentes, por meio da ruptura do complexo lignina celulose - hemicelulose. Desta forma torna-se possível o aproveitamento individual de cada uma das frações dos materiais lignocelulósicos: na hidrólise da hemicelulose e da celulose obtêm-se monossacarídeos, principalmente xilose e glicose, respectivamente, e a lignina pode ser utilizada como combustível ou como insumo químico.

Dentre os diversos métodos de pré-tratamento da biomassa destacam-se a explosão a vapor, processos *Organosolv* e tratamento com peróxido de hidrogênio. RA-BELO [42] apresenta uma descrição detalhada do tratamento com peróxido de hidrogênio, além de apresentar referências para os principais métodos de pré-tratamento para materiais lignocelulósicos.

Processo Organosolv

Nos processos *Organosolv* utiliza-se um solvente orgânico associado à água, o que promove um aumento da solubilidade da lignina. A fração hemicelulósica pode ser retirada previamente à deslignificação, por meio da realização de uma etapa de pré-hidrólise, o que permite um melhor aproveitamento da hemicelulose e evita sua degradação na etapa de deslignificação.

SOUSA [39] apresenta o histórico do desenvolvimento de processos Organosolv na separação da fração de lignina da biomassa, com exemplos de experimentos conduzidos com diferentes solventes, tais como glicerol, dimetil formamida, acetato de etila, etc, com especial destaque para sistemas álcool-água, tais como metanol-água, etanolágua, propanol-água, etc, que despertaram maior interesse. Neste mesmo trabalho foram apresentados experimentos visando a separação dos três principais constituintes do bagaço (celulose, hemicelulose e lignina) por meio de um processo envolvendo um estágio de pré-hidrólise para remoção de hemicelulose e a deslignificação do bagaço préhidrolisado com uma mistura etanol - água - sulfato férrico a 170 °C. Neste processo foi possível obter a recuperação de 76 % da hemicelulose, 90 % da celulose e 72 % da lignina.

A conversão de resíduos de madeiras a etanol utilizando como pré-tratamento um processo *Organosolv* é descrita por PAN et al. [44]. Foram utilizadas misturas de 40 a 60 % (massa) de etanol e ácido sulfúrico como catalisador, demonstrando que o método de pré-tratamento *Organosolv* é eficiente para a preparação de misturas suscetíveis a ataque enzimático na etapa de hidrólise.

Experimentos envolvendo o processo *Organosolv* com ácido diluído para o fracionamento da palha de trigo foram realizados utilizando soluções de etanol e ácido sulfúrico [45]. Foi realizada a simulação e modelagem do processo, sendo verificado que a cinética de deslignificação foi descrita satisfatoriamente pelo modelo de pseudoprimeira ordem escolhido. Utilizando o modelo proposto foi possível determinar as melhores condições de fracionamento do material lignocelulósico a partir do tempo de reação. Observou-se também que a temperaturas muito baixas (83 °C) e concentrações de ácido elevadas (2 N H_2SO_4) foi obtido o menor teor de lignina na polpa restante (11 %) para um tempo de reação de 105 minutos.

O método *Organosolv* de pré-tratamento é adequado para a produção de suspensões de celulose susceptíveis a hidrólise enzimática ou ácida. Dessa forma, instalações de hidrólise ácida com pré-tratamento tipo *Organosolv* podem ser acopladas ao processo de hidrólise enzimática futuramente, quando a tecnologia de enzimas se tornar viável.

2.2.3 Sacarificação

Os processos de transformação de materiais lignocelulósicos em açúcares fermentescíveis podem ser divididos em três categorias principais: hidrólise enzimática, hidrólise com ácido concentrado e hidrólise com ácido diluído.

Hidrólise ácida

A hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos permite a produção dos seguintes compostos: hexoses (açúcares de 6 carbonos), principalmente glicose, galactose e manose; pentoses (açúcares de 5 carbonos), principalmente xilose e arabinose; lignina; furfural; 5-hidroximetil-furfural (HMF); ácido acético; metanol, etc, dependendo do material lignocelulósico utilizado. Os processos de hidrólise ácida são divididos em duas categorias: processos que utilizam ácido concentrado e processos que utilizam ácido diluído [46].

Dentre os processos que utilizam ácido concentrado podem ser citados os processos *Bergius* e *Udic Rheinau*, que utilizam ácido clorídrico com concentração entre 40 e 45 %, e o processo *Riga*, que utiliza ácido sulfúrico 75 %. Estes processos apresentam elevados rendimentos e baixas taxas de degradação de açúcares, devido às baixas temperaturas de processo, mas o custo dos equipamentos resistentes a altas concentrações de ácidos é muito elevado. Além disso, o manejo e operação de soluções concentradas
de ácido é difícil e perigoso [46].

Para superar os problemas citados nos processos que utilizam ácido concentrado foram criados processos que utilizam ácido diluído, tal como o processo *Schoeller*, que utiliza ácido sulfúrico na hidrólise de madeira em processo batelada. Este foi o primeiro processo tecnicamente viável de hidrólise de madeira com ácido diluído, mas apresenta rendimentos muito baixos (45 a 55 %) para permitir viabilidade comercial [39]. O processo *Madison* também utiliza ácido sulfúrico diluído e permite a obtenção de maiores rendimentos do que o processo *Schoeller*, bem como menores tempos de reação, mas ainda assim os rendimentos estão abaixo daqueles aceitos para implantação comercial. Além disso, no processo *Madison* são utilizas elevadas temperaturas, que associadas ao uso de soluções ácidas aumentam muito o custo dos equipamentos utilizados no processo [46].

Processo DHR Os dois processos citados não promovem a deslignificação da mistura, ou seja, durante a operação de sacarificação, que é contínua, a lignina fica retida no equipamento, sendo retirada de forma descontínua. Os processos *Organosolv* permitem a realização da deslignificação e sacarificação a pressões e temperaturas elevadas. Nestes processos é feita a alimentação contínua de material lignocelulósico ao reator; alimentação contracorrente de solução de solvente e ácido; contato entre material lignocelulósico e solução de solvente e ácido; e retirada da mistura formada por açúcares, solvente, ácido e material lignocelulósico não reagido [46].

Em associação à fabricante de equipamentos Dedini Indústrias de Base, o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), com fomento da FAPESP, desenvolveu o processo chamado Dedini Hidrólise Rápida (DHR), que tem como objetivo a produção de etanol a partir da hidrólise *Organosolv* do bagaço de cana-de-açúcar com ácido diluído. Existe uma planta semi-industrial para demonstração operando com a produção de 5000 L/dia de etanol instalada na Usina São Luis em Pirassununga.

O processo DHR é um processo *Organosolv* de hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos que visa a obtenção de açúcar e lignina, além de outros produtos. É um processo de hidrólise rápida que promove a deslignificação e sacarificação simultâneas da matéria lignocelulósica segundo os passos [46]:

- alimentação contínua de material lignocelulósico pré-aquecido e pré-tratado (prétratamento físico para promover diminuição do tamanho das partículas, facilitando a hidrólise) no topo de um reator pressurizado;
- contato entre o material lignocelulósico no reator e a mistura formada por solução de solvente e ácido diluído, promovendo a reação de hidrólise do material celulósico e a dissolução da lignina simultaneamente, formando duas fases: extrato hidrolítico, composto pelos produtos da reação de hidrólise e a lignina dissolvida, e fase sólida composta por matéria não reagida e não dissolvida;
- retenção da fase sólida no fundo do reator;
- recirculação da fase líquida formada no reator e da solução de solvente e ácido diluído, de modo a permitir condições de temperatura e concentrações de solvente e de ácido adequadas para manter a reação de hidrólise e dissolução da lignina em cada nível do reator;
- retirada da fase líquida remanescente e resfriamento rápido na saída do reator, de modo a evitar a decomposição dos açúcares formados nas reações de hidrólise;
- evaporação da fase líquida com o objetivo de concentrar os produtos da reação de hidrólise das frações celulósicas e a lignina;
- separação da lignina por decantação;
- transferência dos produtos da reação de hidrólise das frações celulósicas às etapas subseqüentes do processo (fermentação e separação).

As vantagens do processo DHR em relação aos outros processos aqui citados são: o uso de solução de ácido extremamente diluído, portanto não necessitando de equipamentos feitos com materiais especiais e de custo extremamente elevado; realização simultânea das etapas deslignificação e sacarificação, exigindo portanto quantidade reduzida de equipamento; condução do processo em condições tais de temperatura a fim de permitir menor degradação dos açúcares obtidos [46]. Na etapa de resfriamento do extrato hidrolítico ocorre uma rápida evaporação do solvente, o que permite o fim da reação de hidrólise e a diminuição da carga da coluna de recuperação de solvente. Este processo permite níveis de recuperação de 85 % e concentração de açúcares de 35 %, em intervalos de tempo muito pequenos: 10 a 40 minutos [46].

Em relação a melhorias do processo DHR, a realização de uma etapa de préhidrólise da hemicelulose permitiria a recuperação desta fração do bagaço, evitando sua decomposição em estágios posteriores do processo que ocorrem em condições mais rigorosas de pH e de temperatura; do contrário a perda de hemicelulose torna-se muito grande, assim como a formação de inibidores da fermentação como o furfural. O produto da pré-hidrólise é um licor rico em pentoses que pode ser separado do meio reacional, ocorrendo portanto a remoção das pentoses, furfural, ácido acético proveniente dos ácidos urônicos, metanol e ácido fórmico. A remoção destes subprodutos visa também facilitar a recuperação do solvente Organosolv nas etapas de destilação, além de remover inibidores da fermentação. Algumas das vantagens de se realizar a pré-hidrólise do bagaço são: obtenção de licor de hexoses mais concentrado nas etapas posteriores, pois a hidrólise seria realizada em um material mais concentrado em celulose; obtenção de licores separados de hexoses e pentoses, o que permitiria o aproveitamento das pentoses já que atualmente não existe tecnologia disponível para fermentação das pentoses a etanol; fermentação das hexoses separadamente das pentoses, o que levaria a condições mais fáceis de fermentação. As pentoses obtidas na pré-hidrólise da hemicelulose do bagaço podem ser utilizadas como combustível para geração de energia, enquanto a conversão de pentoses a etanol não for comercialmente viável.

A realização da etapa de deslignificação separadamente da etapa de sacarificação também pode gerar melhorias ao processo DHR. Nesta situação seria realizado o pré-tratamento do bagaço pré-hidrolisado com solvente *Organosolv*, o que promoveria dissolução da lignina sem a ocorrência de reações químicas significativas. Este material pode passar por um processo de separação para obtenção de uma pasta de celulose, que é hidrolisada separadamente dos outros componentes do bagaço (hemicelulose e lignina). Este procedimento evita a formação de compostos fenólicos originários da lignina que são inibidores da fermentação, ao contrário do processo que realiza sacarificação e deslignificação simultâneas. Além disso, o fato de a lignina não ter entrado em contato com o ácido evita a incorporação de sulfatos à lignina, o que permite que esta seja queimada em caldeiras convencionais, sem riscos de corrosão das caldeiras. A solução *Organosolv* pode ser encaminhada a uma coluna de destilação para recuperação do solvente *Organosolv* e separação da lignina. A realização desta etapa de deslignificação permitiria a integração com o processo de hidrólise enzimática, já que a deslignificação *Organosolv* deve possibilitar a obtenção de celulose mais facilmente hidrolisável pelas enzimas celulases.

Hidrólise enzimática

Na hidrólise enzimática a reação de hidrólise é catalisada por enzimas celulases. As condições de reação são brandas, e a elevada especificidade do biocatalisador evita que ocorra a degradação dos açúcares formados na etapa de hidrólise. Informações mais detalhadas sobre o processo de hidrólise enzimática podem ser encontradas em RABELO [42].

A hidrólise enzimática apresenta algumas vantagens em relação à hidrólise ácida, como por exemplo maior especificidade do biocatalisador, menores taxas de degradação da glicose, condições brandas de temperatura e pressão de operação e menores custos de separação devido à menor formação de subprodutos indesejáveis. No entanto, ainda é necessário o avanço no desenvolvimento de enzimas para tornar viável a implantação dos processos de hidrólise enzimática em escala comercial.

2.3 Integração e otimização do consumo energético

A otimização do consumo energético do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar visa a obtenção de maiores excedentes de bagaço, que por sua vez pode ser utilizado na produção de etanol por meio do processo de hidrólise, no caso estudado neste trabalho.

O desenvolvimento atual da indústria do etanol mostra que os problemas técnicos que afetam os indicadores de processos não foram totalmente solucionados. O aumento no preço da energia, o projeto de processos mais intensificados e compactos e a crescente preocupação da sociedade com o meio ambiente estimulam a busca de novas abordagens para o projeto e operação de processos de produção de bioetanol, bem diferentes daquelas de destilarias antigas [47].

Devido à existência de diferentes tecnologias para produção de etanol, muitas ainda não totalmente desenvolvidas, o estudo de configurações inovadoras de processos de produção de bioetanol é necessário para aumentar sua viabilidade técnica e econômica. Tais configurações envolvem o uso de diferentes matérias primas para produção de etanol, tais como o uso de materiais lignocelulósicos; a reciclagem de correntes de processo; o aproveitamento de sub-produtos; a simulação e otimização de diferentes configurações de processo; a integração entre diferentes rotas de produção de bioetanol, como a utilização de cana-de-açúcar e de bagaço como matérias primas; a intensificação de processos, como abordagens SSF *(Simultaneous Saccharification and Fermentation)* e SSCF *(Simultaneous Saccharification and Co-fermentation)*; a integração de reação e separação, como a remoção do produto (etanol) do meio reacional por meio de vácuo, utilizando-se membranas ou processos de extração líquido-líquido [47].

Diferentes configurações de processos de produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos (madeira) foram estudados por meio de simulação computacional [48], visando a estimativa inicial do balanço de massa e de energia da produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos da configuração de processo com menor consumo energético. Diferentes configurações foram estudadas, tais como SSF e SSCF, diferentes métodos de purificação do produto (destilação azeotrópica com benzeno e pervaporação), concentração da vinhaça por evaporação e reciclos de correntes de água de lavagem. As configurações que apresentaram melhores resultados em termos de menor consumo energético na produção de bioetanol consistiam de um processo que utiliza a tecnologia SSCF com pré-tratamento com ácido diluído e reciclo das correntes de água de lavagem. No processo SSCF a degradação enzimática da celulose é combinada à fermentação da glicose e pentose liberadas. Esta tecnologia apresenta o maior potencial de aplicação na produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos, mas ainda não está totalmente desenvolvida. A metodologia utilizada permite concluir que a integração da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar à produção a partir do bagaço de cana-de-açúcar é potencialmente viável [48].

A integração da produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos à produção convencional de etanol, como pode ocorrer no caso da utilização do bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima, permite que o licor de hexoses obtido na etapa de hidrólise seja diluído no caldo de cana-de-açúcar anteriormente à etapa de fermentação. Desta forma é possível reduzir o impacto dos inibidores formados na etapa de hidrólise, decorrentes da decomposição de pentoses e hexoses devido às elevadas temperaturas e condições ácidas em que ocorrem as reações de hidrólise da celulose com ácido diluído. Sabe-se que estes inibidores, com destaque para o furfural, podem afetar negativamente o processo fermentativo, promovendo a inibição da velocidade específica de crescimento de microorganismos, a diminuição da produção específica de etanol e a redução de síntese de biomassa [49].

Além disso, a redução do consumo de bagaço na produção de energia elétrica para atender as necessidades energéticas da usina pode, em parte, ser compensada pela utilização, como combustível, da lignina obtida como sub-produto do processo de hidrólise.

Capítulo 3

Caracterização Termodinâmica

3.1 Etapas anteriores à fermentação

Foi estudada a possibilidade de utilização dos modelos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida, mas nenhum dos modelos disponíveis no simulador possui parâmetros de interação binária envolvendo açúcares. Por este motivo foram buscadas na literatura alternativas para auxiliar a definir o modelo termodinâmico a ser utilizado nas etapas de extração dos açúcares, tratamento, concentração e esterilização de caldo.

A modelagem termodinâmica de soluções aquosas de açúcares foi realizada por PEROZIN [4], que determinou a partir de dados experimentais os parâmetros da equação de estado de Peng Robinson de interação binária para os pares água-sacarose e água-glicose, além daqueles para outros pares envolvendo açúcares. Os valores dos parâmetros que são relevantes neste trabalho estão indicados na Tabela 3.1.

Sistema	Parâmetro de interação binária \mathbf{Ka}_{ij}
Água-sacarose	-0,1400
Água-glicose	-0,05443
Açúcar-açúcar	0

Tabela 3.1: Parâmetros de interação binária da equação de Peng Robinson para os sistemas de interesse [4].

Por este motivo inicialmente foi utilizada a equação de Peng Robinson na simulação até a etapa de fermentação, pois a partir desta etapa existe a formação de compostos polares que não são recomendados para este modelo. Verificou-se, porém, que o modelo não calcula a elevação do ponto de ebulição de soluções de açúcares, já que a temperatura de ebulição dos caldos calculada pelo simulador é próxima aos 100 °C. Após a verificação dessa inconsistência foram feitas simulações para calcular a temperatura de ebulição de soluções de açúcares com diferentes modelos, especificamente Peng Robinson, NRTL (Non-Random-Two-Liquid) e UNIQUAC (Universal Quasi Chemical), comparando-se os valores obtidos com aqueles disponíveis na literatura [8].

Na Figura 3.1 está apresentada a variação da temperatura de ebulição de soluções aquosas de sacarose para os diferentes modelos utilizados, calculada pelo simulador, bem como para dados da literatura [8].



Figura 3.1: Temperatura de ebulição de soluções aquosas de sacarose medida experimentalmente [8] e calculada a partir de diferentes modelos termodinâmicos utilizando o simulador (a 1 atm).

Assim é possível verificar que para baixas concentrações de sacarose somente o modelo NRTL calcula temperatura de ebulição condizente com os dados da literatura, mas a partir da concentração de 40 % em massa de sacarose o modelo não fornece valores compatíveis com a literatura. O modelo NRTL segue a tendência expressa pelos dados da literatura, mas apresenta menores temperaturas de ebulição para o intervalo de 40 a 80 % de concentração de sacarose. Como neste trabalho serão utilizadas soluções de açúcares com no máximo 65 % em massa de sacarose, o desvio máximo entre a temperatura calculada pelo modelo NRTL e a temperatura experimental é de 1,2 °C. Os outros modelos não se ajustam bem aos dados da literatura: a equação de estado Peng Robinson não considera elevação do ponto de ebulição para qualquer faixa de concentração de sacarose, mesmo com parâmetros de interação calculados com base em dados experimentais; o modelo UNIQUAC só calcula elevações da temperatura para soluções com concentrações acima de 60 % de sacarose, e mesmo assim com valores bem diferentes daqueles observados na literatura.

Assim, o modelo utilizado nas etapas do processo de produção de etanol anteriores à fermentação para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida foi o NRTL. O modelo utilizado para a fase vapor foi a equação de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong).

3.2 Fermentação e Destilação

O objetivo deste estudo é verificar o modelo termodinâmico mais adequado para a simulação da coluna de destilação multicomponente utilizada para a obtenção de álcool hidratado.

Na Tabela 3.2 é apresentada a composição média do vinho delevedurado, fornecida pela Usina da Pedra, de acordo com a safra 2005/2006. O vinho delevedurado é a matéria prima da produção de álcool hidratado, constituindo a alimentação das colunas de destilação.

Em uma fermentação bem controlada (a baixas temperaturas), com eficiente processo de tratamento de caldo e esterilização, a presença de compostos como acetona, acetal, propanol, butanol e outros álcoois superiores não é significativa. O acetal é decorrente principalmente do processo de desidratação de etanol, e pode estar presente no vinho somente se há retorno de solução alcoólica residual do processo de desidratação para o processo de destilação. Acetona, propanol, butanol e outros álcoois superiores são formados em decorrência da presença de proteínas no mosto, que é pouco significativa na fermentação industrial com eficiente pré-tratamento do caldo. Os compostos citados não serão incluídos na análise, com exceção do álcool iso-amílico, que é importante para a simulação do processo de fermentação devido à formação de óleo fúsel.

Composto	Unidade	Quantidade
Acetaldeído	mg/L	8,7
Acetona	$\mathrm{mg/L}$	10,9
Acetal	$\mathrm{mg/L}$	< 5
n-Propanol	$\mathrm{mg/L}$	103,1
iso-Butanol	$\mathrm{mg/L}$	330,3
n-Butanol	$\mathrm{mg/L}$	< 2,5
Etanol	% (m/m)	7,26
Sólidos solúveis totais	$\mathrm{mg/L}$	2000
Álcoois superiores	$\mathrm{mg/L}$	1938,3
Álcool isoamílico	$\mathrm{mg/L}$	1504,9
Teor de água	% (m/m)	91,22
Glicerol	% (m/m)	0,39
Ácido acético	(mg/kg)	< 300
ART	%	0,07

Tabela 3.2: Composição média do vinho delevedurado fornecida pela Usina da Pedra.

Outro subproduto da fermentação presente em quantidade relevante é o ácido succínico, sendo este o ácido presente na fermentação em maior quantidade. Quanto maior a quantidade de ácido succínico no vinho, menor é o rendimento de etanol, mas a partir do terceiro ciclo fermentativo a diminuição da formação de ácido succínico pode comprometer os rendimentos devido à maior contaminação bacteriana; ou seja, a formação de ácido succínico é importante para a manutenção das leveduras, pois este possui ação antibacteriana, o que aumenta o rendimento de etanol [21].

O glicerol é o principal concorrente do etanol: a formação de glicerol significa diretamente redução da produção de etanol. A formação de glicerol pode ser decorrente de reações de redução da glicose, derivado também de situações de stress para a levedura, tais como stress osmótico (elevadas concentrações de açúcares ou sais no mosto), contaminação bacteriana e presença de sulfitos no mosto [21].

O álcool iso-amílico é o principal componente do óleo fúsel, que é um subproduto do processo de destilação, sendo retirado em saídas laterais da coluna de retificação, nos estágios onde a concentração deste componente é maior.

Para o caso do sistema etanol-água existem muitas fontes experimentais de

dados de equilíbrio, tais como os indicados no item 2.1.5. Com o objetivo de verificar a precisão de estimativa dos dados de equilíbrio utilizando os modelos UNIQUAC e NRTL, foi construído o gráfico indicado na Figura 3.2 com o simulador Hysys.



Figura 3.2: Diagrama x-y do sistema etanol-água a 760 mm Hg: comparação entre dados experimentais e calculados pelo simulador.

Observando-se a Figura 3.2, é possível concluir que os dois modelos estudados (NRTL e UNIQUAC) descrevem muito bem os dados experimentais obtidos para o sistema etanol-água [3], incluindo o ponto azeotrópico.

Para se verificar o impacto de todos os componentes do vinho foram construídas curvas de equilíbrio 2 a 2 entre todos os componentes relevantes do vinho, utilizando-se o simulador Hysys e os modelos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e a equação de estado SRK para o vapor. Todos os açúcares redutores foram considerados como o componente Dextrose (d-glicose), existente na base de dados do simulador. Os diagramas foram construídos utilizando-se os parâmetros já fornecidos pelo simulador, e nos casos de parâmetros desconhecidos foi utilizado o método de estimativa UNIFAC-ELV. Na Tabela 3.3 são mostrados os componentes estudados e seus nomes no simulador.

$\operatorname{Composto}$	Nome no simulador
Etanol	Ethanol
Álcool iso-amílico	3-M-1-C4ol
Água	Water
Glicerol	Glycerol
Ácido acético	AceticAcid
ART	Dextrose
Ácido Succínico	SuccinicAcid

Tabela 3.3: Componentes do vinho estudados e nome correspondente no simulador.

Os diagramas 2 a 2 a pressão constante (760 mm Hg) construídos para todos os componentes mostrados na Tabela 3.3, apresentados no Apêndice B.1, permitem verificar que os dois modelos fornecem curvas semelhantes para todos binários estudados. Os diagramas construídos permitem observar também que pode ocorrer a formação de vários azeótropos e pares de baixa volatilidade relativa na coluna de destilação (por exemplo, água - álcool iso-amílico, água - ácido acético, ácido acético - álcool iso-amílico), além do azeótropo etanol-água, o que torna o cálculo das colunas de destilação muito mais complexos. Por este motivo, a utilização de uma coluna calculada para separar uma mistura binária de etanol e água pode não ser suficiente para realizar a separação desejada do vinho real.

Como o modelo NRTL apresentou melhor capacidade de prever o comportamento de soluções de açúcares, representou adequadamente o comportamento do sistema etanol-água, o modelo NRTL foi adotado para calcular o coeficiente de atividade na fase líquida nas etapas de fermentação e destilação.

Nas etapas de desidratação foram utilizados diferentes modelos, dependendo do processo estudado, como descrito no Capítulo 6.

3.3 Hidrólise

No caso da produção de etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar, o vinho obtido a partir da fermentação do licor hidrolisado apresenta, além dos componentes listados na Tabela 3.3, alguns compostos derivados da hidrólise. Foram considerados os seguintes compostos: ácido sulfúrico (catalisador das reações de hidrólise), pentose (produto da hidrólise da hemicelulose), furfural (produto da decomposição da pentose) e 5-hidroximetilfurfural (HMF, resultado da decomposição da glicose). Foram construídos os diagramas 2 a 2 a pressão constante (760 mm Hg) entre estes compostos e aqueles presentes no vinho obtido a partir do processo convencional de produção de etanol. Estes diagramas estão mostrados no Apêndice B.2. Alguns dos pares contendo os componentes ácido sulfúrico e HMF apresentaram algumas diferenças entre os dois modelos estudados, especificamente aqueles apresentados nas Figuras B.28, B.47 e B.52.

No caso da Figura B.28, o comportamento previsto pelo modelo NRTL entre os pares água e HMF apresenta uma incompatibilidade física no ponto de fração molar de HMF igual a 0,1 na fase líquida, enquanto que para outras faixas de composição o comportamento previsto pelo modelo NRTL é o mesmo daquele previsto pelo modelo UNIQUAC. Verificou-se que esta incompatibilidade física ocorreu também em alguns casos com a utilização do modelo UNIQUAC considerando estimativa de coeficientes binários desconhecidos utilizando-se o método UNIFAC-LLE, para aqueles pares que sugeriram a formação de duas fases líquidas quando da utilização do método de estimativa UNIFAC-VLE. Como essa incompatibilidade ocorreu em apenas alguns casos, concluiu-se que ela tem origem em problemas no método matemático utilizado pelo simulador em alguns sistemas que apresentam um patamar devido à formação de duas fases líquidas. No entanto, ao longo de toda a simulação a concentração de HMF permanece em níveis inferiores a 0,1 % (fração molar), e dessa forma o ponto em que ocorre a incompatibilidade física não é visualizado em nenhum momento da simulação.

No caso da Figura B.47, que mostra o diagrama de equilíbrio entre os componentes HMF e glicerol, pode ser visualizada uma pequena diferença entre os dados gerados pelos dois modelos (NRTL e UNIQUAC), porém o comportamento segue a mesma tendência e não ocorre a incompatibilidade física citada anteriormente. Já no caso mostrado na Figura B.52, que mostra o ELV do par ácido-sulfúrico - glicerol, o modelo UNIQUAC sugere a formação de um azeótropo, enquanto que o modelo NRTL sugere apenas a existência de baixa volatilidade relativa. Novamente, os três componentes envolvidos nestes casos atípicos (HMF, glicerol e ácido sulfúrico) apresentam-se em concentrações baixas ao longo de toda a simulação. Sendo assim, os efeitos de eventuais distorções do modelo termodinâmico utilizado não devem afetar o resultado global da simulação.

3.4 Modelos para o cálculo das propriedades termodinâmicas no simulador

O uso de equações de estado (EOS) para predizer as propriedades de sistemas contendo hidrocarbonetos tem se demonstrado muito eficiente para uma vasta faixa de condições operacionais. No entanto, a aplicação de EOS é limitada a componentes apolares ou fracamente polares. Para o caso de sistemas polares ou não-ideais, como é o caso deste trabalho, o estado da arte em relação à predição de propriedades de sistemas químicos é baseado no emprego de modelos de Atividade [50].

A razão de equilíbrio K_i para um componente *i* pode ser definida em termos do coeficiente de fugacidade na fase vapor e do coeficiente de atividade na fase líquida por meio da expressão representada na equação 3.1:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^o}{P\phi_i} \tag{3.1}$$

Em que γ_i é o coeficiente de atividade do componente *i* na fase líquida, f_i^o é a fugacidade padrão do componente *i*, *P* é a pressão do sistema e ϕ_i é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente *i*.

No caso de soluções ideais o coeficiente de atividade é igual à unidade, mas para a maioria dos sistemas químicos não é possível fazer essa aproximação. Componentes de estruturas diferentes apresentam grandes desvios em relação a soluções ideais em função da composição da mistura. Os modelos de cálculo de coeficiente de atividade foram desenvolvidos para predizer os coeficientes de mistura na fase líquida e são baseados no conceito da energia livre de Gibbs em excesso [50]. Para uma mistura multicomponente com n_i mols do componente i, a energia livre de Gibbs em excesso é representada pela equação 3.2:

$$G^E = RT \sum \left(n_i \ln \gamma_i \right) \tag{3.2}$$

O coeficiente de atividade (γ) para qualquer sistema pode ser obtido a partir de expressões derivadas da expressão para o cálculo da energia livre de Gibbs em excesso e da equação de Gibbs-Duhem. Os modelos mais recentes, como Wilson, NRTL e UNI-QUAC utilizam o conceito de composição local e envolvem parâmetros de interação binários, baseados em ajustes feitos a partir de dados experimentais [50].

A não-idealidade da fase vapor pode ser considerada para o uso de diferentes modelos de coeficiente de atividade (NRTL, UNIQUAC, etc) considerando-se no simulador o uso das EOS Redlich-Kwong, Peng-Robinson ou SRK para o modelo na fase vapor. Quando uma EOS é utilizada para a fase vapor, a forma padrão do fator de correção de Poynting é utilizada na fase líquida. Os parâmetros binários de interação apresentados na base de dados do simulador são baseados em dados apresentados na série de equilíbrio líquido-vapor da *DECHEMA Chemistry Data Series* [51].

Os modelos NRTL e UNIQUAC podem calcular automaticamente três fases, considerando-se o uso correto dos parâmetros energéticos. São também capazes de representar os equilíbrios líquido-líquido (ELL), líquido-vapor (ELV) e líquido-líquidovapor (ELLV). A pressão de vapor usada nos cálculos da fugacidade no estado padrão é baseada nos coeficientes do componente puro presentes na base de dados do simulador utilizando a equação de Antoine modificada.

3.5 Verificação da pressão de vapor estimada pelo simulador

Com o objetivo de verificar a validade da estimativa da pressão de vapor utilizando-se o simulador e o modelo termodinâmico NRTL foi construída a Tabela 3.4, na qual são apresentados valores para a pressão de vapor do componente puro estimados pelo simulador e obtidos na literatura. Apenas alguns componentes da simulação são apresentados.

Componente	Temperatura (°C)	Pv 1 (kPa)	Pv 2 (kPa)	Referência
Água	$25,\!00$	3,169	3,168	[52]
Etanol	$25,\!00$	7,796	$7,\!870$	[53]
Glicerol	182,05	2,594	2,700	[54]
Ácido acético	$63,\!00$	13,723	$13,\!332$	[33]
Furfural	$90,\!050$	9,043	8,700	[54]
Álcool iso-amílico	80,70	$13,\!188$	$13,\!332$	[33]
MEG	141,80	14,324	13,332	[33]

Tabela 3.4: Pressão de vapor (Pv) de componentes da simulação estimada pelo simulador (1) e obtida na literatura (2).

A maior diferença (aproximadamente 7 %) entre o valor para pressão de vapor obtido na literatura e aquele estimado pelo simulador é encontrada para o componente monoetilenoglicol (MEG). Para os outros componentes estudados a diferença é menor que 4 %. É possível verificar, então, que o simulador é capaz de prever com grande precisão o valor de pressão de vapor dos principais componentes da simulação utilizando o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e o modelo SRK para a fase vapor. Este pacote termodinâmico foi utilizado ao longo de toda a simulação, sendo substituído pelo modelo UNIQUAC em alguns casos estudados para processos de desidratação.

Capítulo 4

Estabelecimento do procedimento de simulação dos processos de produção de etanol

A simulação do processo foi realizada utilizando-se o software Hysys v. 3.2. Um diagrama de blocos do processo é apresentado no Apêndice A.

4.1 Processo convencional de produção de etanol

Diferentes pacotes termodinâmicos foram utilizados na simulação do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. Até a etapa de destilação foram utilizados o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e a equação de estado SRK para o cálculo da fase vapor. Na etapa de desidratação aqui considerada (destilação extrativa com MEG) foi utilizado o modelo UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e a equação de estado SRK para o cálculo da fase vapor.

4.1.1 Componentes utilizados na simulação

Componentes hipotéticos

Para a realização de simulação baseada na situação real de operação de uma usina foi necessária a criação, de acordo com a composição da cana-de-açúcar, de diversos componentes hipotéticos, isto é, componentes que não estão presentes na base de dados do simulador. Os componentes hipotéticos são designados no simulador pelo símbolo "*".

Na Tabela 4.1 é apresentada a composição média da cana de açúcar considerada neste trabalho, e é baseada em dados da antiga Copersucar [1], hoje Centro de Tecnologia Canavieira (CTC).

Tabela 4.1: Composição média da cana-de-açúca		
Componente	Teor ($\%$ em massa)	
Sacarose	13,4	
Fibras (base seca)	12,0	
Açúcares redutores	$0,\!6$	
Minerais	0,2	
Impurezas	1,8	
Água	72	

A composição média das impurezas do caldo (dentre os sólidos solúveis) foi calculada a partir de dados de MANTELATTO [2], e está indicada na Tabela 4.2.

Componente	Teor dentre os sólidos solúveis
Componente	não açúcar no caldo (% em massa)
Sais	26
Ácidos inorgânicos	19
Ácidos carboxílicos	13
Aminoácidos	10
Proteínas	4
Amido	0
Gomas	3
Ceras e graxas	1
Corantes e outros	26

Tabela 4.2: Teor médio de impurezas nos sólidos solúveis (não-açúcares) no caldo.

Considerou-se na simulação que as impurezas na cana de açúcar são constituídas somente de sais e ácidos.

Dentre os sais, os que existem em maior quantidade são os de potássio, constituindo cerca de 60 % do total presente nas cinzas [2]. Por este motivo foi criado o componente hipotético Sais-potássio^{*}, considerando-se que os sais estão em solução. As propriedades deste componente são baseadas naquelas do sal cloreto de potássio, que, dentre os sais de potássio, é um dos que aparecem em maior quantidade [2].

Dentre os ácidos orgânicos, o que está presente em maior quantidade é o ácido

aconítico, que normalmente apresenta uma concentração de cerca três vezes maior do que todos os outros ácidos juntos (cítrico, málico, oxálico, glicólico, etc.) [2]. Foi criado o componente hipotético Ácido Aconítico^{*} para representar os ácidos orgânicos.

Para representar os minerais presentes na cana foi escolhido o componente K_2O , que é aquele em maior quantidade dentre os minerais [55]. Também foi necessário criar o componente hipotético K_2O (chamado no simulador de Minerais^{*}).

Para representar a terra, foi criado o componente hipotético Terra^{*}, com propriedades do composto SiO_2 .

Na etapa de tratamento de caldo são adicionados dois insumos principais: ácido fosfórico, H_3PO_4 , e cal, $Ca(OH)_2$. A reação entre esses dois compostos produz fosfatos de cálcio. Estes três compostos foram criados e receberam os nomes de Sol. H3PO4 85* (por ser utilizado ácido fosfórico 85 %), $Ca(OH)2^*$ e Fosfato-cálcio*.

As propriedades dos componentes hipotéticos criados para representar terra e impurezas foram obtidas em PERRY e GREEN [33].

Considerou-se que as fibras presentes na cana têm composição igual a do bagaço (base seca). A composição do bagaço varia entre 40 a 50 % de celulose e 25 a 35 % (massa) de hemicelulose; o restante é composto por lignina e frações de minerais, ceras, etc [38]. Trabalhos desenvolvidos no IPT [56] sugerem a seguinte composição do bagaço: 40 % celulose, 38 % hemicelulose e 20 % lignina, sendo os 2 % restantes constituídos por cinzas e outros compostos. Na simulação foi desprezada a fração correspondente às cinzas e outros compostos e assumiu-se que a fração de lignina fosse igual a 22 %. As propriedades do bagaço foram obtidas em um relatório desenvolvido por pesquisadores do NREL (*National Renewable Energy Laboratory*, EUA) para criação de base de dados de componentes de biocombustíveis no simulador Aspen Plus [57].

Na etapa de fermentação é utilizada a levedura como catalisador. A fórmula molecular considerada para a levedura é $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$. A levedura também foi criada como um componente hipotético ("Levedura*").

Para a criação de componentes sólidos é necessário fornecer somente o peso molecular (MM) e densidade (ρ). Para o caso de componentes não-sólidos (líquidos ou sólidos em solução) é necessário fornecer também o ponto de ebulição (PE). Nos dois casos é possível fornecer também a fórmula molecular, o que leva a uma maior precisão na estimativa das propriedades críticas temperatura (Tc), pressão (Pc) e volume (Vc) e do fator acêntrico (ω) pelo simulador.

A inserção de componentes hipotéticos no simulador foi feita dividindo-se os componentes nos grupos e categorias indicados na Tabela 4.3, a partir das quais o simulador realiza a estimativa das propriedades dos compostos.

Tabela 4.3: Grupos e categorias dos componentes hipotéticos.				
Grupo	Categoria	Compostos	Estado físico	
		Celulose*	Sólido	
Bagaço	Aldeído	$Hemicelulose^*$	Sólido	
		Lignina*	Sólido	
Terra	Inorgânico	Terra [*]	Sólido	
		Sais-potássio*	Solução	
Sais	Sais Inorgânicos	Minerais	Solução	
		Fosfato-cálcio*	Sólido	
Incumos	Inorgânico	$\overline{Ca(OH)2^*}$	Solução	
msumos	morganico	Sol. H3PO4 85*	Solução	
Impurezas	Ácido carboxílico	Ácido aconítico*	Líquido	
Levedura	Amina	Levedura*	Sólido	

Na Tabela 4.4 são apresentadas as propriedades fornecidas ao simulador para a definição dos compostos hipotéticos, bem como as propriedades estimadas pelo simu-

lador a partir dos dados fornecidos.

Tabela 4.4. Trophedades dos componentes importencos.								
Componente	\mathbf{PE}	$\mathbf{M}\mathbf{M}$	ρ	\mathbf{Tc}	\mathbf{Pc}	\mathbf{Vc}	ω	Fórmula
	$^{\circ}\mathrm{C}$	g/mol	kg/m^3	$^{\circ}\mathrm{C}$	kPa	$\frac{m^3}{kmol}$		Molecular
Celulose*	-	162, 14	1530	-	-	-	-	$C_6H_{10}O_5$
$Hemicelulose^*$	-	132, 12	1530	-	-	-	-	$C_5H_8O_4$
$Lignina^*$	-	$122,\!49$	1500	-	-	-	-	$C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$
Terra*	-	60,06	2300	-	-	-	-	-
Fosfato-cálcio*	-	$310,\!17$	2820	-	-	-	-	-
Sais-potássio*	1550	116	2250	2069	911	$4,\!53$	1,022	-
Minerais*	350	94,2	2320	1044	9469	$0,\!36$	-0,186	-
$Ca(OH)2^*$	580	74,1	2211	1252	6303	$0,\!59$	-0,018	-
Sol.H3PO4 85^*	580	74,1	1834	703	9332	0,268	-0,131	-
Ácido Aconítico*	192	174, 1	1130	326	4627	$0,\!42$	$1,\!465$	$C_6H_6O_6$
Levedura*	-	30,23	1000	-	-	-	-	-

Tabela 4.4: Propriedades dos componentes hipotéticos.

Componentes da base de dados do simulador

Além dos componentes hipotéticos, outros compostos estão presentes ao longo do processo de produção de etanol. Na Tabela 4.5 são apresentados estes compostos e os nomes pelos quais estão representados no simulador.

$\operatorname{Composto}$	Nome no simulador
Glicose	Dextrose
Sacarose	Sucrose
Água	H2O
Etanol	Ethanol
Dióxido de carbono	$\rm CO2$
Glicerol	Glycerol
Hidrogênio	Hydrogen
Ácido succínico	SuccinicAcid
Ácido acético	AceticAcid
Álcool iso-amílico	3-M-1-C4ol
Amônia	Ammonia
Ácido sulfúrico	H2SO4

Tabela 4.5: Compostos presentes na base de dados utilizados na simulação.

Todos os açúcares redutores são considerados como o componente Dextrose (d-glicose). Utilizou-se o componente hidrogênio somente como parte das reações secundárias da fermentação, que ocorrem na presença de íons H⁺. A amônia é considerada como um nutriente para a levedura, mas na prática os nutrientes (fonte de nitrogênio) da levedura estão presentes nas impurezas do caldo. Como não foram consideradas impurezas com nitrogênio na simulação, foi feita a adição de pequena quantidade de amônia na etapa de tratamento de fermento para permitir o crescimento da levedura.

4.1.2 Operações unitárias

Anteriormente à implantação do processo no simulador foi feito um balanço de massa completo do processo utilizando-se planilha eletrônica. O balanço de massa foi feito a partir de dados observados em um processo real (Usina da Pedra) e de dados obtidos na literatura [58], [1], [19].

Limpeza da cana e extração dos açúcares

A cana que chega à Usina contém certa quantidade de terra, que é retirada e carregada junto à cana quando esta é colhida; o teor de terra é maior no caso da cana colhida mecanicamente do que no caso da colheita manual. O teor médio de terra carregada com a cana em uma Usina é de 0,6 % em massa (valor observado na Usina da Pedra).

Como a quantidade de cana moída por dia é de cerca de 12000 toneladas, calculou-se que a vazão de cana que deve ser processada é igual a 136,17 kg/s.

A cana que chega à usina possui então a composição indicada na Tabela 4.6, considerando tanto a composição do bagaço como a terra presente.

iber	a 4.0: Composição me	edia da cana que chega a u
	Componente	Teor ($\%$ em massa)
	Sacarose	13,30
	Celulose	4,77
	Hemicelulose	4,53
	Lignina	2,62
	Açúcares redutores	$0,\!62$
	Minerais	0,20
	Impurezas	1,79
	Água	$71,\!57$
	Terra	0,60

Tabela 4.6: Composição média da cana que chega à usina.

A operação de limpeza da cana se dá por meio da operação unitária Limpeza (criada como um *Splitter*, que promove a retirada de 70 % da terra que é carregada com a cana. A eficiência do processo é considerada igual a 99,5 %, levando em conta, portanto, eventuais perdas de cana que podem ocorrer na etapa de limpeza. A fração de terra retirada foi determinada a partir da especificação *Split Fractions (Overheads/Bottoms)*, que permite a determinação da fração de cada composto que sai pelo topo ou pelo fundo. O valor especificado foi de 0,3 para a terra e 0,995 para os demais componentes para a corrente de cana-de-açúcar.

Como não existe no simulador nenhuma operação unitária que corresponda às moendas, esta operação também foi definida como um *Splitter*. Esta operação (Moendas) foi criada considerando todos os ternos das moendas, e portanto possui apenas alimentação de cana e de água de embebição (com relação de 28 % em massa em relação ao caldo alimentado, o que corresponde a uma vazão de 138088 kg/h de água) e os produtos bagaço e caldo misto. O balanço de massa foi feito a partir da eficiência da extração de açúcares, definida como 97,5 %. Os parâmetros de especificação do *Splitter* foram definidos a partir do balanço de massa do processo, que considera também umidade do bagaço da ordem de 50 %, pureza do caldo de 83,4 % e teor de minerais no caldo de 8,4 % [55], dentre outros parâmetros.

O caldo obtido segue para tratamento, enquanto o bagaço é enviado para as caldeiras para produção de vapor e energia elétrica no caso do processo convencional de produção de etanol.

Tratamento físico-químico do caldo

Inicialmente o caldo passa pelas peneiras e pelos hidrociclones, para remoção de fibras e terra arrastados. Esta também foi uma operação definida como *Splitter*, e as especificações foram definidas de acordo com o balanço de massa do processo, considerando-se eficiência de remoção de fibras e terra de 82,1 % e concentração de fibras de 66 % [1].

Em seguida é feita a adição de ácido fosfórico em um tanque. A quantidade de ácido fosfórico 85 % adicionada foi determinada a partir do teor inicial de fosfato do caldo, considerado igual a 0,01 % [55] e do teor final necessário, considerado igual a 0,03 % [2]. O caldo fosfatado obtido é aquecido até 70 °C anteriormente à adição de cal.

Na Figura 4.1 são representadas as operações do processo Limpeza, Moagem, Peneiras e Hidrociclones, Adição de Fosfato e Aquecimento do caldo 1.

A adição de cal também é feita em um tanque. A quantidade de leite de cal adicionada foi determinada a partir da quantidade média de cal adicionada nas usinas, conforme dados do CTC, que é igual a 0,9 kg/TC [19]. Neste tanque ocorre a primeira reação química do processo:

$$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Fosfatos de cálcio + água$$

$$(4.1)$$



Figura 4.1: Fluxograma das operações Limpeza, Moagem, Peneiras e Hidrociclones, Adição de Fosfato e Aquecimento do caldo.

A reação 4.1 foi definida como uma reação de conversão 100 % baseada no componente ácido fosfórico.

O caldo calado é misturado ao reciclo do filtrado obtido no filtro de lodo dos decantadores e pressurizado até cerca de 2,5 bar. Em seguida o caldo sofre um segundo aquecimento, no qual sua temperatura é elevada a 105 °C. Este caldo passa então por um balão de flash atmosférico, utilizado para desaerar o caldo. Não se considerou, no entanto, a presença de incondensáveis no caldo, e assim o flash separa somente água.

Na prática, adiciona-se polímero floculante (poliacrilamida) ao caldo desaerado previamente à entrada no decantador. Na simulação, no entanto, não se considerou a adição deste componente, já que sua vazão é muito pequena (cerca de 340 mg/s) em relação à vazão do caldo. O efeito do polímero floculante, no entanto, foi considerado, pois a separação obtida no decantador, que é definido como um *Splitter*, foi calculada a partir de dados experimentais e da literatura, obtidos em situações quando da utilização do polímero.

Considerou-se uma perda de açúcares redutores correspondente a 1 % [8], e que estes açúcares são destruídos e arrastados junto ao lodo. Considerou-se que toda a terra, fibra, poliacrilamida e sais de cálcio saem com o lodo. As especificações do *Splitter* foram feitas de acordo com o balanço de massa.

O lodo obtido no decantador recebe água de lavagem de modo a diminuir as perdas de açúcares na torta. A vazão de água corresponde a 150 % da quantidade de torta de filtro produzida [19]. O lodo é então encaminhado ao filtro, que também foi considerado um *Splitter*, com parâmetros determinados no balanço de massa do processo. Bagacilho é adicionado ao filtro, de modo a aumentar a retenção de sólidos. Considerou-se a produção de 40 kg de torta por tonelada de cana (base úmida), teor de sacarose da torta igual a 1,6 % (conforme dados de *pol* observados na indústria) e retenção de 100 % de terra e fibras. Na Figura 4.2 estão representadas as operações unitárias calagem, aquecimento, flash, decantador e filtro.



Figura 4.2: Fluxograma das operações Adição de Cal, Aquecimento do caldo, Flash, Decantador e Filtro.

Concentração e esterilização do caldo

O caldo clarificado obtido no decantador, com concentração de aproximadamente 15 % Brix, é dividido em duas partes, e uma delas é concentrada nos evaporadores até 65 % sacarose (massa); o caldo concentrado é misturada à outra parte (caldo clarificado não concentrado), de modo a elevar a concentração de sacarose a cerca de 22 % na alimentação dos fermentadores. A mistura obtida é encaminhada a tratamento de esterilização.

A concentração do caldo se dá em um evaporador múltiplo efeito (EME), com um pré-evaporador e 4 efeitos. Como no simulador não há uma operação unitária correspondente ao evaporador múltiplo efeito, foi feito um sistema constituído por separador, válvula e trocador de calor. No pré-evaporador, o caldo a ser concentrado é pressurizado e é aquecido com vapor de escape no separador, sendo obtidas as correntes Vapor 1 e Caldo Conc. 1. A corrente de vapor pode ser dividida em duas, sendo que uma fornece calor ao caldo concentrado e outra constitui o vapor vegetal, que pode ser utilizado para aquecimento em outras etapas do processo. O caldo concentrado obtido é despressurizado e troca calor com vapor obtido no pré-evaporador, que é posteriormente condensado. O caldo concentrado aquecido constitui a alimentação do Evaporador 2, que é o primeiro dos quatro efeitos. No Evaporador 2, que também é um separador, são obtidas as correntes Vapor 2 no topo e Caldo conc. 2 no fundo. O caldo concentrado é despressurizado e troca calor com o Vapor 2, e assim continuamente até o quarto efeito (Evaporador 5), no qual o vapor é obtido a baixa pressão (cerca de 20 kPa, ou 65 °C) e o caldo concentrado possui aproximadamente 65 % em massa de sacarose. Na Tabela 4.7 são mostrados os níveis de pressão e temperatura considerados ao longo do evaporador múltiplo efeito, sem considerar purgas de vapor vegetal.

Ta	Tabela 4.7: Pressão e temperatura no evaporador múltiplo efeito				
	Efeito	Pressão (bar)	Temperatura (°C)		
	Pré-evaporador	1,696	115,5		
	1º efeito	$1,\!354$	108,8		
	$2^{\rm o}$ efeito	1,010	$100,\!6$		
	$3^{\rm o}$ efeito	0,529	83,8		
	4º efeito	0,200	64,6		

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentados os fluxogramas da etapa de concentração do caldo.



Figura 4.3: Fluxograma da concentração do caldo: evaporador 1 e primeiro efeito do EME.

A vazão de caldo para concentração é calculada pelo simulador utilizando-se a ferramenta *Adjust*, que ajusta a variável escolhida (neste caso, a vazão de caldo para concentração) de forma a atingir o valor especificado para uma determinada variável (no caso, a concentração de sacarose no caldo que é esterilizado, definida como 22 % em massa). Esta ferramenta é mostrada na Figura 4.5.



Figura 4.4: Fluxograma da concentração do caldo: segundo, terceiro e quarto efeitos do EME.



Figura 4.5: Uso da ferramenta *Adjust* para o cálculo da vazão de caldo alimentado nos evaporadores.

Na etapa de esterilização, a mistura formada por caldo concentrado e caldo clarificado é aquecida até 130 °C e depois é resfriada a 32 °C, sendo obtido o mosto que é matéria prima da fermentação. Na Figura 4.6 está esquematizada a esterilização do caldo.



Figura 4.6: Fluxograma da esterilização do caldo.

O mosto segue, então, para a unidade de fermentação.

Fermentação

O fermentador foi considerado inicialmente como um reator de conversão. Um único reator foi utilizado e as reações e conversões foram determinadas com base nos resultados de rendimentos obtidos na indústria, com formação de etanol, levedura e outros subprodutos.

Inicialmente a sacarose presente no caldo é invertida a glicose e frutose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \to 2C_6H_{12}O_6 \tag{4.2}$$

Foi considerada a conversão de 100 % de sacarose. Etanol é produzido a partir da conversão de hexoses, de acordo com a equação:

$$C_6 H_{12} O_6 \to 2 C_2 H_5 OH + 2 C O_2$$
 (4.3)

Durante a fermentação são produzidos diversos subprodutos; os principais são formados de acordo com as equações a seguir [58]:

$$Glicerol: C_6H_{12}O_6 + 4H^+ \to 2C_3H_8O_3 \tag{4.4}$$

$$\hat{A}lcool\ iso-amílico: C_6H_{12}O_6 \to 0,795C_5H_{12}O+2,025CO_2+1,155H_2O+0,15H^++0,15e^-$$

$$(4.7)$$

Além disso, ocorre a formação de levedura. A composição da levedura pode ser representada como $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$ [58]. Considerando-se que o nitrogênio utilizado está presente no mosto na forma de amônio, contido nas impurezas, a seguinte equação para o crescimento da levedura pode ser obtida:

$$0, 1485C_6H_{12}O_6 + 0, 145NH_4^+ + 0, 1087CO_2 \rightarrow CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145} + 0, 2087H_2O + 0, 145H^+$$

$$(4.8)$$

Como não é possível utilizar íons nas reações do simulador, foram feitas simplificações nas reações de conversão nas quais os íons H^+ estão presentes na forma de hidrogênio (H₂) e o íon amônio na forma de amônia (NH₃).

A conversão de sub-produtos considerada no reator foi calculada com base em dados médios de usinas do estado de São Paulo e está apresentada na Tabela 4.8, baseada no consumo de glicose. A conversão em etanol foi calculada de modo a atingir teor alcoólico no vinho de 10 % em massa, já que a baixa temperatura de fermentação (28 °C) permite a obtenção de maiores teores alcoólicos do vinho, e a temperatura média praticada nas destilarias atualmente é de 34 °C.

Tabela 4.8: Conversão considerada para as reações no fermentador.

Produto	Conversão (%)
Etanol	$90,\!48$
Glicerol	$2,\!67$
Ácido Succínico	$0,\!29$
Ácido Acético	$1,\!19$
Álcool iso-amílico	$3, 1.10^{-4}$
Levedura	$1,\!37$

Considerou-se a adição de levedura ("pé-de-cuba") no reator até completar cerca de 25 % do volume do meio reacional. As dornas de fermentação são fechadas e os gases liberados são recuperados e encaminhados a uma coluna para lavagem e recuperação do etanol arrastado. Considerou-se a condução da fermentação a 28 °C, já que a essa temperatura o rendimento fermentativo é maior, como descrito no capítulo 8, no qual são propostos diferentes sistemas de resfriamento da fermentação. Na Figura 4.7 é apresentado o fluxograma da etapa de fermentação.

As centrífugas foram implantadas como separadores de sólidos comuns, pois no simulador não existe a operação unitária correspondente à centrífuga. A separação nos equipamentos foi determinada especificando-se a fração de sólidos no vapor (não se considerou produto na fase vapor), sólidos no líquido (considerou-se que o vinho delevedurado possui concentração de células igual a zero, apesar de ocorrer perdas de células nas centrífugas) e líquidos no fundo. No caso da primeira centrífuga o levedo é obtido com 35 % de células em volume; conseqüentemente, a fração volumétrica de líquido no fundo deve ser igual a 65 %. No caso da segunda centrífuga, a concentração de células no fermento deve ser igual a 70 % (volume), portanto a fração volumétrica de líquido no fundo foi definida como 30 %.



Figura 4.7: Fluxograma da unidade de fermentação.

Na unidade de fermentação foi utilizada a ferramenta *Set* do simulador para ajustar a vazão de água de lavagem da segunda centrífuga à vazão do creme de levedura obtido na primeira centrífuga, já que a vazão de água de lavagem deve ser igual à vazão do creme de levedura da primeira centrífuga (corrente Levedo 1 na Figura 4.7).

Na seção de tratamento de fermento considerou-se a adição de pequena quantidade de amônia para permitir a formação de levedura, já que na composição básica da cana não foi considerada a presença de elementos nitrogenados nas impurezas. Nesta seção é adicionada solução de ácido sulfúrico na proporção de 5 g/TC, sendo a vazão da solução calculada utilizando-se a ferramenta Adjust, de modo a atingir concentração no "pé-de-cuba" igual a 28 % de células em volume.

Destilação e Desidratação

O processo de destilação simulado é semelhante ao processo de destilação convencional observado na indústria. Dados de número de estágios, posição de alimentação e pressão de operação foram baseados em dados da Usina da Pedra.

O fluxograma do processo de destilação é mostrado na Figura 4.8.



Figura 4.8: Fluxograma do processo de destilação.

O processo foi implementado de forma semelhante à descrita na seção 2.1.5, na qual foi descrito o processo convencional de destilação alcoólica utilizado nas usinas. No entanto, alguns itens devem ser ressaltados: considerou-se a separação do produto de topo da coluna D para que houvesse a retirada do CO_2 que estava dissolvido no vinho; considerou-se que as colunas B e B1 são compostas por uma única coluna, pois estas possuem diâmetros iguais e estão localizadas uma sobre a outra - a coluna simulada possui o número de pratos equivalente à soma dos pratos das colunas B e B1; o fornecimento de calor à coluna B dá-se por meio de contato indireto; é feita a retirada de vapores de AEHC diretamente para a unidade de desidratação, já que a alimentação de álcool do processo de destilação extrativa deve ser na forma vaporizada. A obtenção de uma corrente líquida na coluna D, denominada flegma líquida, é comum em algumas instalações industriais. Ela é alimentada no fundo da coluna B, como ocorre com a corrente de vapor de flegma obtida na coluna A (a posição de alimentação no fluxograma fornecido pelo simulador é meramente ilustrativa).

O processo de desidratação utilizado foi o de destilação extrativa com MEG otimizado, com alimentação de AEHC diretamente na fase vapor, e seu fluxograma é apresentado na Figura 4.9.



Figura 4.9: Fluxograma do processo de desidratação por meio de destilação extrativa com MEG.

Na Tabela 4.9 estão mostradas as configurações das colunas e as especificações para a simulação, quando necessário. A numeração dos pratos das colunas é crescente no sentido do topo.

Coluna A						
Número de pratos						
Pressão no topo (kPa)						
Pressão no fundo (kPa)						
Posição de retirada de vapor de flegma						
Consumo de energia no refervedor (kW)						
Fração mássica de etanol na vinhaça ^{a}						
Recuperação de etanol no vapor de flegma $(\%)^a$						
Coluna A1						
Número de pratos						
Pressão no topo (kPa)						
Pressão no fundo (kPa)	139,3					
Coluna D						
Número de pratos						
Pressão no topo (kPa)	133,8					
Pressão no fundo (kPa)						
Temperatura no condensador (°C)						
Fração de álcool de segunda reciclada à coluna D						
Coluna B, B1						
Número de pratos	-45					
Pressão no topo (kPa)	116,0					
Pressão no fundo (kPa)	135,7					
Posição de alimentação de vapor de flegma	23					
Posição de alimentação de flegma líquida	23					
Posição de retirada de óleo fúsel	26 e 4					
Consumo de energia no refervedor (kW)	7086					
Fração mássica de etanol no $AEHC^a$	0,935					
Vazão de óleo fúsel B $(kg/h)^a$	88					
Vazão de óleo fúsel B1 $(kg/h)^a$	30					

Tabela 4.9: Configurações e especificações do processo de destilação simulado.

^{*a*} Especificações da simulação

O processo de desidratação foi feito por meio da destilação extrativa com monoetilenoglicol em duas colunas: coluna extrativa e coluna de recuperação de solvente. A primeira coluna (Extrativa) possui 35 pratos e recebe a alimentação de solvente próxima ao topo e de vapores de álcool perto do fundo. A segunda coluna (Rec. Solvente) possui 10 pratos, e no seu topo é obtida água. No Capítulo 6 são apresentadas informações mais detalhadas sobre a simulação do processo de desidratação.

O fluxograma completo da simulação do processo convencional de produção de etanol anidro por meio de destilação extrativa com monoetilenoglicol é apresentado no Apêndice C.

4.2 Processo de hidrólise

Foi realizada também a simulação do processo de produção de etanol a partir do bagaço por meio de um processo *Organosolv* de hidrólise com ácido diluído, que consiste de uma adaptação do processo DHR.

O bagaço é gerado na seção de extração dos açúcares. Atualmente o bagaço é queimado em caldeiras para produção de vapor e energia elétrica. As usinas de açúcar e álcool são geralmente equipadas com caldeiras para a produção de vapor de 22 bar (300 °C), o que as torna auto-suficientes em energia elétrica e térmica. Nestas condições o bagaço excedente corresponde a 7 % do total gerado. Um aumento da fração de bagaço excedente é possível no caso da utilização de caldeiras de pressão mais elevada, otimização do processo de produção de etanol, com redução do consumo de vapor no processo e eletrificação dos acionamentos, e recuperação eficiente da palha no campo. Estima-se que 75 % do bagaço gerado nas moendas estará disponível para utilização como matéria prima para a produção de etanol em 2015, considerando-se a recuperação de 25 % da palha e destilaria com a melhor tecnologia comercial de geração de energia elétrica (caldeiras de 90 bar) [59]. Esta foi a fração de bagaço considerada inicialmente na simulação.

A simulação do processo foi realizada considerando-se algumas melhorias do processo DHR implantado em escala semi-industrial. O processo foi dividido em três etapas principais: pré-hidrólise do bagaço, para recuperação da fração hemicelulósica; deslignificação; e hidrólise da celulose (sacarificação). Esta configuração permite a remoção das pentoses anteriormente à hidrólise da celulose, que é conduzida em condições extremas de pressão e temperatura, o que diminui a decomposição de pentose e formação de inibidores da fermentação, como furfural, e deixa as frações lignina e celulose inalteradas [60]. Além disso, esta configuração permite a obtenção de lignina sem a contaminação por sulfatos, ao contrário do que ocorre quando da realização de deslignificação e sacarificação simultâneas, devido às condições extremas do processo de hidrólise da celulose catalisada por ácido sulfúrico. Isto permite que a lignina seja queimada em caldeiras convencionais sem riscos de corrosão dos equipamentos.

Para a simulação do processo de hidrólise foi necessário criar outros dois com-

ponentes hipotéticos, a pentose e o hidroximetilfurfural (HMF), que não estão presentes na base de dados do simulador, mas são gerados nas reações de hidrólise. Estes dois componentes foram criados como aldeídos em fase solúvel. No caso da pentose, foram fornecidas as propriedades massa molecular, ponto de ebulição, temperatura, pressão e volume críticos, fator acêntrico [57] e densidade [33], além da fórmula molecular. Para o HMF, foram fornecidos a massa molecular, a densidade e a fórmula [54]. Na Tabela 4.10 estão apresentadas as características destes componentes.

Idolia 1.10. 1 lopitodades dos componentes importentes pontese e intri .									
Componente	\mathbf{PE}	$\mathbf{M}\mathbf{M}$	ρ	Tc	\mathbf{Pc}	Vc	ω	Fórmula	
	$^{\circ}\mathrm{C}$	g/mol	kg/m^3	$^{\circ}\mathrm{C}$	kPa	$\frac{m^3}{kmol}$		Molecular	
Pentose*	$445,\!85$	150, 13	1505	617	6577	0,342	2,3	$C_5H_{10}O_5$	
HMF^*	276, 32	126, 11	1290	696	5926	0,32	-0,009	$C_6H_6O_3$	

Tabela 4.10: Propriedades dos componentes hipotéticos pentose e HMF

4.2.1 Seleção e limpeza

Primeiramente o bagaço com 50 % de umidade deve passar por um processo de peneiramento e limpeza, onde ocorrem remoção de eventuais materiais metálicos, empregando-se separador magnético, e seleção da parte fibrosa do bagaço. O bagaço é composto por fibra, medula e cascas, sendo que a parte fibrosa é utilizada como matéria prima da hidrólise, já que esta contém maior teor de celulose e menor teor de hemicelulose quando comparada à medula. Esta etapa não foi considerada na simulação.

4.2.2 Pré-hidrólise

O bagaço tratado passa então por um reator de pré-hidrólise no qual recebe vapor, ácido diluído e água, porém o pH não é tão baixo quanto aquele necessário para a reação de hidrólise.

Dados de cinética das reações de pré-hidrólise (conversão de hemicelulose a pentose e decomposição a furfural e ácido acético) estão disponíveis em AGUILAR et al. [60]. Nesse trabalho foram realizados experimentos envolvendo a pré-hidrólise do bagaço de cana com ácido sulfúrico e sua otimização visando a obtenção de solução de pentoses com baixa concentração de inibidores. Foram desenvolvidos modelos para descrever a cinética da reação de pré-hidrólise.

Formação de pentoses

O modelo utilizado por AGUILAR et al. [60] é baseado no primeiro modelo que descreveu com sucesso a cinética das reações de hidrólise de materiais lignocelulósicos (equação 4.9), proposto por Saeman em 1945 [61]:

$$Celulose \longrightarrow Glicose \longrightarrow Produtos da decomposição$$
 (4.9)

Este modelo já foi utilizado para descrever reações de pré-hidrólise anteriormente [60], sendo adaptado como mostrado na equação 4.10:

$$Polímeros \xrightarrow{k_1} Mon\hat{o}meros \xrightarrow{k_2} Produtos \ da \ decomposição \tag{4.10}$$

em que k_1 é a taxa de formação e k_2 é a taxa de decomposição de monômeros. O modelo apresentado na equação 4.11 pode ser obtido para predição da concentração de monômeros a partir da resolução de equações diferenciais:

$$M = M_0 e^{-k_2 t} + \alpha P_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
(4.11)

em que M e P são as concentrações do monômero e do polímero expressas em g/L, t é o tempo, α é a relação entre hemicelulose susceptível a hidrólise e a hemicelulose total presente no bagaço e o subscrito θ indica as condições iniciais.

As melhores condições de pré-hidrólise (maior concentração de xilose) foram observadas nos experimentos conduzidos com concentração de ácido sulfúrico de 2 % a 122 °C [60], depois de 24,1 minutos de reação. Nestas condições, os parâmetros cinéticos foram ajustados a partir dos dados experimentais e α vale 0,973 g/g, k_1 é igual a 0,1885 min⁻¹ e k_2 vale 0,0021 min⁻¹.

A concentração inicial de hemicelulose foi calculada considerando-se a fração de 75 % do bagaço obtida na simulação do processo convencional de produção de etanol,
considerando-se a concentração inicial de pentoses igual a 0. Assim, foi possível calcular a variação da concentração de pentose ao longo do tempo.

Considerando-se a simplificação da reação de hidrólise da hemicelulose:

$$C_5 H_8 O_4 + H_2 O \longrightarrow C_5 H_{10} O_5 \tag{4.12}$$

foi possível calcular a concentração de pentose após 24,1 minutos de reação (ponto de máxima concentração de pentose segundo o modelo) e, conseqüentemente, a conversão neste ponto, igual a 81,39 %. Assim foi incluído um reator de pré-hidrólise do tipo conversão, sendo a reação 4.12 a primeira reação que ocorre neste reator.

São apresentadas também as reações de formação de glicose, ácido acético e furfural, baseadas nos modelos propostos por AGUILAR et al. [60].

Formação de glicose

A glicose formada na pré-hidrólise pode ter sua origem na hemicelulose e na celulose. A celulose normalmente não é hidrolisada dentro das condições operacionais utilizadas na etapa de pré-hidrólise, portanto é provável que a glicose liberada seja totalmente proveniente da hemicelulose [60].

Para o desenvolvimento do modelo cinético de formação de glicose considerouse que existe uma fração de glucano na hemicelulose susceptível a hidrólise (α_G , g/g), e um parâmetro que considera a conversão quantitativa de glucano a glicose (43,2 g/L). Assim, a concentração de glicose pode ser calculada pela equação 4.13 [60]:

$$G = G_0 e^{-k_2 t} + \alpha_G G n_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
(4.13)

em que G é a concentração de glicose (g/L), G_0 é a concentração inicial de glicose (aproximadamente 1,2 g/L, devido a traços de açúcares redutores presentes no bagaço), Gn_0 é a concentração de glucano correspondente a conversão quantitativa de glucano a glicose (43,2 g/L), k_1 é a taxa de formação de glicose (0,0357 min⁻¹ nas condições de operação), k_2 é a taxa de decomposição de glicose a hidroximetilfurfural (HMF, igual a $0,00029 \text{ min}^{-1}$), α_G é a razão glucano susceptível/glucano total (0,121 g/g) [60]. Assim como no caso da formação de pentose foi possível calcular a conversão de hemicelulose a glicose (1,76 %), para o tempo de reação que maximizou a formação de pentoses.

Formação de ácido acético

O ácido acético é gerado na hidrólise dos grupos acetila presentes nos heteropolímeros da hemicelulose, e não foi verificada experimentalmente a decomposição do ácido acético [60]. Dessa forma a equação 4.14 pode ser utilizada para descrever a formação de ácido acético [60]:

$$AcH = Ac_0(1 - e^{-k_1 t}) \tag{4.14}$$

em que Ac_0 é a concentração potencial de grupos acetila e k_1 a taxa de formação de ácido acético (min⁻¹). Nas condições de operação, Aguilar *et al* obtiveram os seguintes valores para os parâmetros cinéticos: Ac_0 igual a 3,65 g/L e k_1 igual a 1,55 (min⁻¹) [60]. Assim como no caso da pentose e da glicose, foi calculada a conversão de hemicelulose a ácido acético (1,82 %) no tempo de reação para máxima concentração de pentose.

Formação de furfural

Na pré-hidrólise do bagaço da cana ocorre a decomposição da pentose a furfural. Assim como no caso da formação de ácido acético, foi desenvolvido um modelo (equação 4.15) para descrever a formação deste composto [60]:

$$F = F_0(1 - e^{-k_1 t}) \tag{4.15}$$

em que F é a concentração de furfural (g/L), F_0 é a concentração inicial de furfural e foi calculada a partir da regressão de dados experimentais (2,96 g/L nas condições de operação), k_1 é a taxa de formação de furfural (0,0080 min⁻¹) [60]. Foi calculada a conversão de pentose a furfural no tempo ótimo de reação, igual a 0,4 %.

Formação de HMF

Como a taxa de decomposição de glicose a HMF $(0,00029 \text{ min}^{-1})$ nas condições de operação é muito menor do que a taxa de formação $(0,0357 \text{ min}^{-1})$ [60], considerou-se que a formação de HMF na etapa de pré-hidrólise é desprezível.

Reações no reator de pré-hidrólise

Assim, além da reação 4.12, as reações de formação de glicose (4.16) e de decomposição de pentose a furfural (4.17) e ácido acético (4.18) foram inseridas no reator de pré-hidrólise na simulação.

$$C_5 H_8 O_4 + 2,67 H_2 O \longrightarrow C_6 H_{12} O_6 \tag{4.16}$$

$$C_5 H_{10} O_5 \longrightarrow C_5 H_4 O_2 + 3H_2 O \tag{4.17}$$

$$C_5 H_{10} O_5 + H_2 O \longrightarrow 2, 5 C_2 H_4 O_2 \tag{4.18}$$

Simulação do reator de pré-hidrólise

O bagaço excedente (75 % do bagaço gerado no processo convencional de produção de etanol) recebe vapor e ácido sulfúrico diluído, de modo a atingir concentração de ácido no reator de 2 g $H_2SO_4/100$ g licor. O reator de pré-hidrólise opera a pressão de aproximadamente 2 bar e trabalha como um flash, o que faz com que o reator tenha sua temperatura mantida a 123 °C. O produto obtido no fundo do reator recebe água de lavagem e passa por um filtro, no qual é obtido o licor de pentoses na fase líquida. A vazão de água de lavagem foi considerada igual ao dobro da vazão do produto do reator. Considerou-se que no filtro ocorre recuperação de 80 % de água (para umidade de 50 % no bagaço pré-hidrolisado), 90 % de sólidos solúveis e 1 % de arraste de sólidos (celulose, hemicelulose não reagida e lignina), o que gera um licor de pentoses de concentração igual a aproximadamente 9 % em massa de pentoses. A pasta de sólidos obtida no filtro possui cerca de 5 % em massa de hemicelulose não reagida.

Na Figura 4.10 é representado o fluxograma do processo de pré-hidrólise, incluindo o aquecimento do bagaço por meio de injeção de vapor; a adição de ácido sulfúrico; o reator de pré-hidrólise; e a filtração do produto do reator, com o objetivo de separar o licor de pentoses da massa de sólidos. A vazão de água de lavagem do reator é calculada utilizando-se a ferramenta *Set*, e tem vazão volumétrica igual a duas vezes aquela do bagaço pré-hidrolisado. No reator é feito um flash para manter a temperatura da reação em níveis da ordem de 123 °C.



Figura 4.10: Fluxograma do processo de pré-hidrólise.

4.2.3 Deslignificação

A etapa de deslignificação de madeiras com soluções de etanol - água (50 a 60 % de etanol em volume) pode ser eficientemente conduzida a elevadas temperaturas (aproximadamente entre 180 e 195 °C) e baixo pH (1,5 a 2,5) sob elevadas pressões (250 a 350 psi) [62].

Na patente do processo DHR [46] é recomendada a utilização de uma vazão de hidrossolvente entre 3 e 10 m³/ton material lignocelulósico com concentração entre 50 e 80 % (volume) de solvente. Utilizou-se a vazão volumétrica de hidrossolvente igual a 5 vezes a vazão mássica de bagaço (50 % umidade), com concentração entre 50 e 60 % de etanol (volume). Esta solução foi pressurizada a cerca de 19 bar (280 psi) e aquecida a 180 °C, sendo posteriormente encaminhada a um tanque. A pressão é

definida como a mínima necessária para manter a mistura no tanque de deslignificação em fase condensada. Este processo deve durar cerca de 5 minutos.

Na Figura 4.11 está representada a etapa de deslignificação do bagaço préhidrolisado. Neste processo o bagaço pré-hidrolisado (corrente Lignina + Celulose) é misturado à solução *Organosolv*, pressurizado e aquecido. A lignina é dissolvida na solução *Organosolv*.



Figura 4.11: Fluxograma do processo de deslignificação do bagaço pré-hidrolisado.

Após a etapa de deslignificação a mistura é despressurizada, atingindo 5 bar, e a fase vapor é coletada para recuperação do solvente *Organosolv* em coluna de destilação. A fase líquida é alimentada a um filtro, no qual são obtidos solução de lignina e solvente *Organosolv* na fase líquida e uma pasta de celulose na fase sólida. A pasta de celulose é alimentada a um segundo filtro, no qual recebe adição de água de lavagem para aumentar a recuperação de etanol. A celulose obtida no segundo filtro possui aproximadamente 50 % de celulose, com 55 % (massa) de sólidos, é preparada para servir de alimentação ao reator de hidrólise. A fase líquida obtida nos dois filtros, contendo a lignina dissolvida no solvente *Organosolv*, é alimentada à coluna para recuperação de solvente.

4.2.4 Hidrólise da celulose

A pasta de celulose obtida na etapa de deslignificação, isenta de solvente Organosolv após as etapas de separação, recebe água de modo a atingir concentração de celulose de 10 % em massa e ácido sulfúrico até atingir 0,07 % em massa de ácido sulfúrico na alimentação do reator. Esta mistura é pressurizada e aquecida a 205 °C, sendo que a pressão é escolhida para manter o meio reacional na fase líquida (aproximadamente 30 bar, que corresponde à pressão de saturação da mistura no reator). Para o cálculo da hidrólise da celulose foram considerados resultados obtidos em experimentos utilizando-se como matéria prima α celulose (grau químico) sob condições de concentração de ácido muito baixa (0,07 % massa) e elevada temperatura (205 °C). Sob estas condições é possível obter conversão de celulose de 80,6 % [63], utilizando reator de fluxo com encolhimento de leito (*shrinking-bed-flow-through*) desenvolvido pelo *NREL*. Este foi o valor considerado para a conversão da celulose, e deve ser tomado como base para estabelecer os rendimentos máximos do processo de hidrólise aqui estudado.

Simulação do reator de hidrólise

O reator de hidrólise foi simulado como um reator do tipo conversão, no qual ocorrem as reações de hidrólise da hemicelulose remanescente da etapa de pré-hidrólise (4.12), decomposição da hemicelulose a furfural (4.17) e formação de ácido acético (4.18), que ocorrem também na etapa de pré-hidrólise. Além destas, ocorrem também as reações de formação de glicose a partir da celulose (4.19) e decomposição da glicose a HMF (4.20):

$$C_6 H_{10} O_5 + H_2 O \longrightarrow C_6 H_{12} O_6 \tag{4.19}$$

$$C_6 H_{12} O_6 \longrightarrow C_6 H_6 O_3 + 3H_2 O \tag{4.20}$$

A conversão da equação 4.19 é igual a 80,6 %, baseada na celulose, e a conversão da equação 4.20 é igual a 2 %. Como as condições de hidrólise são menos amenas do que aquelas da pré-hidrólise, a conversão da hemicelulose é definida como 99 %(baseada na concentração de hemicelulose), e a formação de furfural, 80 %, baseada na concentração de pentose [64]. Não foi considerada a decomposição do furfural e HMF, que por sua vez são produtos da decomposição das pentoses e hexoses formados em conseqüência das altas temperaturas do processo de hidrólise. A reação é terminada quando ocorre resfriamento do extrato (produto do reator de hidrólise), que se dá por meio de troca de calor com a mistura de alimentação da coluna de recuperação de solvente. Em seguida, o extrato é filtrado para separação de sólidos não reagidos, sendo obtido o licor de hexoses. Na Figura 4.12 está representado o fluxograma da etapa de hidrólise, incluindo a adição de ácido sulfúrico e água, aumento da pressão e aquecimento, reator de hidrólise e resfriamento do extrato hidrolítico.



Figura 4.12: Fluxograma do processo de hidrólise do bagaço deslignificado.

Na Figura 4.13 é representado o fluxograma do processo de hidrólise do bagaço pré-hidrolisado, apresentando a deslignificação do bagaço, a recuperação do solvente *Organosolv*, a hidrólise da celulose, o resfriamento do extrato hidrolítico, a separação dos sólidos não reagidos, a recuperação da lignina e a formação da solução *Organosolv*. A recuperação do solvente *Organosolv* é feita utilizando-se tanque Flash, filtros e coluna de destilação.

A coluna de destilação para recuperação do solvente opera a alta pressão (5 bar) com o objetivo de manter a lignina na fase condensada. A lignina é obtida com 50 % de umidade, após passagem pelo flash e pelo separador.



Figura 4.13: Fluxograma do processo de hidrólise do bagaço pré-hidrolisado com recuperação do solvente Organosolv.

4.2.5 Concentração do licor

O licor hidrolisado produzido na etapa anterior é então concentrado primeiramente em um flash atmosférico, no qual é obtido vapor d'água e licor com concentração de açúcares de cerca de 9 % (massa). Para que possa ser realizada a fermentação deste licor no mesmo reator de fermentação empregado no processo convencional de produção de etanol, é necessário promover sua concentração, o que pode ser feito em evaporadores múltiplo efeito. A simulação dos evaporadores múltiplo efeito da etapa de hidrólise foi realizada da forma como descrito na seção 4.1.2, em um equipamento composto por um pré-evaporador mais quatro estágios. O licor é concentrado até atingir cerca de 65 % em massa de glicose, sendo que somente uma fração do licor é concentrada de modo a atingir concentração de dextrose no licor final de aproximadamente 25 % em massa. Na Figura 4.14 é mostrado o fluxograma das operações de concentração do licor hidrolisado.



Figura 4.14: Fluxograma das operações de concentração do licor hidrolisado.

O licor final é resfriado antes de ser misturado ao mosto esterilizado obtido a partir do caldo da cana-de-açúcar. Não é necessário realizar um processo de esterilização do licor concentrado, já que as condições extremas de realização de hidrólise promovem sua esterilização.

A mistura de licor concentrado e mosto constitui o mosto final, que possui maior teor de açúcares redutores do que o mosto obtido somente a partir do caldo de cana-deaçúcar, e esta operação é representada na Figura 4.15. O mosto final é utilizado como matéria prima da fermentação no caso do processo integrado de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e do bagaço. A diluição do licor no mosto obtido a partir do caldo de cana-de-açúcar possibilita a redução do impacto de inibidores formados na etapa de hidrólise (furfural e HMF) na fermentação.



Figura 4.15: Fluxograma das operações resfriamento do licor e mistura do licor ao mosto da cana-de-açúcar.

O fluxograma completo da simulação do processo de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar está apresentado no Apêndice C.

Capítulo 5

Análise e avaliação dos processos de produção de etanol

Neste capítulo serão apresentados resultados das simulações dos processos convencional (a partir do caldo da cana-de-açúcar) e integrado (a partir do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar) de produção de etanol. Os processos foram simulados como apresentados no Capítulo 4.

5.1 Processo convencional de produção de etanol

Nesta seção são apresentados resultados referentes à simulação do processo convencional de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, tais como vazão de insumos, consumo de água, produção e perdas de etanol, etc. São apresentados resultados de diferentes simulações, visando identificar o impacto de algumas variáveis importantes na performance do processo, bem como o impacto de diferentes configurações de processo, como a destilação duplo efeito.

5.1.1 Vazão das principais correntes do processo

Primeiramente são apresentados resultados referentes às etapas de moagem da cana-de-açúcar, tratamento, concentração e esterilização do caldo da cana-de-açúcar. Os resultados apresentados foram obtidos na simulação considerando-se concentração do caldo nos evaporadores múltiplo efeito (EME) até 65 % em massa de sacarose, com a configuração de evaporadores apresentada na seção 4.1.2. Posteriormente serão apresentados resultados para diferentes configurações dos EME. Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de vazão para as correntes principais do processo, até a etapa de esterilização do caldo.

Corrente	Vazão (ton/h)
Cana-de-açúcar recebida	493,1
Caldo misto	508,9
Bagaço (50 $\%$ umidade)	117,9
Caldo clarificado	514,3
Torta de filtro	16,3
Caldo para concentração	288,3
Caldo para esterilização	226,0
Caldo concentrado	$53,\!0$
Mosto	279,0

Tabela 5.1: Vazão mássica das principais correntes do processo de produção de etanol - até a esterilização do caldo.

5.1.2 Consumo de energia até a etapa de esterilização

Na Tabela 5.2 são apresentados os parâmetros das operações envolvendo troca térmica no processo convencional de produção de etanol, até a etapa de esterilização do caldo (incluindo tratamento do caldo, concentração e esterilização), considerando-se a configuração dos evaporadores múltiplo efeito mostrada na Tabela 4.7, com concentração do caldo até 65 % de sacarose.

Comente	Ti	$\mathbf{T}\mathbf{f}$	Vazão	Q
Corrente	$(^{\circ}C)$	$(^{\circ}C)$	$(\mathrm{ton/h})$	(kW)
Caldo fosfatado	$_{30,0}$	70,0	499,7	21062
Caldo e reciclo do filtrado	74,0	105,0	627,4	20535
Caldo para concentração	100,0	$115,\!5$	288,3	30666
Caldo para esterilização	96,0	130,0	279,0	9263
Resfriamento na esterilização	130,0	28,0	279,0	27553

Tabela 5.2: Temperatura inicial (Ti), final (Tf) e vazão das correntes, carga térmica (Q) das operações envolvendo troca térmica até a esterilização do caldo.

5.1.3 Consumo de insumos e água

O consumo de insumos do processo convencional de produção de etanol é apresentado na Tabela 5.3, considerando-se parâmetros obtidos para teor de etanol no vinho igual a 10 % em massa.

Tabela 5.3: Consumo de insumos e de água de processo do processo convencional de produção de etanol.

Corrente	Vazão (kg/h)	Vazão (kg/ton cana)
Água de embebição	138089	279,99
Ácido Fosfórico 85 $\%$	212	$0,\!43$
Cal 5 °Bé	9579	$19,\!43$
Bagacilho	2716	$5,\!50$
Água de lavagem da torta	24200	49,07
Ácido para o tratamento de fermento	$24,\! 6$	0,05
Água para o tratamento de fermento	50058	$101,\!50$
Água de lavagem das centrífugas	67486	$136,\!84$
Água de lavagem de gases ^a	13362	27,09

^{*a*} Considerando-se teor de etanol no gás de 0,1 % (massa)

5.1.4 Parâmetros dos evaporadores múltiplo efeito

O caldo da cana-de-açúcar é concentrado em EME, nos quais são obtidos condensados e vapor de baixa pressão (no último efeito). Na Tabela 5.4 são apresentados os valores de vazão e temperatura dos condensados e do vapor do último efeito para a configuração de EME apresentada na Tabela 4.7, sem considerar purgas de vapor nos efeitos.

Tabela 5.4: Vazão e temperatura dos condensados e do vapor do último efeito do EME de concentração do caldo.

Corrente	Vazão (ton/h)	Temperatura (°C)
Condensado 1	42,0	115,1
Condensado 2	44,5	108,3
Condensado 3	46,8	99,9
Condensado 4	50,0	82,7
Vapor 5° efeito	51,8	64,6

Variação na concentração do caldo concentrado

Foram feitas diferentes simulações do EME variando-se a concentração de sacarose no caldo concentrado entre 40 % e 80 % (massa), com o objetivo de analisar seu impacto no consumo energético dos EME e na vazão de caldo para concentração. A pressão em cada estágio foi mantida constante, assim como a concentração de sacarose no mosto. Na Tabela 5.5 são apresentados os valores obtidos para o consumo de energia e de vapor no pré-evaporador, bem como a fração de caldo para concentração.

Tabela 5.5: Carga térmica (Q), consumo de vapor 2,5 bar saturado e fração de caldo para concentração no EME para diferentes teores de sacarose no caldo concentrado.

Teor de sacarose	Fração de caldo	Q	Consumo vapor
caldo concentrado (%)	concentração (%)	(kW)	(kg/h)
40	65,1	30188	49637
45	62,2	30327	49866
50	60,0	30423	50024
55	58,4	30504	50156
60	57,0	30553	50236
65	56,0	30666	50423
70	55,2	30748	50558
78	$53,\!9$	30726	50522

Na Figura 5.1 são apresentados os perfis de consumo de energia e fração do caldo para concentração em função do teor de sacarose no caldo concentrado.

É possível verificar então que a diminuição no consumo de energia obtida no caso da utilização de menores teores de sacarose no caldo concentrado implica na concentração de maiores frações de caldo, ou seja, o tamanho dos equipamentos aumenta. Comparando-se a concentração do caldo a 45 % com a situação considerada nesse trabalho (65 % em massa), seria possível reduzir o consumo energético em cerca de 1 %, porém a vazão de caldo para concentração aumentaria em 11 %.



Figura 5.1: Variação do consumo de energia no EME e da fração de caldo para concentração em função do teor de sacarose no caldo concentrado.

5.1.5 Fermentação - Impacto do teor alcoólico do vinho

Diferentes simulações foram realizadas variando-se o teor alcoólico do vinho obtido no fermentador, para efeito de comparação e estudo de seu impacto no rendimento do processo. Foram feitas variações na conversão a etanol definida no fermentador, de modo a representar eventuais problemas que podem surgir no processo industrial, tais como aumento da temperatura da fermentação, com conseqüente aumento na inibição da levedura pelo etanol, ou contaminação bacteriana, o que faz com que não seja possível obter teores elevados de etanol no vinho. Considerando então a mesma alimentação de mosto (concentração e quantidade de substrato) e variando-se a conversão a etanol, foram analisados alguns parâmetros (vazão das principais correntes da fermentação, produção de etanol) para diferentes teores alcoólicos do vinho, como mostrado na Tabela 5.6.

Dessa forma, é possível verificar que uma limitação no teor alcoólico do vinho leva a menores rendimentos do processo produtivo. Assim, para obter rendimentos elevados (da ordem de 85 L AEAC/TC) produzindo vinho de baixo teor alcoólico (da ordem de 8 % etanol em massa), seria necessário trabalhar com mostos mais diluídos e, consequentemente, com maior volume de dornas.

Tabela 5.6: Vazão de vinho e dos gases obtido nos fermentadores, vinho alimentado nas colunas, vinhaça, AEHC e AEAC e perdas de etanol na vinhaça para diferentes teores alcoólicos do vinho.

Parâmetro		-	Valor		
Teor alcoólico (% massa)	10,06	9,50	9,05	8,52	8,06
Vazão vinho reator (ton/h)	329	331	332	334	335
Vazão gases fermentação (ton/h)	32	31	30	28	27
Vazão vinho colunas (ton/h)	375	376	378	379	381
Vazão de vinhaça (ton/h)	311	315	318	319	324
Etanol na vinhaça (kg/h)	62,3	63,1	63,7	64,1	65,0
Vazão de AEHC (ton/h)	35,2	$33,\!9$	32,2	$_{30,9}$	$_{30,0}$
Vazão de AEAC (ton/h)	33,1	$31,\!9$	$_{30,3}$	29,0	28,2
Vazão de AEAC (m ³ /dia)	997	962	913	875	850
Coeficiente de transformação (L AEAC/TC)	84,2	$81,\!3$	77,2	$73,\!9$	$71,\!8$

Na Figura 5.2 é apresentada a variação de vazão de álcool hidratado (AEHC) e anidro (AEAC) em função do teor alcoólico do vinho, considerando-se mesma alimentação de mosto no fermentador.



Figura 5.2: Vazão de álcool hidratado (AEHC) e álcool anidro (AEAC) produzido para diferentes teores de etanol no vinho.

Na Figura 5.3 é apresentado o perfil de vazão de vinhaça e de vinho produzido no fermentador em função do teor alcoólico do vinho. A concentração de etanol na vinhaça é fixa e igual a 0,02 % em massa.



Figura 5.3: Vazão de vinho produzido no fermentador e de vinhaça para diferentes teores de etanol no vinho.

Observando-se a Figura 5.2, é possível verificar que para uma mesma alimentação de mosto, tanto a vazão de AEHC quanto de AEAC aumenta com um aumento do teor alcoólico do vinho, ou seja, maior é o rendimento do processo. Como mostrado na Figura 5.3, a diferença entre a vazão de vinhaça e a vazão de vinho diminui para menores teores de etanol no vinho, ou seja, maior é a relação vinhaça/vinho e maiores são as perdas de etanol na vinhaça.

Os resultados apresentados nas próximas seções consideram vinho com teor de etanol igual a 10 % em massa. Para este valor, a energia liberada no fermentador para manter a temperatura da fermentação em 28 °C é igual a 5440 kW. Considerando-se a utilização de água gelada (17 °C, que pode ser obtida utilizando-se sistemas auxiliares de resfriamento) como fluido de resfriamento nos trocadores de calor das dornas, seriam necessários cerca de 519 m³/h de água de resfriamento (aquecimento da água a 26 °C).

5.1.6 Consumo de energia na destilação

Para avaliar o consumo de energia do processo convencional foram estudadas duas configurações de colunas de destilação: convencional e duplo efeito. A simulação do processo de destilação convencional foi realizada como apresentado na seção 4.1.2.

Destilação duplo efeito

A simulação do processo de destilação duplo efeito foi elaborada a partir da simulação do processo convencional, apresentado na Figura 4.8. Foram definidos diferentes níveis de pressão nas colunas D, $A1 \in A$ (20 kPa, 20 a 22 kPa e 22 a 25 kPa, respectivamente). Isso faz com que a temperatura no topo da coluna D seja da ordem de 40 °C, e no fundo da A seja da ordem de 65 °C.

A coluna B, correspondente às colunas B, B1, opera a pressões próximas a 1 atm (101,325 kPa no topo e 135 kPa no fundo), o que faz com que a temperatura no topo (onde ocorre a condensação do AEHC) seja da ordem de 78 °C, e a temperatura no fundo, 105 °C. Como a pressão na coluna B é superior à pressão das correntes Flegma Líquida (20 kPa) e Vapor de Flegma (22 kPa) obtidas nas colunas $D \in A$, respectivamente, é necessário promover o aumento da pressão destas correntes antes da alimentação na coluna B. A corrente de flegma líquida é comprimida utilizando-se uma bomba, mas a corrente de flegma vapor deve ser comprimida utilizando-se pelo menos dois estágios de compressores, com resfriamento intermediário. O primeiro compressor eleva a pressão da corrente de flegma vapor a até 50 kPa, o que faz com que sua temperatura atinja 125 °C. Esta corrente é resfriada a até cerca de 5 °C acima de sua temperatura de saturação, que é da ordem de 74 °C, para evitar a formação de gotas no segundo compressor e aumentar sua eficiência. No segundo compressor a pressão da corrente de vapor é elevada a 120 kPa, e sua temperatura a 157 °C. Esta corrente é então usada para pré-aquecer a corrente de flegma líquida obtida na coluna D, cuja temperatura é igual a 44 °C, fazendo com que a temperatura da corrente de vapor diminua para 101 °C, enquanto aquela da corrente líquida é elevada a 88 °C.

A diferença de temperatura observada entre os condensadores das colunas Be Extrativa do processo convencional de destilação extrativa com MEG (aproximadamente 78 °C) e o refervedor da coluna A (65 °C) permite que seja feita a integração entre estes equipamentos, eliminando-se portanto o consumo de vapor que ocorre no refervedor da coluna A no processo de destilação convencional. Esta foi a situação considerada na simulação do processo de destilação duplo efeito, e o seu fluxograma está apresentado na Figura 5.4.



Figura 5.4: Fluxograma do processo de destilação duplo efeito.

Para comparar o processo de destilação convencional e o processo duplo efeito, foi definido o teor de etanol do vinho produzido no fermentador igual a 10 % em massa (o vinho alimentado nas colunas é mais diluído, com teor de etanol igual a 8,9 % em massa, devido à lavagem nas centrífugas e à mistura do vinho à solução alcoólica da lavagem de gases). Foram analisados carga térmica, consumo de vapor e potência dos compressores para os dois casos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7.

O consumo de vapor apresentado na Tabela 5.7 refere-se ao consumo de vapor nos refervedores. No caso das colunas $A \in B$ é utilizado vapor saturado a 2,5 bar nos refervedores, já que a temperatura de operação destas colunas é da ordem de 100 °C. Já no caso das colunas Extrativa e de Recuperação do processo de destilação extrativa com MEG, é necessário operar os refervedores com vapor de alta pressão (6 bar, saturado), pois a temperatura no fundo destas colunas atinge 130 e 150 °C, respectivamente.

Tabela 5.7: Vazão de AEAC, carga térmica dos refervedores (Qref) e condensadores (Qcond), consumo de vapor nos refervedores e de energia elétrica nos compressores (P) para os processos de destilação convencional (DC) e duplo efeito (DE).

Parâmetro	Unidade	DC	DE
AEAC	kg/h	32881	33335
Qref A	kW	38318	34098
Qref B	kW	6685	9558
Qref Extrativa	kW	8445	8494
Qref Recuperação	kW	1682	1770
Qref total	kW	55130	53919
Qref total	kJ/kg AEAC	6036	5823
Q cond D	kW	554	2869
Q cond B	kW	24152	24787
Qcond Extrativa	kW	9190	9311
Qcond Recuperação	kW	294	299
Qcond total	kW	34190	37266
Qcond total	kJ/kg AEAC	3743	4025
Consumo vapor 2,5 bar	kg/h	73996	15715
Consumo vapor 6 bar	kg/h	17327	17561
Consumo vapor 2,5 bar	kg vapor/L AEAC	1,79	$0,\!38$
Consumo vapor 6 bar	kg vapor/L AEAC	$0,\!42$	$0,\!42$
Consumo vapor total	kg vapor/L $AEAC$	$2,\!21$	$0,\!80$
P compressor 1	kW	—	1851
P compressor 2	kW	—	2100

Assim, é possível verificar uma redução no consumo de vapor de baixa pressão (2,5 bar) da ordem de 80 % no caso do sistema de destilação duplo efeito, e uma redução total do consumo de vapor da ordem de 63 %. No entanto, o consumo de energia elétrica nos compressores no caso deste sistema (aproximadamente 4 MW, equivalente a cerca de 8 kWh/t cana), é relativamente elevado, pois o consumo médio de energia elétrica de uma usina padrão de açúcar e álcool é de 12 kWh/t cana [65].

Apesar do aumento considerável no consumo de energia elétrica no sistema de destilação duplo efeito devido à utilização de compressores, a quantidade de bagaço excedente gerado no processo com destilação duplo efeito é maior do que aquela gerada no processo com destilação convencional, como mostrado no trabalho apresentado no Apêndice D. É possível concluir, então, que a utilização do sistema de destilação duplo efeito propicia uma redução no consumo de energia primária do processo de produção de etanol.

Na Tabela 5.8 são apresentados os valores de perdas de etanol nas correntes de gases (topo da coluna D), vinhaça, flegmaça e água (topo da coluna de recuperação) para as duas configurações estudadas do processo de destilação.

Tabela 5.8: Perdas de etanol para os processos de destilação convencional (DC) e destilação duplo efeito (DE).

Comonto	Vazão de etanol (kg/h)			
Corrente	\mathbf{DC}	\mathbf{DE}		
Gases	44,8	295,5		
Vinhaça	62,7	$5,\!5$		
Flegmaça	$6,51.10^{-8}$	$5,21.10^{-11}$		
Água	$6,81.10^{-6}$	$2,30.10^{-5}$		

Dessa forma é possível verificar que a corrente responsável pela maior parte das perdas de etanol no processo de destilação convencional é a corrente de gases, localizada no topo da coluna D. Isso ocorre porque a pressão no topo desta coluna é muito baixa (19 kPa), e conseqüentemente a temperatura de ebulição do etanol (42 °C). Por este motivo, a temperatura do condensador deve ser tão baixa quanto possível para limitar as perdas de etanol na corrente de gases. Na simulação considerou-se a temperatura de 26 °C, que pode ser obtida utilizando-se água gelada para resfriamento. Temperaturas inferiores diminuiriam as perdas de etanol, mas exigiriam água a temperaturas muito baixas. No caso da destilação convencional esta temperatura é igual a 35 °C, sendo que a temperatura de ebulição do etanol na pressão de operação da coluna (133 kPa) é igual a 85 °C, o que permite que exista uma diferença de temperatura maior entre a temperatura de ebulição e a temperatura de operação da coluna D.

5.2 Processo integrado de produção de etanol

Nesta seção serão apresentados resultados referentes ao processo integrado de produção de etanol a partir do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar. Até a etapa de esterilização do caldo os dados de vazão e consumo de energia do processo são iguais àqueles do processo convencional.

5.2.1 Correntes e parâmetros do processo de hidrólise

No processo de hidrólise, bagaço com 50 % de umidade é alimentado no reator de pré-hidrólise, produzindo um licor de pentoses (C5) e uma mistura de celulose e lignina (celulignina) após separação em um filtro. A celulignina é deslignificada utilizandose uma solução *Organosolv*, sendo obtida uma suspensão de celulose que é hidrolisada, produzindo um licor de hexoses. O licor, por sua vez, é concentrado em evaporadores múltiplo efeito e misturado ao mosto obtido a partir do caldo da cana-de-açúcar. Na Tabela 5.9 são apresentados os valores de vazão destas correntes, considerando-se a utilização de diferentes frações (60, 70 e 80 %) de bagaço gerado nas moendas como matéria prima no processo de hidrólise.

Tabela 5.9: Vazão das principais correntes do processo de hidrólise para diferentes frações de bagaço utilizadas como matéria prima.

Parâmetro	Unidade		Valor	
Fração de bagaço hidrolisado	%	60	70	80
Bagaço (50 % umidade)	$\mathrm{ton/h}$	70,7	82,5	94,3
Licor C5 (9 $\%$ massa pentose)	$\mathrm{ton/h}$	113,1	$131,\!9$	150,7
Celulignina	$\mathrm{ton/h}$	49,1	$57,\!3$	$65,\!5$
Suspensão celulose	$\mathrm{ton/h}$	55,1	64,3	$73,\!5$
Lignina (50 $\%$ umidade)	$\mathrm{ton/h}$	14,7	17,1	$19,\! 6$
Sólidos não consumidos	$\mathrm{ton/h}$	5,1	$5,\!9$	$6,\!8$
Licor hexoses	$\mathrm{ton/h}$	126,0	147,0	$166,\! 6$
Licor hexoses concentrado	$\mathrm{ton/h}$	44,5	$51,\!9$	$59,\!5$

A produção de etanol no processo integrado (utilizando cana-de-açúcar e bagaço como matéria prima), o coeficiente de transformação em etanol, baseado na quantidade de cana utilizada como matéria prima, e o seu aumento em relação ao processo convencional são apresentados na Tabela 5.10. O coeficiente de transformação da cana em etanol para o processo convencional é baseado no processo para produção de vinho com 10 % etanol (massa), apresentado na Tabela 5.6, já que este foi o valor utilizado nas simulações do processo integrado.

Tabela 5.10: Produção de vinho e de etanol no processo integrado para as frações de bagaço hidrolisado estudadas, coeficiente de transformação e seu acréscimo devido à hidrólise em comparação ao processo convencional.

Parâmetro	Unidade		Valor	
Fração de bagaço hidrolisado	%	60	70	80
Vazão de vinho	$\mathrm{ton/h}$	439,1	449,4	459,7
Vazão de AEAC	$\mathrm{ton/h}$	38,1	39,0	40,1
Vazão de AEAC	m^3/dia	1148	1176	1210
Coeficiente de transformação	L AEAC/TC	96, 96	99,36	$102,\!23$
Acréscimo com a hidrólise	%	15,1	18,0	21,4



Figura 5.5: Variação no coeficiente de transformação do processo para diferentes frações de bagaço hidrolisado.

Considerando-se então o processo integrado, é possível elevar a produção de etanol em 21 % por meio da realização de hidrólise de 80 % do bagaço gerado nas moendas, utilizando portanto a mesma área plantada de cana-de-açúcar. Na Figura 5.5 é apresentada a variação no coeficiente de transformação da cana em etanol anidro considerando-se os processos convencional (sem hidrólise do bagaço) e integrado (com diferentes frações de bagaço hidrolisado).

O estudo de integração do processo apresentado no Apêndice D demonstrou que 60 % é a fração de bagaço disponível após a produção de energia elétrica e vapor

que atende as necessidades da usina integrada, no caso da utilização de um sistema de destilação convencional e considerando-se a utilização de 50 % da palha produzida como combustível nas caldeiras. No caso da utilização de um sistema duplo efeito de destilação, a fração de bagaço disponível é maior do que aquela para o processo de destilação convencional, considerando-se a integração térmica do processo e a utilização de eficientes equipamentos de cogeração, como mostrado no Apêndice D. Desta forma, a utilização de um sistema de destilação duplo efeito como o proposto neste trabalho permite a obtenção de maiores excedentes de bagaço, que por sua vez pode ser utilizado como matéria prima no processo integrado, aumentando a produção de etanol.

5.2.2 Consumo de insumos e água no processo de hidrólise

No processo de hidrólise *Organosolv* com ácido diluído são utilizados ácido sulfúrico (catalisador), etanol (solvente) e água (lavagem de filtros e diluição das correntes do processo). Na Tabela 5.11 são mostrados os valores de vazão das correntes do processo de hidrólise, também considerando-se as frações de 60, 70 e 80 % de bagaço hidrolisado.

Danâmatra	Unidada	Fração de bagaço			
Farametro	Unidade	60~%	70~%	80~%	
Ácido pré-hidrólise	ton/h	1,7	$1,\!9$	2,2	
Água lavagem pentoses	$\mathrm{ton/h}$	$102,\! 6$	119,7	136,8	
Solução Organosolv	$\mathrm{ton/h}$	216,0	252,1	287,9	
Solução Organosolv	$\mathrm{m}^{3}/\mathrm{h}$	246	287	328	
Água lavagem celulose	$\mathrm{ton/h}$	68,7	80,2	$91,\! 6$	
Água hidrólise (diluição)	$\mathrm{ton/h}$	$75,\!9$	$88,\!6$	$99,\!9$	
Ácido hidrólise	$\rm kg/h$	96,1	96,1	96,4	

Tabela 5.11: Vazão de ácido sulfúrico, água e solução *Organosolv* no processo de hidrólise para diferentes frações de bagaço hidrolisado.

A seguir são apresentados os perfis de consumo específico de água e de solução Organosolv para as diferentes frações de bagaço hidrolisado estudadas, baseados na quantidade alimentada de cana-de-açúcar (Figura 5.6) e de bagaço hidrolisado (Figura 5.7).



Figura 5.6: Consumo específico de água e solução *Organosolv* no processo de hidrólise em termos de alimentação de cana-de-açúcar para diferentes frações de bagaço hidrolisado.



Figura 5.7: Consumo específico de água e solução *Organosolv* no processo de hidrólise em termos de fração de bagaço hidrolisado.

Assim, é possível verificar que enquanto o consumo de água e de solução *Orga*nosolv em relação à quantidade de cana-de-açúcar sofre um crescimento para um aumento na fração de bagaço hidrolisado, o consumo em termos de quantidade de bagaço hidrolisado é aproximadamente constante: são utilizados cerca de 3 kg de solução *Or*ganosolv e 3,5 kg de água por kg de bagaço hidrolisado.

5.2.3 Produção de vapor d'água, condensados e água na hidrólise

No processo de hidrólise são utilizados 3 tanques flash, para manutenção da temperatura no reator de pré-hidrólise e pré-concentração de produtos (lignina e licor de hexoses). Após passagem pelo flash, o licor de hexoses é concentrado em evaporadores múltiplo efeito, no qual são obtidos condensados. Além disso, uma purga de água é feita quando da preparação da solução *Organosolv*, composta por aproximadamente 60 % etanol (v/v). Na Tabela 5.12 são apresentados os valores de vapor produzido nos tanques flash, purga de água e condensados obtidos no EME de concentração do licor para o processo de hidrólise de 70 % do bagaço, considerando-se a mesma configuração de EME utilizada no processo convencional para concentração do caldo.

Tabela 5.12:	Vazão e temperatura	de vapor d'água,	, purga de água	e correntes do
	EME para o processo	de hidrólise de 70) % do bagaço.	

Corrente	Vazão (ton/h)	Temperatura (°C)
Vapor flash pré-hidrólise	29,9	123,7
Vapor flash lignina	12,4	100,1
Vapor flash licor hexoses	10,8	100,3
Água (purga)	43,7	100,1
Condensado 1	15,1	$114,\!4$
Condensado 2	$15,\!9$	108,0
Condensado 3	16,7	99,7
Condensado 4	$17,\!8$	82,7
Vapor 5^o efeito	18,4	$64,\!4$

5.2.4 Consumo de energia do processo de hidrólise

No processo de hidrólise são realizadas várias operações com consumo de energia: aquecimento nas etapas de deslignificação e hidrólise, concentração do licor de hexoses em EME, recuperação do solvente *Organosolv* em coluna de destilação e resfriamento do licor concentrado e do solvente. Na Tabela 5.13 são apresentados temperatura inicial e final das correntes que sofrem aquecimento e resfriamento, bem como vazão das correntes e carga térmica da operação.

O consumo de vapor do processo de hidrólise ocorre nas seguintes etapas: injeção de vapor na pré-hidrólise e aquecimento da mistura *Organosolv* na desligni-

Corrente	Ti (°C)	Tf (°C)	Vazão (ton/h)	Q (kW)
Mistura Organosolv	98,7	180,0	309,5	29126
Suspensão de celulose	88,4	205,0	$153,\!0$	21257
Licor concentrado	$92,\!6$	28,0	$51,\!9$	3348
Solvente	133,2	99,0	196, 1	70387
Refervedor coluna	$151,\!9$	152,0	194,7	38546
Condensador coluna	134,4	133,2	$210,\!3$	6789
1^o estágio EME	100,3	$115,\!4$	99,1	10821

Tabela 5.13: Temperatura inicial (Ti), final (Tf) e vazão das correntes, carga térmica (Q) das operações do processo de hidrólise de 70 % do bagaço.

ficação, da suspensão de celulose na hidrólise e na operação do refervedor da coluna de recuperação de solvente *Organosolv* e do EME. Na Tabela 5.14 são apresentados os valores de consumo de vapor do processo de hidrólise, sem considerar integração térmica entre as correntes.

Tabela 5.14: Pressão (P), temperatura (T) e consumo de vapor saturado do processo de hidrólise de 70 % do bagaço.

Operação	Р	Т	Vazão de
Ορειαζαυ	(bar)	$(^{\circ}C)$	vapor (kg/h)
Injeção pré-hidrólise	2,5	127,4	14772
Deslignificação	21	$214,\!8$	54533
Hidrólise	21	$214,\!8$	39799
Refervedor recuperação	6	$158,\!8$	65949
EME	2,5	$127,\!4$	17792

Na Figura 5.8 é apresentada a variação do consumo de vapor global (kg/h) e específico (kg vapor/L AEAC e kg vapor/kg bagaço) no processo de hidrólise para diferentes frações de bagaço hidrolisado.

É possível verificar então que tanto o consumo global (kg/h) quanto o consumo específico de vapor (kg/L AEAC) sofrem uma elevação com um aumento da fração de bagaço hidrolisado, mas o consumo de vapor em termos da quantidade de bagaço hidrolisado é constante e igual a 2,3 kg vapor/kg bagaço.



Figura 5.8: Consumo global e específico de vapor no processo de hidrólise para diferentes frações de bagaço hidrolisado.

5.2.5 Consumo de energia nas colunas de destilação do processo integrado

No reator do processo integrado, tanto o caldo de cana-de-açúcar esterilizado quanto o licor hidrolisado são fermentados; considerou-se que as conversões das reações de fermentação, apresentadas na Tabela 4.8, não sofrem alterações devido à utilização do licor hidrolisado como fonte de açúcares no reator.

A vazão de vinho sofre um aumento de aproximadamente 10 ton/h a cada 10 % de bagaço utilizados como matéria prima de hidrólise, como mostrado na Tabela 5.10, o que faz com que ocorra um aumento na carga térmica dos refervedores das colunas de destilação. Foram realizadas simulações do sistema de destilação duplo efeito para as três frações de bagaço hidrolisado estudadas, visando a determinação do impacto do consumo de energia nas colunas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Carga térmica dos refervedores (Qref), consumo de vapor nos refervedores e de energia elétrica nos compressores (P) nas colunas de destilação duplo efeito do processo integrado.

Danâmatra	Unidada	Fração de bagaço			
rarametro	Ullidade		70~%	80~%	
Qref total a	kW	62262	62826	63509	
Qref total a	kJ/kg AEAC	5883	5793	5691	
Consumo vapor $2,5$ bar	kg/h	14541	14642	14117	
Consumo vapor 6 bar	kg/h	26455	27038	27814	
Consumo vapor 2,5 bar	kg vapor/L $AEAC$	$0,\!30$	$0,\!30$	$0,\!28$	
Consumo vapor 6 bar	kg vapor/L AEAC	$0,\!55$	$0,\!55$	$0,\!55$	
P compressor 1	kW	1941	1948	2006	
P compressor 2	kW	2194	2200	2226	

^a Considerando a carga térmica do refervedor da coluna A, integrado aos condensadores das colunas B e Extrativa

Na Figura 5.9 são apresentados os perfis de consumo de vapor (global, específico em termos de produção de AEAC e em termos de bagaço hidrolisado) nos refervedores das colunas do processo de destilação duplo efeito, considerando o processo integrado com as três frações de bagaço estudadas.



Figura 5.9: Consumo global e específico de vapor nas colunas de destilação do processo integrado, para diferentes frações de bagaço hidrolisado.

É possível verificar então que, enquanto o consumo global de vapor no processo

de destilação duplo efeito aumenta com um aumento na fração de bagaço hidrolisado, o consumo específico em termos de etanol anidro produzido permanece aproximadamente constante (cerca de 0,85 kg vapor/L AEAC), e o consumo em termos de bagaço hidrolisado diminui (de 0,58 kg vapor/kg bagaço com 60 % de bagaço hidrolisado para 0,45 kg vapor/kg bagaço para 80 % de bagaço hidrolisado).

5.3 Comparação entre processo convencional e integrado

Composição do vinho

_

Na Tabela 5.16 são apresentadas vazão e composição do vinho (fração mássica) obtido no reator do processo convencional e integrado, para 70 % de bagaço hidrolisado. São apresentados somente os compostos com fração mássica superior a 0,001 % em massa.

Componente	Fração mássica (%)			
Componente	Convencional	Integrado		
Água	79,181	79,127		
Glicose	$0,\!607$	$0,\!607$		
Impurezas	2,824	$2,\!418$		
Etanol	10,064	9,922		
CO_2 dissolvido	0,129	0,122		
Ácido acético	0,005	$0,\!173$		
Ácido succínico	0,001	0,040		
Levedura	$7,\!181$	$7,\!317$		
H_2SO_4	0,008	0,033		
Pentose	_	$0,\!130$		
Furfural	_	0,075		
HMF	—	0,036		

Tabela 5.16: Composição (fração mássica) do vinho produzido no processo convencional e integrado (70 % de bagaço hidrolisado).

Consumo de energia

Na Tabela 5.17 são apresentados os valores de demanda de energia dos processos convencional e integrado nas operações que envolvem aquecimento e resfriamento. São apresentados valores em termos de alimentação de cana-de-açúcar (MJ/TC) e em termos de produção de álcool anidro (kJ/kg AEAC). As correntes que sofrem resfriamento ou aquecimento por meio de tanques flash ou por troca de calor com outra corrente, a exemplo do extrato hidrolítico, não são consideradas nestes resultados.

Denâmetre	Consumo do processo				
Parametro	Conv	\mathbf{Int}	Conv	Int	
	(kJ/kg	AEAC)	(MJ/	TC)	
Aquecimento do caldo 1	2275	1942	153,7	153,7	
Aquecimento do caldo 2	2218	1893	$149,\!9$	$149,\!9$	
Concentração do caldo	3312	2827	$223,\!8$	$223,\!8$	
Esterilização - aquecimento	1000	854	$67,\! 6$	$67,\! 6$	
Esterilização - resfriamento	2976	2540	201,1	201,1	
Fermentação - resfriamento	587	599	39,7	$47,\!4$	
Aquecimento do vinho	932	954	63,0	$75,\!5$	
Refervedores destilação	5823	5793	$393,\! 6$	$458,\! 6$	
Condensadores destilação	4025	3999	272,0	$316,\! 6$	
Resfriamento vapor de flegma	130	120	8,8	9,5	
Resfriamento vinhaça	1163	1199	$78,\! 6$	$94,\!9$	
Resfriamento MEG	71	81	$4,\!8$	6,4	
Resfriamento AEAC	987	987	66,7	78,2	
Aquecimento deslignificação	—	2685	—	$212,\!6$	
Aquecimento hidrólise	_	1960	_	155,2	
Refervedor hidrólise	_	3554	_	281,4	
Condensador hidrólise	_	626	_	$49,\! 6$	
Resfriamento solvente	_	6490	_	$513,\!8$	
Concentração licor	—	998	_	79,0	
Resfriamento licor	—	309	_	24,4	

Tabela 5.17: Consumo de energia nos processos convencional (Conv) e integrado (Int) com 70 % de bagaço hidrolisado.

Na Tabela 5.18 são resumidas as informações apresentadas na Tabela 5.17 e apresentados os valores para o consumo total de energia nas operações de aquecimento e resfriamento dos processos convencional e integrado com 70 % de bagaço hidrolisado, bem como o aumento correspondente no consumo devido à realização da hidrólise.

Denêmestre	Consumo do processo			
Parametro	Conv	\mathbf{Int}	Conv	Int
	(kJ/kg	AEAC)	(MJ/	TC)
Operações de aquecimento	15559	23460	1052	1857
Operações de resfriamento	9940	16951	672	1342
Aumento no aquecimento $(\%)$	ļ	51	77	7
Aumento no resfriamento $(\%)$	71		100	

Tabela 5.18: Consumo de energia nos processos convencional (Conv) e integrado (Int) com 70 % de bagaço hidrolisado.

Desta forma, é possível afirmar que o consumo de energia nas operações de aquecimento em termos da quantidade de cana-de-açúcar processada, e conseqüentemente o consumo global do processo, sofre um aumento de 77 % quando da realização da hidrólise de 70 % do bagaço. O aumento no consumo energético das operações de aquecimento é menor (51 %) quando se considera a produção de etanol, já que no processo integrado maior quantidade de etanol é produzida a partir da mesma quantidade processada de cana-de-açúcar. No caso das operações de resfriamento o consumo energético sofre um aumento maior: de 100 % no consumo global e de 71 % considerando-se a quantidade de etanol anidro produzida.

Como o aumento na produção de etanol anidro no processo integrado em relação ao processo convencional é de 17 % (para o sistema de destilação duplo efeito), é possível concluir que o aumento no consumo energético é muito superior do que o aumento na produção. No entanto, a utilização de eficientes sistemas de cogeração e de técnicas de integração de processos, além da utilização de parte da palha produzida no campo como combustível nas caldeiras, como mostrado no trabalho apresentado no Apêndice D, pode tornar o processo de hidrólise *Organosolv* com ácido diluído uma alternativa viável para ampliar a produção de etanol nas destilarias brasileiras.

Capítulo 6

Avaliação de alternativas de desidratação de etanol

Diferentes processos para separação da mistura etanol-água foram descritos na seção 2.1.6. Utilizando-se o simulador Hysys v. 3.2 foram simulados diferentes processos de destilação azeotrópica homogênea (ou destilação extrativa) e heterogênea (ou simplesmente destilação azeotrópica), com o objetivo de definir quais processos são mais indicados para o projeto na escala prevista neste trabalho.

Em todos os casos o objetivo da simulação foi a produção de 1000 m³/dia de AEAC, com 99,3 % em massa de etanol [12], o que corresponde a uma vazão de aproximadamente 722 kmol/h. A numeração dos pratos das colunas é crescente no sentido do topo.

O pacote termodinâmico utilizado nas simulações dos processos de destilação extrativa considerou o modelo UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e a equação de estado SRK para a fase vapor. Os parâmetros de interação binários dos pares etanol-glicerol foram estimados pelo método UNIFAC-VLE, pois não constam da base de dados do simulador.

No caso dos processos de destilação azeotrópica foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL para o cálculo da atividade na fase líquida e SRK para a fase vapor. Os parâmetros de interação binários que envolviam solvente e água foram estimados utilizando-se o método UNIFAC-VLE no caso da operação das colunas de destilação e de recuperação de solvente, e UNIFAC-LLE no caso da operação dos decantadores para separação do azeótropo heterogêneo; todos os outros parâmetros constavam da base de dados do simulador.

6.1 Destilação extrativa com monoetilenoglicol

Foram estudadas duas configurações diferentes para o processo de destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG): convencional, que conta com duas colunas, sendo a primeira a coluna extrativa e a segunda, a coluna de recuperação do solvente; e alternativo, com uma única coluna de destilação com retirada lateral de vapor, como proposto por BRITO [29].

6.1.1 Processo convencional de destilação extrativa com MEG

Na primeira coluna (extrativa) são adicionados álcool etílico hidratado carburante (AEHC) na fase vapor, em uma posição de alimentação próxima ao fundo da coluna, e MEG na fase líquida próxima ao topo. Álcool etílico anidro carburante (AEAC) é obtido como produto de topo, enquanto uma solução de água e solvente é obtida no fundo. Esta solução constitui a alimentação da coluna de recuperação do solvente, na qual água é obtida no topo e o MEG recuperado é obtido no fundo. O solvente recuperado é reciclado à coluna extrativa, junto com uma corrente correspondente à reposição de solvente perdido na corrente de água. A coluna de recuperação opera a pressão de 20 kPa, de modo a obter temperaturas não muito elevadas (150 °C) no fundo desta coluna [66], evitando também decomposição do solvente. Um fluxograma do processo simulado no Hysys está representado na Figura 6.1.



Figura 6.1: Fluxograma do processo convencional de destilação extrativa com MEG.

O processo foi otimizado em relação ao consumo de energia nos refervedores e perdas de etanol na corrente de água da coluna de recuperação, considerando-se número de estágios, posição de alimentação e razão de refluxo, dentre outros parâmetros. Os parâmetros da simulação que apresentou os melhores resultados estão apresentados na Tabela 6.1.

Coluna Extrativa			
Número de pratos	35		
Posição de alimentação do solvente	33		
Posição de alimentação do AEHC	11		
Razão de refluxo	0,99		
Vazão de solvente (kmol/h)	$271,\! 6$		
Vazão de AEHC (kmol/h)	847		
Vazão de AEAC (kmol/h)	722,9		
Pressão de operação (kPa)	$101,\!325$		
Carga térmica do refervedor (kW)	6073		
Temperatura no fundo (°C)	$133,\!6$		
Coluna de Recuperação do	Solvente		
Número de pratos	10		
Posição de alimentação da solução	6		
Pureza da água ($\%$ mol)	99,98		
Razão de refluxo	$0,\!18$		
Pressão de operação (kPa)	20		
Carga térmica do refervedor (kW)	1799		
Temperatura no fundo (°C)	150,3		
Especificações: coluna Extrativa			
Vazão de AEAC (kmol/h)	723		
Razão de refluxo	0,99		
Fração de etanol no $AEAC^a$	0,9932		
Especificações: coluna de Recuperação			
Recuperação de MEG no fundo $(\overline{\%})$			
Razão de refluxo	$0,\!18$		

Tabela 6.1: Parâmetros da simulação do processo convencional de destilação extrativa com MEG.

^a Especificação utilizada somente como estimativa

Na Figura 6.2 é apresentado o perfil de temperatura na coluna extrativa do processo convencional. Os perfis de composição nas fases vapor e líquida ao longo da coluna extrativa estão representados nas Figuras 6.3 e 6.4, respectivamente. Nas Figuras 6.5 a 6.7 estão representados os perfis de temperatura e composição na coluna de recuperação do processo convencional de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.2: Perfil de temperatura na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.3: Perfil de composição na fase vapor na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com MEG.


Figura 6.4: Perfil de composição na fase líquida na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.5: Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo convencional de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.6: Perfil de composição na fase vapor na coluna de recuperação do processo convencional de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.7: Perfil de composição na fase líquida na coluna de recuperação do processo convencional de destilação extrativa com MEG.

Considerando-se a utilização da vapor saturado a 6 bar como fluido de aquecimento dos refervedores, esta configuração do processo apresenta consumo de 0,326 kg de vapor/L AEAC. Este processo permite a recuperação de praticamente todo o etanol alimentado, com perdas de somente 8,84.10⁻⁶%. As perdas de MEG também são muito baixas (0,01 % da vazão de alimentação de solvente), sendo que mais de 94 % das perdas ocorrem na corrente de água. O AEAC produzido contém um teor de 3.10^{-4} % de monoetilenoglicol em massa, ou seja, ocorre contaminação do AEAC por solvente no processo de destilação extrativa convencional com MEG.

6.1.2 Processo alternativo de destilação extrativa com MEG

O processo alternativo de destilação extrativa conta com somente uma coluna de destilação que trabalha de maneira semelhante à coluna extrativa do processo convencional, mas a existência da saída lateral de vapor permite a obtenção de solvente puro no fundo da coluna e de vapor d'água na saída lateral, eliminando-se a necessidade de uma segunda coluna para recuperação de solvente. O solvente obtido no fundo é resfriado e retorna à coluna. O fluxograma do processo simulado no Hysys está representado na Figura 6.8.



Figura 6.8: Fluxograma do processo alternativo de destilação extrativa com MEG.

Verificou-se que quanto menor a temperatura de alimentação do solvente na coluna, menores são as perdas de etanol na corrente lateral, às custas de um aumento no consumo de energia no refervedor da coluna. Alternativamente, quanto menor a razão de refluxo da coluna, maior é a perda de etanol na corrente lateral e menor é o consumo de energia. No entanto, ao se diminuir a razão de refluxo, as perdas de etanol aumentam mais rapidamente do que diminui o consumo de energia no refervedor, como pode ser visualizado na Figura 6.9 (condições de simulação: temperatura de alimentação do solvente de 130 °C; posição de alimentação: indicadas na Tabela 6.2).



Figura 6.9: Variação da perda de etanol e do consumo de energia no refervedor em função da razão de refluxo na coluna do processo de destilação extrativa alternativo com MEG.

O consumo de energia e as perdas de etanol foram otimizados em relação à posição de alimentação de AEHC e de solvente, bem como em relação à posição de saída da corrente lateral. Na Tabela 6.2 estão apresentadas as características da simulação otimizada.

Ao se utilizar como especificação maiores valores para a recuperação de MEG, verificou-se que a recuperação de etanol apresentou valores muito baixos, por exemplo: recuperação de MEG de 99,8 % leva a uma recuperação de etanol de 93,7 %, mantendo-se constantes os outros parâmetros da simulação. Por este motivo foi utilizado o valor de 99,5 % e, sendo assim, 0,5 % do solvente alimentado na coluna é perdido na corrente lateral de água.

Coluna Extrativa		
Número de pratos	35	
Posição de alimentação do solvente	32	
Posição de alimentação do AEHC	14	
Posição da saída lateral	5	
Razão de refluxo	0,96	
Vazão de solvente (kmol/h)	300	
Vazão de AEHC (kmol/h)	847	
Vazão de AEAC (kmol/h)	723,9	
Pressão de operação (kPa)	20	
Carga térmica do refervedor (kW)	7919	
Pureza da água (% mol)	98,8	
Temperatura no fundo (°C)	150,3	
Especificações: coluna Extrativa		
Vazão de vapor na saída lateral (kmol/h)	$1\bar{2}\bar{5},\bar{6}$	
Recuperação de MEG	0,995	
Recuperação de $etanol^a$	0,9999	
Razão de refluxo	0,96	
Fração de etanol no $AEAC^a$	0,9932	

Tabela 6.2: Parâmetros da simulação do processo alternativo de destilação extrativa com MEG.

^a Especificações utilizadas somente como estimativa

Considerando-se a utilização da vapor saturado a 6 bar como fluido de aquecimento dos refervedores, esta configuração do processo apresenta consumo de 0,327 kg de vapor/L AEAC. Este processo permite a recuperação de praticamente todo o etanol alimentado, com perdas de somente 9,16.10⁻⁶%. As perdas de MEG são relativamente elevadas (0,5 % da vazão de alimentação de solvente), sendo que neste processo praticamente 100 % das perdas ocorrem na corrente lateral de água na fase vapor.

Nas Figuras 6.10 a 6.12 estão apresentados os perfis de temperatura e composição para a coluna do processo alternativo de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.10: Perfil de temperatura na coluna do processo alternativo de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.11: Perfil de composição na fase vapor na coluna do processo alternativo de destilação extrativa com MEG.

Na Tabela 6.3 é mostrada uma comparação entre os dois processos de destilação extrativa com MEG.



Figura 6.12: Perfil de composição na fase líquida na coluna do processo alternativo de destilação extrativa com MEG.

Parâmetros	Convencional	Alternativo
Número de colunas	2	1
Carga térmica refervedores (kW)	7872	7919
Consumo de vapor a	0,326	0,327
Razão Solvente/Alimentação	0,31	$0,\!35$
Perdas de etanol	$8,84.10^{-6}$ %	$9,16.10^{-6}$ %
Perdas de solvente	0,01~%	0,50~%

Tabela 6.3. Comparação entre os dois processos de destilação extrativa com MEG

(kg vapor 6 bar/L AEAC)

É possível verificar, então, que o processo de destilação extrativa com MEG com apenas uma coluna apresenta consumo de vapor praticamente igual àquele do processo convencional com duas colunas. No entanto, no caso do processo convencional a primeira coluna (extrativa) opera a pressão atmosférica, enquanto que no processo alternativo toda coluna opera a baixa pressão (20 kPa), o que leva a um consumo adicional de energia para realizar o vácuo. Além disso, as perdas de solvente no processo alternativo são 50 vezes maiores do que aquelas do processo convencional, e a simulação do processo alternativo é mais instável do que aquela do processo convencional, no sentido de que pequenas alterações nas condições de operação (como razão de refluxo, temperatura de alimentação de solvente, recuperação de MEG) aumentam muito as perdas de etanol na corrente lateral. Sendo assim, dentre as duas opções de processo de destilação extrativa com MEG aqui apresentadas, o processo convencional parece ser a melhor opção.

6.2 Destilação extrativa com glicerina

Com o aumento da produção de biodiesel deverá aumentar a disponibilidade de glicerina, um subproduto da produção de biodiesel por transesterificação. Nesta seção será estudada a viabilidade da aplicação da glicerina como solvente nos processos de destilação extrativa para produção de AEAC. O fato de existir a possibilidade de integração de usinas de produção de biodiesel à destilaria, já que o etanol é matéria prima para produção de biodiesel, favorece a utilização da glicerina, que já estaria disponível *in situ*. Além disso, a utilização da glicerina como solvente na destilação extrativa propiciaria a substituição de um solvente tóxico e de origem fóssil (MEG), por um solvente atóxico e de origem renovável.

Assim como no caso do processo de destilação extrativa com MEG, também foram estudadas as duas configurações para o processo com glicerina.

6.2.1 Processo convencional de destilação extrativa com glicerina

Na primeira coluna (extrativa) são adicionados álcool etílico hidratado carburante (AEHC) na fase vapor, em uma posição de alimentação próxima ao fundo da coluna, e glicerina na fase líquida próxima ao topo. Álcool etílico anidro carburante (AEAC) é obtido como produto de topo, enquanto uma solução de água e solvente é obtida no fundo. Esta solução constitui a alimentação da coluna de recuperação do solvente, na qual água é obtida no topo e a glicerina recuperada é obtida no fundo. A glicerina é resfriada e retorna à coluna extrativa. Um fluxograma do processo simulado no Hysys está representado na Figura 6.13.



Figura 6.13: Fluxograma do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.

A coluna extrativa pode operar a pressão atmosférica; a coluna de recuperação de solvente, no entanto, deve operar a pressões sub-atmosféricas de modo a evitar a decomposição da glicerina a acroleína, o que ocorre quando a glicerina é aquecida a 280 °C. Como a temperatura de ebulição da glicerina a pressão atmosférica é igual a 287 °C, é necessário que a pressão na coluna de recuperação seja da ordem de 50 kPa, o que faz com que a temperatura no fundo da coluna não seja superior a 264 °C, evitando desta forma a decomposição do solvente e a produção de uma substância tóxica (acroleína) [67].

Simulações iniciais mostraram que a glicerina é um solvente eficiente do processo de destilação extrativa para produção de álcool anidro. A razão S/F (solvente/ alimentação) de 0,305 com razão de refluxo na coluna extrativa de 0,97 permite a produção de álcool anidro dentro da especificação para utilização como combustível (99,3 % etanol em massa). Foi feita a otimização do consumo de energia nos refervedores e perdas de etanol na corrente de água da coluna de recuperação em relação aos parâmetros posição de alimentação, razão de refluxo, número de pratos das colunas e temperatura de alimentação de solvente. Verificou-se que: o impacto da posição de alimentação no consumo de energia é pouco relevante; a coluna extrativa não permite a produção de AEAC dentro da especificação (teor alcoólico de no mínimo 99,3 % em massa) para razões de refluxo inferiores a 0,94 (35 pratos); a utilização de 35 pratos na coluna extrativa permite a operação da coluna em condições favoráveis em relação ao consumo energético; o reciclo da glicerina a temperaturas superiores a 110 °C também diminui o consumo de energia e permite a produção de AEAC dentro da especificação, mas para valores muito altos é necessário aumentar a razão de refluxo da coluna extrativa, o que leva ao aumento do consumo de energia no refervedor.

Para fins de verificação da razão de refluxo mínima na coluna de recuperação, utilizou-se uma coluna do tipo *short-cut* e verificou-se que esta é da ordem de 0,005. Isto se deve ao fato da grande diferença de volatilidade entre a glicerina e a água, que possuem temperatura de ebulição a 50 kPa igual a 263,3 e 81,3 °C, respectivamente. Desta forma, foi considerada uma razão de refluxo na coluna de recuperação de solvente igual a 0,01. Os resultados obtidos para o consumo de energia e os parâmetros das colunas estão apresentados na Tabela 6.4.

Mudanças nos parâmetros do processo podem aumentar as perdas de etanol e de solvente na corrente de água, além de produzir AEAC fora da especificação. A configuração otimizada apresentou pequenas perdas de etanol $(1,3.10^{-5} \% \text{ em relação ao}$ etanol alimentado) e de solvente (0,01 % em relação à alimentação de glicerina), sendo que as perdas de solvente são repostas na corrente "reposição glicerina". O AEAC produzido está dentro das especificações (99,3 % em massa de etanol). Assim como no caso do processo com MEG, a simulação foi realizada com o objetivo de diminuir as perdas de etanol na corrente de água e diminuir o consumo energético. No caso da glicerina, porém, a quantidade de etanol na corrente lateral de água é sempre muito pequena; ou seja, não ocorrem mudanças significativas no consumo de energia caso sejam admitidas maiores perdas de etanol.

Nas Figuras 6.14 a 6.19 estão apresentados os perfis de temperatura e composição nas fases líquida e vapor nas colunas extrativa e de recuperação do solvente do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.

Coluna Extrativa		
Número de pratos	35	
Temperatura de alimentação de solvente (°C)	130	
Posição de alimentação do solvente	31	
Posição de alimentação do AEHC	12	
Razão de refluxo	0,97	
Vazão de solvente (kmol/h)	259	
Vazão de AEHC (kmol/h)	847	
Vazão de AEAC (kmol/h)	723	
Pressão de operação (kPa)	$101,\!325$	
Carga térmica do refervedor (kW)	6668	
Temperatura no fundo (°C)	152,8	
Coluna de Recuperação do Solvente		
Número de pratos	10	
Posição de alimentação da solução	6	
Pureza da água ($\%$ mol)	$99,\!98$	
Razão de refluxo	0,01	
Pressão de operação (kPa)	50	
Carga térmica do refervedor (kW)	3540	
Temperatura no fundo (°C)	263,3	
Especificações: coluna Extrativa		
Vazão de AEAC (kmol/h)	$7\bar{2}\bar{3}$	
Razão de refluxo	0,97	
Fração de etanol no $AEAC^a$	0,9932	
Especificações: coluna de Recupera	ção	
Recuperação de glicerina no fundo (%)	99,99	
Razão de refluxo	$0,\!01$	

Tabela 6.4: Parâmetros da simulação do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.

 a Especificação utilizada somente como estimativa



Figura 6.14: Perfil de temperatura na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.



Figura 6.15: Perfil de composição na fase vapor na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.



Figura 6.16: Perfil de composição na fase líquida na coluna extrativa do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.



Figura 6.17: Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.



Figura 6.18: Perfil de composição na fase vapor na coluna de recuperação do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.



Figura 6.19: Perfil de composição na fase líquida na coluna de recuperação do processo convencional de destilação extrativa com glicerina.

6.2.2 Processo alternativo de destilação extrativa com glicerina

A configuração alternativa do processo é igual àquela utilizada na seção 6.1.2, com uma única coluna que permite a desidratação de etanol e a recuperação simultânea de solvente. O fluxograma do processo simulado no Hysys está indicado na Figura 6.20.



Figura 6.20: Fluxograma do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina.

A pressão de operação desta coluna deve ser de 60 kPa, de modo a evitar a degradação da glicerina. Dessa forma a temperatura no fundo da coluna é igual a 269,4 °C, abaixo, portanto, de sua temperatura de decomposição.

A partir da simulação inicial, foram realizadas várias simulações variando-se o número de estágios da coluna, a posição de alimentação e de saída lateral, a temperatura de alimentação da glicerina na coluna e a razão de refluxo. Verificou-se que: não foi possível variar muito as posições de alimentação e de saída lateral, pois pequenas alterações faziam com que a coluna não obtivesse a convergência; o valor de 130 °C para a temperatura de alimentação da glicerina é o que melhor permite a convergência do sistema para baixas razões de refluxo (temperaturas mais elevadas exigem maior razão de refluxo e, conseqüentemente, aumentam o consumo de energia no refervedor). Foi possível simular o processo com razão de refluxo na coluna igual a 0,92. Os parâmetros do processo otimizado estão indicados na Tabela 6.5.

Coluna Extrativa	
Número de pratos	35
Posição de alimentação do solvente	32
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	130
Posição de alimentação do AEHC	14
Posição da saída lateral	4
Razão de refluxo	0,92
Vazão de solvente (kmol/h)	309,1
Vazão de AEHC (kmol/h)	847
Vazão de AEAC (kmol/h)	723
Pressão de operação (kPa)	60
Carga térmica do refervedor (kW)	10480
Pureza da água (% mol)	$99,\!95$
Temperatura no fundo (°C)	269,4
Especificações: coluna Extrativa	
Vazão de AEAC (kmol/h)	$72\bar{3}$
Fração molar de água na saída lateral	0,9995
Razão de refluxo	$1,\!0$
Fração de etanol no $AEAC^a$	0,9932
^a Especificação utilizada somente como estima	tiva

Tabela 6.5: Parâmetros da simulação do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina.

Assim como no caso do processo convencional, mudanças nas configurações do processo podem aumentar as perdas de etanol e de solvente na corrente de água, além de produzir álcool anidro fora da especificação. Na simulação do processo alternativo foram observadas pequenas perdas de etanol $(5,9.10^{-5} \% \text{ em relação ao etanol alimentado})$ e de solvente (0,02 % em relação à alimentação de glicerina). O AEAC produzido está dentro das especificações (99,3 % em massa de etanol). Em relação ao processo convencional, a diferença entre as cargas térmicas dos refervedores é bem pequena: apenas 2,66 % maior no caso da configuração alternativa.

Nas Figuras 6.21 a 6.23 estão apresentados os perfis de temperatura e composição para a coluna do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina.

Como a temperatura no fundo da coluna de recuperação do processo convencional e da coluna do processo alternativo são muito elevadas (da ordem de 260 °C), a fonte de aquecimento deve ser composta por vapor de alta pressão (da ordem de 65 bar, saturado) ou por um fluido térmico.



Figura 6.21: Perfil de temperatura na coluna do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina.



Figura 6.22: Perfil de composição na fase vapor na coluna do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina.

Na Tabela 6.6 é mostrada uma comparação entre os dois processos de destilação extrativa com glicerina estudados.



Figura 6.23: Perfil de composição na fase líquida na coluna do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina.

rabela 0.0. Comparação entre os dois proc	cobob de debillaçãe	CAULAULVA COIII	Succim
Parâmetros	Convencional	Alternativo	-
Número de colunas	2	1	-
Carga térmica refervedores (kW)	10208	10480	
Consumo de vapor a	0,284	-	
Consumo de vapor b	$0,\!189$	$0,\!561$	
Razão solvente/alimentação	$0,\!31$	$0,\!37$	
Perdas de etanol (%)	$1, 3.10^{-5}$	$5, 9.10^{-5}$	
Perdas de solvente (%)	$0,\!01$	$0,\!02$	

Tabela 6.6: Comparação entre os dois processos de destilação extrativa com glicerina.

^{*a*} kg vapor 10 bar/L AEAC; ^{*b*} kg vapor 65 bar/L AEAC

O AEAC produzido nos processos de destilação extrativa com glicerina é de alta qualidade, não apresentando contaminação por solvente, e as perdas de etanol são muito pequenas, da ordem de 10^{-5} %. Em comparação ao processo com MEG, o consumo de energia e as temperaturas no fundo das colunas do processo com glicerina são mais elevados. Na Tabela 6.7 é apresentada uma comparação entre os principais parâmetros dos processos de destilação extrativa estudados.

Parâmetros	Convencional		Altern	ativo
	Glicerina	MEG	Glicerina	MEG
Carga térmica refervedores (kW)	10208	7872	10480	7919
Razão S/F	0,31	0,31	$0,\!37$	$0,\!35$
Perdas de etanol $(\%)$	$1, 3.10^{-5}$	$8,\!84.10^{-6}$	$5, 9.10^{-5}$	$9,\!16.10^{-6}$
Perdas de solvente $(\%)$	0,01	0,01	0,02	$0,\!50$
Perdas de solvente (kg/dia)	57	43	136	2234

Tabela 6.7: Comparação entre os processos de destilação extrativa com MEG e glicerina.

Considerando-se que o objetivo da produção de etanol é sua produção sustentável, pode-se concluir que o processo alternativo de destilação extrativa com glicerina é uma opção atrativa, já que utiliza um solvente de origem renovável e não tóxico e apresenta pequenas perdas de solvente e de etanol. O fornecimento de energia nos refervedores, que é maior no caso do processo com glicerina, pode ser feito por meio da utilização de um fluido térmico, já que as temperaturas no fundo das colunas são relativamente elevadas. Além disso, o aumento na disponibilidade da bioglicerina, consegüência do aumento na produção de biodiesel, levou a uma diminuição drástica nos precos deste solvente, já que a demanda deste produto não acompanhou o crescimento da oferta, o que torna a glicerina ainda mais atrativa. Levando-se também em conta aspectos ambientais, é necessário providenciar novas aplicações da glicerina para absorver a oferta do produto e evitar que esta seja tratada como rejeito do processo de produção de biodiesel, que é o que tem acontecido recentemente. Considerando-se a substituição de processos com MEG pela glicerina seria possível diminuir o consumo de um solvente tóxico e de origem fóssil, aumentando aquele de um solvente seguro e de origem renovável.

Os maiores obstáculos à utilização da glicerina como solvente em processos de destilação extrativa são as elevadas temperaturas no interior das colunas do processo, bem como o maior consumo de energia nos refervedores, em comparação ao processo de destilação extrativa com MEG. Processo alternativo de destilação extrativa com glicerina em coluna não ideal

Foi realizada também a simulação do processo alternativo de destilação extrativa com glicerina considerando-se a correlação Barros-Wolf [68] para o cálculo de eficiência do processo de destilação extrativa. O desenvolvimento deste processo é apresentado no trabalho a seguir, intitulado *Anhydrous bioethanol production in one side stream distillation column using bioglycerol as solvent*, que foi apresentado no V Workshop Internacional Brasil - Japão em Biocombustível, Meio Ambiente e Novos Produtos da Biomassa, realizado em outubro de 2007 em Campinas.

Anhydrous bioethanol production in one side stream distillation column using bioglycerol as solvent

Marina O.S. Dias^{a1}, Fabian A. Diaz Mateus^{a2}, Maria Regina W. Maciel^a, Rubens Maciel Filho^a, Carlos E.V. Rossell^b

^a School of Chemical Engineering, State University of Campinas ^b Interdisciplinary Center for Energy Planning, State University of Campinas ¹ diasmos@feq.unicamp.br ² fabian@feq.unicamp.br

Abstract

Production of anhydrous bioethanol using bioglycerol as solvent in a different configuration of the extractive distillation process is proposed. In this configuration there is no need to use a second distillation column to recover the solvent, since the first column contains a side stream that makes it possible to produce anhydrous bioethanol on the top, pure water on the side stream and pure solvent on the bottom. This work considers the use of bioglycerol, a by-product of the production of biodiesel, since it is suitable for promoting bioethanol dehydration and it will be widely available in the near future. Simulations carried out using software Hysys showed that both the solvent and the different column configuration have a great potential to be used in the industry, since energy and solvent consumption, bioethanol and solvent losses are similar or even lower than those usually found in industrial bioethanol production processes.

Keywords: Bioethanol, Side-stream, Bioglycerol, Extractive Distillation.

Introduction

The rising tendencies to replace fossil fuels with biofuels have encouraged the use of biofuels like biodiesel and bioethanol. Since the glycerol is a by-product of the production of biodiesel, its availability in the near future will increase.

Bioethanol is obtained from the fermentation of glucose at a concentration of about 10 % (mass basis). It is necessary to concentrate it to about 93 % in order to produce hydrated fuel ethanol, used in countries like Brazil in flex-fuel engines. It is not possible to use conventional distillation to produce anhydrous bioethanol, since water forms an azeotrope with ethanol at 1 atm, with an ethanol concentration of 95.5 % (mass basis). To achieve the specification that allows its addition to gasoline, ethanol must be dehydrated to at least 99.3 % (mass basis), which means the azeotrope must be eliminated. Nowadays, in Brazil, the most commonly used processes of ethanol dehydration are adsorption on molecular sieves, azeotropic distillation with cyclohexane and extractive distillation with monoethyleneglycol.

Glycerol was used in the 1950s as a solvent in an absorption process for producing anhydrous ethanol^[1], but its high consumption of energy and the lack of suitable automation and control available in that period forced the search for alternatives and the process with glycerol was abandoned. Considering the increase on availability of bioglycerol, that is, glycerol obtained as a by-product of biodiesel production, its use as a solvent for extractive distillation was investigated for the production of 1000 m³/day of anhydrous bioethanol.

Conventional extractive distillation uses two distillation columns to separate the binary azeotrope ethanol-water. The first one is called extractive column and provides pure ethanol on the top. The second one is called recovery column and separates the water-solvent mixture coming from the first column. Solvent is cooled and recycled to the first column. The proposed new configuration, besides the use of bioglycerol eliminates the recovery column^[2]: pure water can be removed by one side stream, while ethanol is produced on the top and solvent in the bottom.

Glycerol can be used as solvent for extractive distillation of the ethanol-water mixture as it eliminates the azeotrope by modifying the mixture vapor-liquid equilibrium, increasing the volatility difference between the compounds. The glycerol decomposes into acrolein when heated above $280^{\circ}C^{[3]}$, which is below its boiling point at atmospheric pressure. Acrolein is a very toxic substance and glycerol decomposition must be avoided at any cost. In order to achieve this goal, the extractive distillation process must be performed at sub-atmospheric pressures.

In this work, the Barros-Wolf efficiency correlation for extractive distillation^[4] is used to calculate the plate efficiency. This empirical correlation was developed using experimental data from the extractive distillation process with monoethyleneglycol as solvent. Since this correlation is based on physical properties of the mixture and both solvents have similar properties, it can be used for efficiency calculations in the process with bioglycerol.

Simulation

The simulation was performed using Hysys process simulator. UNIQUAC was used as the activity model for the liquid phase and equation of state SRK for the vapor model. Binary coefficients between ethanol-glycerol pairs are not available at HYSYS database, so they are estimated using UNIFAC VLE.

Hydrated ethanol, with 93 % (mass) ethanol, is supplied as a saturated vapor near the bottom of the column, while recycled glycerol is cooled and supplied near the top. Nearly pure water (99.9 % mol) is withdrawn very close to the bottom of the column, in order to make possible the recovery of pure solvent (99.8 % mol) on the bottom. Configuration of the extractive distillation process is shown in Figure 1.



Figure 1: Configuration of extractive distillation of hydrated ethanol in one side stream column. Numbers mean stream purity (mass basis).

Ideal Process

In a first step, simulation is executed with plate efficiency equal to 100% in all plates and design parameters such as positions of streams, number of stages and solvent/feed rate are optimized searching for the optimal operating conditions in relation to duty on the reboiler and component separation. In this way, the ability of the bioglycerol to be used as a solvent in the alternative extractive distillation process is assured.

Non-Ideal Process

In a second step, simulation is carried out considering plate efficiency equal to 60 % in all plates. Design parameters are optimized again, since operating conditions change in relation to the ideal process.

After convergence in simulation is achieved, Barros-Wolf plate efficiency^[4] is calculated according to the following correlation:

$$Eff(i) = 19.37272 \left[\frac{klm(i)dlm(i)diflm(i)pmm(i)}{cplm(i)mlm(i)^2} \right]^{-0.109588}$$

where:

Eff(i): Efficiency in stage *i* klm(i): Thermal conductivity of liquid in stage *i* dlm(i): Density of liquid in stage *i* diflm(i): Diffusivity of liquid in stage *i* pmm(i): Molecular weight of liquid in stage *i* cplm(i): Heat capacity of liquid in stage *i* mlm(i): Viscosity of liquid in stage *i*

All properties are calculated in the liquid phase and averaged according to the molar composition of the liquid. The new efficiencies are provided to the simulation and the liquid properties on each stage are calculated again. The new set of properties is used to calculate, once more, efficiency in an

iterative process that stops when the difference between two consecutive efficiency iterations reaches a level of tolerance below 0.1. Values obtained for plate efficiency across the column are displayed on Figure 2.



Figure 2: Profile of stage efficiency across the column calculated using Barros – Wolf correlation for extractive distillation.

Barros – Wolf efficiency correlation for extractive distillation is tested and the process is analyzed in order to find out optimal operating conditions minimizing the energy consumption and maximizing components separation. The glycerol stream in the bottom needs to be cooled to at least 140°C in order to achieve the necessary separation that permits closing the recycle. Operating pressure is 60 kPa, since it allows distillation to be conducted in a safe temperature below 280°C in the bottom. Glycerol stream in the bottom needs to be at least 98% glycerol (mass basis) to be recycled; any lower composition will create instability in the column. 60 stages are optimal to perform an excellent separation, low energy consumption and column stability. Optimal operating conditions are summarized in Table 1.

Operating pressure	60 kPa
Bottom temperature	269°C
Number of stages	60
Feed inlet stage (Top-down numbering)	42
Solvent recycle inlet stage	4
Side stream outlet stage	53
Outlet temperature in the heat exchanger	140°C
Solvent/Feed Ratio	0.34
Ethanol losses	0,0008 %

Table 1: Operating conditions of the process using Barros-Wolf plate efficiency for extractive distillation.

Energy consumption

Conventional extractive distillation processes in Brazil use ethyleneglycol as solvent, which is produced from fossil fuels. This process, along with adsorption onto molecular sieves, is the less energy intensive process available. In a basis of $1000 \text{ m}^3/\text{d}$ of anhydrous bioethanol production, the conventional process requires about 16000 kW to be supplied to reboilers (0.7 kg of 10 bar steam per liter of anhydrous bioethanol produced). Besides that, the conventional process with ethyleneglycol produces a water stream with high ethanol content, what makes necessary the

recycle of this stream to the conventional distillation process for the recovery of ethanol, thus increasing the global energy demand of the process for producing anhydrous ethanol.

In the same basis, the proposed process in this work consumes 11000 kW (0.6 kg of 65 bar steam per liter of anhydrous bioethanol produced). Even though higher pressure steam (65 bar) is needed to reach 269°C in the bottom of the column, the water stream generated in the proposed process contains only traces of bioethanol and does not need to be recycled to the distillation process, thus allowing a lower overall energy consumption for the production of anhydrous bioethanol.

Conclusions

The extractive distillation process with one side stream column to dehydrate ethanol using bioglycerol appears to be a very viable configuration to be considered for industrial implementation. Operation of extractive distillation process in a single column gives rise to lower equipment, operational and control costs, when compared to conventional extractive distillation process. Energy consumption and solvent and ethanol losses are lower than those of conventional extractive distillation and solvent consumption is similar. Bioglycerol availability is increasing due to the production of biodiesel, what makes the industrial development of the process presented in this work even more attractive.

Since bioglycerol is a non-toxic natural solvent, the replacement of monoethyleneglycol in the extractive distillation process will generate benefits such as decrease of monoethyleneglycol consumption (a toxic and petroleum derived solvent) and increase of bioglycerol demand (a safe and renewable solvent). Besides that, the use of bioglycerol would improve the sustainability of bioethanol production process, since no fossil solvent would be used in anhydrous bioethanol production. Also, anhydrous bioethanol produced in this process has a better quality than that produced in azeotropic distillation with cyclohexane, since it does not contain any traces of solvent, thus being suitable for use as fuel or in food and pharmaceutical industries.

References

1) MARILLER, C. **Destilación y rectificación de los líquidos industriales.** Buenos Aires, 1950. 530 p.

2) BRITO, R.P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. PhD Thesis, School of Chemical Engineering, State University of Campinas, 1997.

3) YOUNG, J.A. CLIP: Glycerol. Journal of chemical education. 2003 80 25.

4) BARROS, A. A. C. Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa. PhD Thesis, School of Chemical Engineering, State University of Campinas. 1997.

6.3 Destilação azeotrópica

Nos casos dos processos de destilação azeotrópica são necessários 3 componentes: água, etanol e solvente. Nos dois casos estudados (utilização de cicloexano e de n-heptano como solvente) o simulador não possui em sua base de dados parâmetros de interação binários entre água e solvente para os modelos utilizados (NRTL e UNI-QUAC).

A coluna azeotrópica recebe a alimentação de solvente no topo e a alimentação de álcool alguns pratos abaixo do topo (alimentação constituída por AEHC na fase líquida e reciclo de solução alcoólica recuperada). No topo da coluna é obtido o azeótropo ternário que após condensação e decantação se divide em duas fases líquidas: orgânica e aquosa. A fase orgânica retorna à coluna azeotrópica, juntamente à reposição de solvente perdido na corrente de AEAC. No fundo da coluna azeotrópica é obtido o AEAC, que possui contaminação considerável por cicloexano. A fase aquosa é encaminhada à coluna de recuperação, onde será recuperado o álcool etílico presente inicialmente no azeótropo ternário que passou para a fase aquosa. Nesta coluna é obtida uma solução alcoólica como produto de topo e uma corrente que contém água praticamente pura no fundo. Na Figura 6.24 é apresentado o fluxograma do processo de destilação azeotrópica simulado.



Figura 6.24: Fluxograma do processo de destilação azeotrópica.

A simulação do processo de destilação azeotrópica é complexa e trabalhosa. Ini-

cialmente selecionam-se os componentes (água, etanol e solvente) e escolhe-se o modelo termodinâmico. Foram testados os modelos NRTL e UNIQUAC, mas com o UNI-QUAC não foi possível obter a convergência da coluna de recuperação, estimando-se os parâmetros de interação desconhecidos por UNIFAC-VLE ou UNIFAC-LLE. Além disso, [69] verificou que o simulador Hysys não é capaz de calcular o equilíbrio líquido vapor da mistura ternária água-etanol-cicloexano com o modelo UNIQUAC utilizando parâmetros preditos pelo método UNIFAC. Foi utilizado então o modelo NRTL; inicialmente considerou-se estimativa dos parâmetros desconhecidos pelos métodos UNIFAC-VLE para operação das colunas de destilação e UNIFAC-LLE para operação do decantador. No ambiente de simulação propriamente dito é inserida a coluna de destilação azeotrópica, que possui apenas um refervedor e alimentação composta por álcool hidratado (AEHC) com vazão da ordem de 850 kmol/h (vazão aproximada para a produção de 1000 m³/dia de AEAC) e uma corrente de reciclo de álcool, proveniente da coluna de recuperação. A composição da corrente de reciclo é inicialmente estimada como cerca de 80 % etanol, 15 % água e 5 % solvente (base molar), e sua vazão inicial é igual a 200 kmol/h. Considera-se inicialmente que a corrente de solvente é composta por solvente puro com vazão de cerca de 800 kmol/h. O método de resolução escolhido no simulador foi o Sparse Continuation Solver, recomendado para destilação trifásica ou reativa. As vazões de solvente e de reciclo foram variadas até que se obtivesse a convergência da coluna azeotrópica. Quando a convergência foi obtida, foi instalado um resfriador para a corrente de topo (azeótropo ternário) e um decantador, no qual são obtidas as fases orgânica e aquosa. A fase orgânica é rica em solvente e é reciclada à coluna azeotrópica, e a fase aquosa é encaminhada à coluna de recuperação para recuperar etanol.

A coluna de recuperação possui um refervedor e um condensador. No seu topo é obtida uma solução rica em álcool e no fundo, água. Esta coluna opera com o método de resolução *Hysim Inside-Out*, definido como um "método geral, bom para a maioria dos problemas" no caso do processo com cicloexano. O *damping factor* das colunas deve ser menor do que 1 para que a convergência seja obtida. O *damping factor* possui papel importante na convergência da coluna, pois é ele quem controla o tamanho do passo utilizado nas iterações: valores iguais a 1,0 são recomendados para processos de destilação convencional, enquanto que para processos de destilação azeotrópica são indicados valores entre 0,5 e 1,0. O simulador também exige que o *damping factor* inclua a opção *azeotropic* para que a convergência seja obtida, no caso de uma coluna azeotrópica. Tanto a coluna azeotrópica quanto a de recuperação estão configuradas para detectar a formação de duas fases líquidas, e a convergência só é obtida quando não ocorre a formação de duas fases líquidas dentro das colunas.

Após a convergência da coluna de recuperação é obtida no topo a corrente rica em álcool, que deve ser reciclada à coluna extrativa para recuperação do etanol, como ocorre com a corrente "fase orgânica" obtida no decantador. A composição destas correntes é diferente daquelas estimadas inicialmente, então se deve corrigi-las para que se adaptem ao processo. Isto é feito tomando-se como composição de alimentação da coluna azeotrópica (solvente e reciclo de solução alcoólica) a média entre os valores inicialmente estimados e aqueles obtidos nas correntes de produto. Provavelmente o sistema não atinge a convergência na primeira tentativa, então se deve variar as vazões das correntes de alimentação até atingir a convergência. Este procedimento deve ser feito até que as composições das duas correntes (alimentação da azeotrópica e produto do decantador e da coluna de recuperação) sejam semelhantes. Depois que as duas correntes apresentarem composições semelhantes é necessário igualar as vazões de alimentação e reciclo. Isto deve ser feito escolhendo-se uma das correntes (solvente ou solução alcoólica) como base: por exemplo, caso o reciclo de solução alcoólica a ser alimentado na coluna azeotrópica tenha vazão 500 kmol/h menor que o reciclo obtido na coluna de recuperação, é necessário aumentar em 500 kmol/h a vazão das correntes de reciclo alimentadas, tanto a corrente de reciclo de álcool quanto de solvente. Isto é feito até que as correntes tenham vazão semelhante e se possa conectá-las por meio da ferramenta reciclo do simulador, alcançando assim a convergência do sistema. Este procedimento foi realizado até que a produção de AEAC fosse igual a 1000 m³/dia (aproximadamente 722 kmol/h), e por este motivo a vazão de reciclo de solução alcoólica pode ser maior do que a alimentação de AEHC.

Por estes motivos é possível concluir que a simulação do processo de destilação azeotrópica é muito mais complexa e trabalhosa do que a simulação dos processos de destilação extrativa.

6.3.1 Processo de destilação azeotrópica com cicloexano

O cicloexano foi introduzido como solvente em processos de destilação azeotrópica para produção de AEAC no fim da década de 1990, quando foi proibido o uso do benzeno como solvente por razões de insalubridade.

Foram feitas simulações do processo de destilação azeotrópica com cicloexano como descrito na seção 6.3. Foi feita a otimização da carga térmica dos refervedores variando-se a posição de alimentação, razão de refluxo das colunas, temperatura no decantador, vazão de solvente e de reciclo de solução alcoólica e número de estágios. Na Tabela 6.8 são mostrados resultados referentes à simulação do processo de destilação azeotrópica com cicloexano que apresentou menor consumo energético.

Tabela 6.8: Parâmetros e especificações da simulação do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.

Coluna azeotrópica		
Número de pratos	30	
Posição de alimentação do solvente	30	
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	50	
Posição de alimentação do AEHC e reciclo de solução alcoólica	26	
Vazão de reciclo de solvente (kmol/h)	6156	
Vazão de AEHC (kmol/h)	850	
Vazão de reciclo de solução alcoólica (kmol/h)	4916	
Vazão de AEAC (kmol/h)	$722,\!6$	
Coluna de Recuperação do Solvente		
Número de pratos	16	
Posição de alimentação da solução	14	
Pureza da água (% mol)	$99,\!9$	
Razão de refluxo	0,75	
Especificações: coluna Azeotrópica		
Fração mássica de etanol no AEAC	$\bar{0}, \bar{9932}$	
Especificações: coluna de Recuperação		
Fração molar de água na corrente Água (%)	99,9	
Razão de refluxo	0,75	
Carga térmica (kW)		
Qr-az (refervedor da coluna azeotrópica)	111.116	
Qr-rec (refervedor da coluna de recuperação)	96.175	

Nas Figuras 6.25 a 6.30 são mostrados os perfis de temperatura e composição do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.



Figura 6.25: Perfil de temperatura na coluna azeotrópica do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.



Figura 6.26: Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna azeotrópica do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.



Figura 6.27: Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluna azeotrópica do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.



Figura 6.28: Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.



Figura 6.29: Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna de recuperação do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.



Figura 6.30: Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluna de recuperação do processo de destilação azeotrópica com cicloexano.

6.3.2 Processo de destilação azeotrópica com n-heptano

Foi feita a simulação do processo de destilação azeotrópica com o solvente nheptano com o objetivo de analisar o potencial deste solvente na separação do azeótropo etanol-água, pois sua presença como contaminante no AEAC adicionado à gasolina não afetaria a qualidade do combustível final.

O procedimento de simulação do processo é similar àquele do cicloexano, descrito na seção 6.3. Foram simulados dois processos diferentes: um sem condensador no topo da coluna azeotrópica, como mostrado na Figura 6.24, e outro com o condensador. No caso do processo com n-heptano, as melhores condições foram observadas no processo com condensador no topo da coluna azeotrópica. Os parâmetros e especificações da configuração com menor consumo energético estão mostrados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Parâmetros e especificações da simulação do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.

Coluna azeotrópica	
Coluna Azeotrópica	30
Posição de alimentação do solvente	30
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	30
Posição de alimentação do AEHC e reciclo de solução alcoólica	24
Razão de refluxo	0,7
Vazão de solvente (kmol/h)	2725
Vazão de AEHC (kmol/h)	850
Vazão de reciclo de solução alcoólica (kmol/h)	1921
Vazão de AEAC (kmol/h)	$722,\!3$
Coluna de Recuperação do Solvente	
Número de pratos	23
Posição de alimentação da solução	13
Pureza da água (% mol)	$99,\!9$
Razão de refluxo	2
Especificações: coluna Azeotrópica	
Razão de refluxo	0,7
Fração de etanol no AEAC	0,9932
Especificações: coluna de Recuperação	
Fração molar de água na corrente Água (%)	99,9
Razão de refluxo	2
Carga térmica (kW)	
Qr-az (refervedor da coluna azeotrópica)	90.993
Qr-rec (refervedor da coluna de recuperação)	66.375

Os perfis de temperatura e composição do processo de destilação azeotrópica com n-heptano estão mostrados nas Figuras 6.31 a 6.36.



Figura 6.31: Perfil de temperatura na coluna azeotrópica do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.



Figura 6.32: Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna azeotrópica do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.



Figura 6.33: Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluvna azeotrópica do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.



Figura 6.34: Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.



Figura 6.35: Perfil de composição na fase vapor (fração molar) na coluna de recuperação do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.



Figura 6.36: Perfil de composição na fase líquida (fração molar) na coluna de recuperação do processo de destilação azeotrópica com n-heptano.
O aquecimento nos dois refervedores do processo de destilação azeotrópica pode ser feito na forma de vapor de 2,5 bar (saturado). Para o processo de destilação azeotrópica com cicloexano, o consumo de vapor é de 8 kg vapor/L AEAC; para o processo com n-heptano sem condensador, o consumo é de 6,6 kg vapor/L AEAC; para o processo com n-heptano com condensador, o consumo é de 6,1 kg vapor/L AEAC. Este consumo é maior do que o observado na indústria; provavelmente as simulações realizadas neste trabalho consideram o subproduto do processo (água) mais puro (99,9 % mol) do que aquele obtido na indústria, que teria menor consumo energético já que a pureza da água não é tão elevada. Opções para diminuir o consumo de energia dos processos de destilação azeotrópica são a operação múltiplo efeito e adaptações do processo conhecido como 4^a Técnica das Usinas de Mélle, no qual o solvente benzeno era adicionado na coluna de destilação convencional, diminuindo assim o consumo global de vapor do processo.

As simulações do processo de destilação azeotrópica com n-heptano apresentaram resultados favoráveis à produção de álcool anidro, permitindo a produção de álcool anidro de boa qualidade para adição à gasolina. O álcool anidro produzido possui traços (aproximadamente 0,01 % em massa) de n-heptano, mas a presença deste solvente no álcool não altera a qualidade do produto final, no caso a gasolina com adição de álcool, já que a própria gasolina contém n-heptano. Além disso, o consumo de energia do processo que utiliza n-heptano com solvente é bem menor do que aquele com cicloexano (diferença de 31 % entre as cargas térmicas dos refervedores).

6.4 Comparação entre destilação extrativa e destilação azeotrópica

A comparação entre os processos de destilação extrativa e destilação azeotrópica para produção de AEAC é apresentada no trabalho Anhydrous Bioethanol for Fuels and Chemicals - Evaluations of Alternative Distillations and Solvents, apresentado no 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 18, realizado em junho de 2008 em Lyon, França. Neste trabalho são mostrados resultados de simulações dos processos de destilação extrativa com os solventes MEG e glicerina, e destilação azeotrópica com cicloexano e n-heptano para produção de etanol anidro.

Comparando-se dois processos de desidratação (destilação extrativa e destilação azeotrópica) é possível concluir que a simulação dos processos de destilação azeotrópica são muito mais instáveis e complexas do que aquelas dos processos de destilação extrativa. Além disso, o consumo de energia nos refervedores e as perdas de etanol são muito menores no caso dos processos de destilação extrativa; a simulação dos processos de destilação extrativa é bem mais simples e os solventes utilizados são menos perigosos ao homem e ao meio ambiente. Nos processos de destilação azeotrópica, grandes quantidades de solvente contaminam o produto (AEAC), o que não ocorre no processo de destilação extrativa. Por este motivo o álcool anidro produzido por meio de processos de destilação extrativa pode ser utilizado em outras aplicações que não a combustível, servindo como matéria prima para a indústria química, indústria de alimentos e farmacêutica.

No caso da produção de bioetanol para uso em mistura com a gasolina, a substituição do cicloexano pelo n-heptano como agente de separação em processos de destilação azeotrópica parece ser uma opção interessante, já que o processo com n-heptano apresenta menor consumo de energia e as modificações necessárias na configuração do processo que utiliza cicloexano são relativamente simples. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18 Bertrand Braunschweig and Xavier Joulia (Editors) © 2008 Elsevier B.V./Ltd. All rights reserved.

Anhydrous Bioethanol for Fuels and Chemicals – Evaluations of Alternative Distillations and Solvents

Marina O.S. Dias,^a Fabian A.D. Mateus,^a Rubens Maciel Filho, ^a Maria R.W.

Maciel, ^a Carlos E.V. Rossell^b

^a School of Chemical Engineering, State University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas – SP, Brazil ^bInterdisciplinary Centerfor Energy Planning, State University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6192, 13400-970, Campinas – SP, Brazil

Abstract

The rise in oil prices and the attempt to diminish greenhouse gas emissions have encouraged the use of bioethanol as an additive or even a substitute to gasoline. Since water forms an azeotrope with ethanol at a concentration of about 89 % ethanol (mole basis) at 1 atm, conventional distillation can not achieve the necessary specification that allows its addition to gasoline. Different processes may be used for anhydrous bioethanol production; the most common in large scale in Brazil are azeotropic distillation with cyclohexane, extractive distillation with monoethyleneglycol (MEG) and adsorption on molecular sieves.

In this work, UniSim Design process simulator was used to simulate azeotropic and extractive distillation processes for anhydrous bioethanol production. Cyclohexane and n-heptane were used as solvents in azeotropic distillation, while MEG and glycerol were used in extractive distillation processes. Different configurations were analyzed, and results showed that extractive distillation processes have lower energy consumption than azeotropic distillation processes.

Results showed that bioglycerol, a by-product of biodiesel production, may be used as a solvent in extractive distillation process, replacing MEG, a fossil and toxic solvent, in the production of a high quality bioethanol, with no traces of solvent, similar energy consumption and solvent and ethanol losses, thus improving bioethanol production process sustainability.

Keywords: Bioethanol, Azeotropic Distillation, Extractive Distillation, Glycerol based solvent.

1.Introduction

The rise in oil prices and the need to diminish greenhouse gas emissions have encouraged the use of bioethanol as an additive or even as a substitute to gasoline all around the world. Also, bioethanol can be used as a basic pillar feedstock for driving a full renewable chemical industry. In order to be used either as an additive for gasoline or in some chemical feedstock route, ethanol produced from fermentation of glucose, obtained at a concentration around 4 % (molar basis), must be concentrated to about 98.5 % (molar basis, 99.3 % mass basis).

Since ethanol forms an azeotrope with water at a concentration of about 89 % at 1 atm, conventional distillation can not achieve the necessary product specification.

In this work, different solvents and configurations of both azeotropic and extractive distillation processes are considered and evaluated using process simulator UniSim Design. In all cases, the processes are simulated considering production of 1000 m³/day

of anhydrous bioethanol and optimal operating conditions. The use of an alternative solvent, bioglycerol, a byproduct of biodiesel production, is proposed and its behavior is evaluated in terms of energy consumption and ethanol and solvent losses.

2. Azeotropic Distillation

Simulations of Azeotropic Distillation processes were carried out using the well known NRTL as the activity coefficient model for the liquid phase and the equation of state SRK for the vapor model. Stage numbering increases towards the top of the columns. Binary coefficients between solvent and water are not available at UniSim database and must be estimated. In the decanter, the estimation method used was UNIFAC-LLE, while in the other parts of the simulation UNIFAC-VLE was considered. An extensive thermodynamic behavior study was made and the comparison with experimental data showed that these models are suitable ones.

In the azeotropic distillation process, a solvent-rich solution is supplied on the top of the azeotropic column, and hydrated bioethanol (liquid phase) and alcohol recycle are supplied in a stage below the top. On the top of the azeotropic column, a ternary azeotrope is obtained, while anhydrous bioethanol is withdrawn at the bottom. The ternary azeotrope is cooled and two liquid phases are obtained in the decanter: an organic phase, which is recycled to the azeotropic column, and an aqueous phase, which is separated in the recovery column. At the top of the recovery column, an alcoholic solution is obtained and recycled to the azeotropic column, while nearly pure water is obtained at the bottom. A solvent make-up stream is supplied in order to recover some solvent lost Process configuration is shown in Figure 1.



Figure 1: Configuration of Azeotropic Distillation process.

Two different solvents were studied for anhydrous bioethanol production by azeotropic distillation: cyclohexane and n-heptane. The anhydrous bioethanol produced by azeotropic distillation contains traces of solvent. If the bioethanol is to be used as an additive for gasoline, traces of n-heptane would not affect the quality of the blend, in contrast with traces of cyclohexane.

In the process with n-heptane, a different configuration was studied. It consists of another condenser on top of the azeotropic column. The best conditions were verified in this configuration.

A study of the optimal feed stage and temperature in the decanter for each process was made. In Table 1, parameters are presented for the azeotropic distillation with cyclohexane and n-heptane, as well as with n-heptane with azeotropic condenser.

2

Anhydrous Bioethanol for Fuels and Chemicals – Evaluation of Alternative Distillations and Solvents 3

Parameter	Cyclohexane	n-Heptane	n-Heptane*
Number of stages - Azeotropic Column	30	35	30
Solvent-rich solution feed stage	30	35	30
Solvent temperature (°C)	50	30	30
Hydrated Bioethanol feed stage	26	28	24
Solvent-rich solution flow (kmol/h)	6156	4620	2725
Hydrated Bioethand flow (kmol/h)	850	850	850
Alcohol recycle flow (kmol/h)	4916	2345	1921
Anhydrous Bioethanol flow (kmol/h)	723	723	723
Azeotropic Column Bottom Temperature (°C)	78	78.1	78.1
Number of stages - Recovery Column	16	23	23
Heavy phase feed stage	14	13	13
Water in water stream (% mol)	99.9	99.9	99.9
Recovery Column Reflux Ratio	0.75	2	2
Recovery Column Bottom Temperature (°C)	99.4	99.7	99.7
Azeotropic Column Reboiler Duty (kW)	111,116	84,435	90,993
Recovery Column Reboiler Duty (kW)	96,175	80,957	66,375
Bioethanol losses (%)	0.017	0.017	0.017
Solvent losses (%)	0.001	0.003	0.008

Table 1: Parameters for the azeotropic distillation process with cyclohexane and n-heptane, and n-heptane with condenser^(*) in the azeotropic column.

Simulations showed that n-heptane is an interesting option to be considered for industrial implementation. Energy consumption of the processes with n-heptane is lower than the one using cyclohexane, and solvent and ethanol losses are similar. The use of additional equipment, the condenser, provides a reduction in energy consumption.

3.Extractive Distillation

3.1. Conventional Extractive Distillation Process

Conventional Extractive Distillation process uses two distillation columns to separate the binary azeotrope ethanol-water. The first one is called extractive column and provides pure ethanol at the top. The second one is called recovery column and separates the water-solvent mixture coming from the first column. In the case of glycerol, the recovery column must operate at sub atmospheric pressures (50 kPa) to avoid solvent decomposition, since it decomposes into acrolein when heated above 280°C (Young, 2003), which is below its boiling point at atmospheric pressure.

Simulations of Extractive Distillation process were carried out using UNIQUAC as the activity coefficient model for the liquid phase and equation of state SRK for the vapor model. Stage numbering increases towards the top of the columns (reboiler is considered stage 0). Hydrated ethanol, with 93 % (mass) ethanol, is supplied as a saturated vapor near to the bottom of the extractive column, while recycled solvent is cooled and supplied near to the top. The mixture solvent-water coming from the extractive column is separated in a recovery column. Configuration of the conventional extractive distillation process is depicted in Figure 2.



Figure 2: Configuration of Conventional Extractive Distillation Process.

Extractive Distillation process with monoethyleneglycol (MEG) was implemented on industrial scale for production of anhydrous bioethanol in Brazil in 2001 (Meirelles, 2006). The process simulation considered in this work involves an optimization of the process used in industry: hydrated bioethanol is supplied as saturated vapor, since it can be obtained in vapor phase in the conventional distillation process. In the conventional industrial process hydrated ethanol is obtained in condensed phase and vaporized prior to extractive distillation process.

Glycerol was used in the 1950s as solvent in an absorption process for producing anhydrous ethanol (Mariller, 1950), but its high consumption of energy and the lack of suitable automation and control available in that period forced the search for alternatives and the process with glycerol was abandoned. Considering the increase on availability of bioglycerol, that is, glycerol obtained as a by-product of biodiesel production, its use as a solvent for extractive distillation is proposed in this work. The use of bioglycerol in extractive distillation process for anhydrous bioethanol production is under patent solicitation and would replace a toxic and fossil solvent (MEG), thus improving bioethanol production process sustainability.

Design parameters, reboiler duty and solvent and bioethanol losses of the conventional extractive distillation process using MEG and glycerol as solvents are shown in Table 2. In the conventional extractive distillation process, energy consumption of the process with glycerol is only 1.15 % greater than that with MEG. Bioethanol and solvent losses are similar.

3.2. Alternative Extractive Distillation Process

An alternative configuration of the extractive distillation process eliminates the recovery column (Brito, 1997): pure water can be removed by one side stream, while ethanol is produced at the top and solvent at the bottom. The configuration of the alternative extractive distillation process is shown in Figure 3.

In Table 3, design parameters, reboiler duty and solvent and bioethanol losses of the alternative extractive distillation process using MEG and glycerol as solvents are presented. The extractive column with glycerol must operate at 60 kPa to avoid decomposition. In the proposed alternative process energy and solvent consumption, bioethanol and solvent losses are larger than those of the conventional processes, but the operation in a single column gives rise to lower equipment, operational and control costs (intensified process) when compared to conventional process.

Table 2: Parameters of the conventional extractive distillation process with MEG and glycerol.				
Parameter	MEG	Glycerol		
Number of stages of the Extractive Column	35	35		
Solvent feed stage	31	31		
Solvent temperature (°C)	140	130		
Hydrated Bioethanol feed stage	9	12		
Extractive Column Reflux Ratio	1.2	0.97		
Solvent flow (kmol/h)	260	259		
Hydrated Bioethanol flow (kmd/h)	847	847		
Anhydrous Bioethanol flow (kmol/h)	723	723		
Extractive Column Bottom Temperature (°C)	133.7	152.8		
Number of stages of the Recovery Column	10	10		
Solvent + water feed stage	6	6		
Water concentration in water vapor stream (% mol)	99.98	99.98		
Recovery Column Reflux Ratio	0.18	0.01		
Recovery Column Bottom Temperature (°C)	197.2	259		
Extractive Column Reboiler Duty, Reb-1 (kW)	7463	6668		
Recovery Column Reboiler Duty, Reb-2 (kW)	2588	3540		
Bioethanol losses (%)	1.10-5	1.3.10-5		
Solvent losses (%)	0.01	0.01		

Anhydrous Bioethanol for Fuels and Chemicals – Evaluation of Alternative Distillations and Solvents 5



Figure 3: Configuration of Alternative Extractive Distillation Process.

Energy consumption of the alternative processes with glycerol is 15 % larger than that with MEG, but solvent losses are 25 times lower and only 4.2 % larger than that of conventional process with MEG.

Simulations of the process in a single column showed that the process with MEG is much more unstable than that with glycerol: small changes in operating conditions, such as reflux ratio and water side stream flow, cause great changes in solvent and ethanol losses, opposed to the process with glycerol. The extractive distillation process allows the production of anhydrous bioethanol with no traces of solvent, hence suitable for use as fuel or in food and pharmaceutical industries.

_		
Parameter	MEG	Glycerol
Number of stages of the Extractive Column	35	35
Solvent feed stage	32	32
Solvent temperature (°C)	100	130
Hydrated Bioethand feed stage	14	14
Water vapor outlet stage	5	4
Extractive Column Reflux Ratio	0.96	0.92
Solvent flow (kmol/h)	300	309
Hydrated Bioethand flow (kmol/h)	848	847
Anhydrous Bioethanol flow (kmol/h)	724	723
Extractive Column Bottom Temperature (°C)	197.2	269.4
Extractive Column Reboiler Duty, Reb (kW)	9074	10480
Water concentration in water vapor stream (% mol)	98.79	99.95
Bioethanol losses (%)	9.10-5	6.10-5
Solvent losses (%)	0.49	0.02

Table 3: Parameters of the alternative extractive distillation process with MEG and glycerol.

4.Conclusions

Simulations of the azeotropic distillation processes are much more unstable and complex than those of the extractive distillation processes. Results showed that energy consumption on reboilers and bioethanol losses are lower in the case of extractive distillation processes with both MEG and glycerol as solvents.

If bioethanol is to be used as a gasoline additive, the replacement of cyclohexane in azeotropic distillation process by n-heptane seems to be an interesting option, since traces of this solvent would not affect the quality of the fuel (gasoline-ethanol blend), as opposed when cyclohexane is used. The modifications necessary to change the process with cyclohexane to n-heptane are small and easily implemented.

The extractive distillation process in one side stream column with glycerol shows a large potential for industrial application. Glycerol availability is expected to increase, since it is a by-product of the production of biodiesel. It makes its use even more interesting since it leads to decrease the dependence on fossil derivates. Besides the significant environmental advantages, this process may use only one distillation column, with decrease on operating costs.

5.Acknowledgments

The authors acknowledge FAPESP and CNPq for financial support.

References

- R.P. Brito, M.R.W. Maciel, A.J.A. Meirelles, 1997. New extractive distillation configuration for separating binary azeotropic mixtures. In: The First European Congress of Chemical Engineering, Italy, 1, 1333-1336.
- C. Mariller, 1950. Destilación y rectificación de los liquidos industriales, 530.
- A.J.A. Meirelles, 2006. Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica. In: Workshop "Produção de Etanol", Lorena.

J.A. Young, 2003. CLIP: Glycerol, Journal of Chemical Education, 80, 25.

Capítulo 7

Avaliação do consumo de energia e melhorias no processo

A importância do uso eficiente da energia na indústria é inquestionável. O uso ineficiente de vapor de aquecimento no processo de produção etanol leva a um consumo desnecessário de bagaço como combustível em caldeiras, com conseqüente aumento nas emissões atmosféricas e diminuição do aproveitamento de bagaço para produção de etanol na unidade de hidrólise. Além disso, o consumo desnecessário de água de resfriamento aumenta as perdas de água por evaporação nas torres de resfriamento e, conseqüentemente, a captação de água.

Neste capítulo são apresentados alguns trabalhos envolvendo o estudo do consumo energético do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e do bagaço da cana-de-açúcar, visando também a investigação de algumas melhorias do processo.

7.1 Estimativa do consumo de vapor

Nesta seção é apresentado um trabalho referente à avaliação do consumo energético na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e a partir do bagaço da cana-de-açúcar, intitulado Evaluation of energy demand during bioethanol production from sugarcane and sugarcane bagasse - computer based scenario approah, apresentado no 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 18, realizado em junho de 2008 em Lyon, na França. Neste trabalho foi considerada a utilização de 75 % do bagaço gerado nas moendas como matéria prima da hidrólise, sendo realizada a estimativa do consumo de vapor do processo integrado. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18 Bertrand Braunschweig and Xavier Joulia (Editors) © 2008 Elsevier B.V./Ltd. All rights reserved.

Evaluation of Energy Demand during Bioethanol production from Sugarcane and Sugarcane Bagasse – Computer based Scenario Approach

Marina O.S. Dias,^a Rubens Maciel Filho, ^a Maria R.W. Maciel, ^a Carlos E.V. Rossell^b

^a School of Chemical Engineering, State University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas – SP, Brazil ^bInterdisciplinary Centerfor Energy Planning, State University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6192, 13400-970, Campinas – SP, Brazil

Abstract

Simulations of bioethanol from sugarcane and from sugarcane bagasse (ligbioethanol) were carried out using software UniSim. It is shown that the use of 75 % of generated bagasse in an organosolv with dilute acid hydrolysis process allows an increase in 15 % of bioethanol production, with an increase of 15 % in specific steam consumption. Ligbioethanol may share the same infrastructure (fermentation, distillation and dehydration) of bioethanol production process, leading to a decrease in equipment costs. **Keywords**: Bioethanol, Ligbioethanol, Simulation, Organosolv, Dilute acid hydrolysis.

1.Introduction

Brazil has been producing bioethanol from sugarcane on large scale since the 1970s as a consequence of government programme Proalcool. Until 2005, Brazil was the largest ethanol producer in the world, but international interest for ethanol as a gasoline additive arouse and motivated an increase of production of ethanol from corn in the USA. In 2006 the USA produced 18.37 millions m³ of ethanol, while Brazilian production during the 2005/2006 harvest reached 15.81 millions m³ (RFA, 2007; Brasil, 2007). Sugarcane is so far the most viable raw material for ethanol production; the amount of fossil fuel necessary for its production is much smaller than in the case of corn ethanol. Accordingly to USDA, the output/input energy ratio in production of corn ethanol in the USA is equal to 1.34 (Shapouri et al., 2002), while for the case of ethanol from sugarcane it is equal to 8 (Macedo et al., 2004).

The great potential for increase in sugarcane production in Brazil and in the forecasted international demand for the biofuel, as a substitute or complement of gasoline for the reduction of greenhouse gas emissions, motivate the investigation and development of more efficient process configurations for Bioethanol production, including processes using lignocellulosic materials as raw materials. Ethanol from lignocellulosic materials (ligbioethanol) has been investigated during the past few years with great interest, but its production in industrial scale has not yet become viable. Studies considering energetic integration, increase of fermentation yields and integration of unit operations are needed in order to make hydrolysis a competitive technology (Zaldivar et al., 2001). Bagasse, the by-product of the bioethanol production. It is already available on the ethanol plant site, since it is produced in the mills where sugar is extracted from sugarcane, and better technologies of cogeneration allow for increasing surplus of bagasse at plant site. Ligbioethanol may share the infrastructure where bioethanol is produced, such as fermentation and distillation units, what diminishes equipment costs.

The product obtained after hydrolysis may be diluted in the solution of sugars obtained from sugarcane, thus decreasing the impacts of inhibitors, such as furfural and its derivatives formed during cellulose hydrolysis, on the fermentation step.

2.Bioethanol Production Process

Anhydrous bioethanol production process consists of: reception and cleaning of sugarcane, extraction of sugars, juice treatment (removal of sand, fiber, impurities), concentration, sterilization, fermentation, distillation and dehydration. A mass balance of the process was made based on data from a large scale plant, Usina da Pedra, a sugar and ethanol factory located in the town of Serrana, São Paulo state, Brazil, and from the literature. More details about the process can be found in Ensinas et al. (2007).

3.Ligbioethanol Production Process

Upon extraction of sugar in the mills, sugarcane bagasse is generated. Nowadays bagasse produced is burnt in boilers for production of steam and electric energy. Usually, sugar and ethanol factories are equipped with boilers for production of 22 bar (300 °C) steam, thus being self sufficient in electric and thermal energy. This condition gives place to a generation of a bagasse surplus equal to approximately 7 %. Increase of surplus bagasse is possible when higher-pressure boilers are used, ethanol production process is optimized and sugarcane straw is efficiently recovered from the field.

A possible way to obtain ligbioethanol is through Organosolv process with dilute acid (based on acid hydrolysis), which is being tested under semi-industrial scale in Brazil producing 5000 L/day of ethanol (Rossell et al., 2005). An optimized version of this process was simulated. It consists of three main steps: pre-hydrolysis of hemicellulose fraction; delignification; and cellulose hydrolysis. This configuration allows the removal of pentoses prior to the extreme conditions of cellulose hydrolysis that would enhance pentose decomposition and consequent production of fermentation inhibitors such as furfural, leaving cellulose and lignin fractions unaltered (Aguilar et al, 2002). Since both hydrolysis reactions use H_2SO_4 as catalyst, this configuration would also allow the production of lignin without traces of sulphates, so lignin recovered could be burnt in conventional boilers with no corrosion risks. Configuration of ligbioethanol production process is shown in Figure 1.



Figure 1: Configuration of ligbioethanol production process.

Evaluation of Energy Demand during Bioethanol Production from Sugarcane and Sugarcane Bagasse – Computer Based Scenario Approach

3

4.Simulation

Simulations were carried out using software UniSim Design from Honeywell. Hypothetic components were created for: bagasse components (cellulose, hemicellulose and lignin); sand, with properties considered equal to those of SiO₂; impurities, represented by potassium salts and aconitic acid, since those constitute the majorities of the impurities present in sugarcane (Mantelatto, 2005); input materials such as phosphoric acid and lime; calcium-phosphate, the main salt formed during liming operation, of great importance in removal of impurities during settlement; minerals, represented by K₂O; yeast, with composition CH_{1.8}O_{0.9}N_{0.145}; and pentose, one of the products of bagasse hydrolysis. Properties for bagasse components and pentose were obtained in USDOE (1996); molecular weight of yeast is calculated directly, and density considered equal to that of water, all other components have their properties available in Perry and Green (1999). All reduced sugars are considered dextroses; all other components (water, sucrose, ethanol, carbon dioxide, glycerol, succinic acid, acetic acid, isoamyl alcohol, sulphuric acid, monoethyleneglycol) are part of Hysys database. NRTL was chosen for calculation of the activity coefficient on liquid phase, and equation of state SRK for the vapor model. It was verified that the NRTL model was the one that calculated elevation of the boiling point of sugar solutions with greater accuracy, when compared to UNIQUAC or EOS Peng-Robinson. For the extractive distillation process, the model UNIQUAC and EOS SRK were used.

4.1.Simulation of Bioethanol Production Process

Simulation of conventional bioethanol production process was made based on the production of 1000 m³/day of anhydrous bioethanol in an autonomous distillery. Some improvements of bioethanol production process were considered in the simulation, such as: substitution of water in the cleaning of sugarcane by a dry-cleaning system, aiming decrease of sugar losses; increase on ethanol content of the wine, considering efficient sterilization of juice prior to fermentation process and decrease of fermentation temperature, using efficient cooling methods; use of multiple effect distillation and an alternative dehydration process using glycerol as solvent in extractive distillation.

4.1.1.Extraction, Juice Treatment, Concentration and Sterilization

During extraction of sugars in the mills, imbibition water must be used to enhance sugar extraction, which comes from the multiple effect evaporators (MEE) condensates.

During juice treatment, juice must be heated from 30 to 70 °C prior to addition of lime, and from about 70 to 105 °C before the flash tank. Juice concentration is done on MEE. In the first stage steam must be used to heat the juice. A vapor bleed may be done on the first effect to provide heat to other parts of the process. In the process considered in this work, it was verified that the use of a vapor bleed in the MEE system is not economical.

4.1.2.Fermentation

Fermentation was carried out at 28 °C, and ethanol content of the wine can reach 13 °GL (approximately 10.5 % ethanol mass basis). To achieve this higher ethanol content batch fermentation must be conducted for a longer time (about 15 hours) and alternative cooling methods, such as a steam jet system or an absorption machine, are necessary. Calculation for fermentation kinetics was based on parameters estimated by Rivera et al. (2006) and solved with 4th order Runge-Kutta method. For the production of 1000 m³/day of anhydrous ethanol in 9 vats (batch fermentation), the removal of 7270 kW is necessary (Dias et al., 2007). A cooling water flow of approximately 720 m³/h, from 12 to 24 °C is necessary to maintain wine temperature at 28 °C. After passing through the vats heat exchanger, cooling water may be used to cool the sterilized juice down to fermentation temperature and to cool the hydrolysis distillation column condenser.

163

4.1.3.Distillation and Dehydration

The simulation of a multiple effect distillation system was considered. The distillation columns operate at vacuum pressures (11 - 15 kPa), while the rectification column operates at atmospheric pressures (101.325 - 135.7 kPa). An extractive distillation process with glycerol uses an extractive column at atmospheric pressure (101.325 kPa) and a recovery column at 50 kPa to avoid solvent decomposition. Since the pressure is very low, the condenser of the distillation column must operate with cold water (14 °C), in order to reach 20 °C on the top of the column.

Since the bottom temperatures of both extractive and recovery columns are relatively high (152 and 162 °C, respectively), both reboilers need to operate with steam. Alternatives such as thermal fluids may be considered, since temperatures in both reboilers are relatively high.

4.2. Simulation of Ligbioethanol Production Process

An amount equivalent to 75 % of bagasse generated in conventional bioethanol production is used in the hydrolysis process. Estimates consider that this fraction of bagasse will be available for ligbioethanol production in 2015 (Rossell, 2007).

4.2.1.Pre-hydrolysis

Kinetic data for the pre-hydrolysis reactions (conversion to pentose and decomposition to furfural and acetic acid) are available in Aguilar (2002). Calculation was made in order to obtain the conversion for the optimum conditions observed in laboratory: 122 °C, 2 % (weight) H_2SO_4 and residence time in reactor of 24.1 minutes. For these conditions a conversion of hemicellulose to pentose of 81.4 % can be obtained, with decomposition to furfural and acetic acid equivalent to 1.8 and 0.4 %, respectively. A conversion reactor was used in simulations. Injection of steam obtained at the extract flash tank heats bagasse. A flash is used in the pre-hydrolysis reactor to cool down reaction products. The flash liquid phase, containing about 40 % water, is washed with condensates obtained in the MEE prior to separation.

4.2.2.Delignification

After separation of pentose liquor in a filter, the mixture of lignin and cellulose is mixed with organosolv solvent, a solution with 65 % ethanol (mass basis) in a tank. Three condensed streams make up the solvent solution: recovered solvent (distillation column top product), condensed flash vapor from lignin solution flash, liquids recovered from separation of solid lignin. The mixture is separated and the cellulose fraction is washed with condensates obtained in the MEE and filtered. The liquid phase obtained in both separators is heated before being sent to the distillation column.

4.2.3.Hydrolysis

The cellulose fraction receives water to produce a 10 % cellulose solution and acid to increase acid concentration to 0.5 % (mass). Water added is also made up by MEE condensates and from part of the MEE vapor fractions (low temperature steam, condensed). The cellulose solution is pressurized (25 bar) and warmed up to 200 °C prior to entering hydrolysis reactor. For these conditions, studies of sugarcane bagasse acid hydrolysis (Rodrigues, 2007) provide a conversion of cellulose equal to 90 % and decomposition of glucose to hydroxymethylfurfural equal to 25 %. The vapor fraction containing recovered ethanol is sent to the distillation column, and the bottom products are cooled and unreacted solids are removed by filtration. The liquid extract is sent to an atmospheric flash tank. The glucose liquor is sent to concentration in another MEE system, and then mixed with the sterilized juice obtained from sugarcane.

Opportunities of heat integration between bioethanol and ligbioethanol production processes considered in the simulation are shown in Table 1.

Evaluation of Energy Demand during Bioethanol Production from Sugarcane and Sugarcane Bagasse – Computer Based Scenario Approach

Unit Operation	Equipment	Integration
Sugarcane juice heating	Heat Exchanger	Hot juice from sterilization
Wine heating	Heat Exchanger	Vapor from MEE
Distillation column	Reboiler	Rectification column condenser;
		Extractive column condenser
Rectification column	Reboiler	Extractive solvent cooling + steam
Recovery column	Condenser	Wine heating
Pre hydrolysis	Heat Exchanger	Injection of vapor from glucose liquor
		flash
Delignification	Heat Exchanger	Condensing of organosolv solution by
		heating hydrolysis feed and vinasse for
		concentration
Hydrolysis	Heat Exchanger	Heating of hydrolysis feed by
		condensing vapor flash pre-hydrolysis
		of products
Vinasse Concentration	Evaporator	Heating of vinasse by condensation of
		MFF vapor

Table 1. Integration opportunities between bioethanol and ligbioethanol production processes.

5.Results

In the conventional bioethanol production, approximately 1000 m³ of anhydrous bioethanol are produced from 12000 tons of sugarcane each day. In the process with both bioethanol and ligbioethanol production processes, considering the use of 75 % of the bagasse generated in the hydrolysis process, 1150 m³ of anhydrous ethanol can be produced from the same amount of sugarcane and consequently the same planted area. Steam consumption in both types of anhydrous ethanol production processes are shown in Table 2.

Table 2. Steam consumption in bioethanol production process from sugarcane (1) and bioethanol production process from both sugarcane and sugarcane bagasse (2).

Equipment/Process	Steam pressure (bar)	Consumption in process 1 (kg/L anhydrous ethanol)	Consumption in process 2 (kg/L anhydrous ethanol)
Multiple Effect Evaporator	2.5	1.64	1.24
Sterilization	4	1.68	4.03
Extractive Column	22	0.30	0.27
Recovery Column	22ª	0.15	0.16
Vinasse concentration	1	3.65	
Hydrolysis Column	10		2.08
Hydrolysis – heating	22		0.67
Hydrolysis - MEE	4		0.27
Total		7.43	8.72

^a Superheated

Organosolv solution must be condensed prior to enter the delignification tank. This cooling may be made by concentrating vinasse, the byproduct of distillation. Vinasse is used in irrigation, so its concentration diminishes transportation costs. In the case of conventional bioethanol production, process steam is not available to concentrate vinasse, requiring live steam to be consumed (1 bar steam in a single stage) for the same rate (52 %) of concentration. Other options for vinasse concentration, such as the use of MEE, may be considered in the case of conventional bioethanol production to decrease energy consumption.

5

6.Conclusions

Simulations of bioethanol and ligbioethanol production processes were carried out using software UniSim Design. An increase of 15 % in bioethanol production is possible when 75 % of generated bagasse is used in hydrolysis process. The increase in steam consumption is equal to 17 %, considering consumption of steam per liter of anhydrous ethanol. Water used in hydrolysis process comes from MEE condensates, so there is no increase in water consumption for dilution, and water used in distillation column condenser may be reused in other parts of the process in a closed circuit.

Considering the increase of 15 % in bioethanol production using sugarcane bagasse, thus using the same planted area, with a small increase in energy consumption (17 %), the approach of using lignocellulosic materials, via acid hydrolysis, is quite sustainable and offers a technical and economic way to increase bioethanol production.

References

- R. Aguilar, J. A. Ramírez, G. Garrote, M. Vázquez, 2002. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. Journal of Food Engineering, 55,4, 309-318.
- Brasil., 2007. Balanço Nacional da Cana-de-Açúcar e Agroenergia. Available from <www.feagri.unicamp.br/energia/bal nac cana agroenergia 2007.pdf>.
- M.O.S. Dias, R. Maciel Filho, C.E.V. Rossell, 2007. Efficient Cooling of Fermentation Vats Part I. In: XXVI Congress of the International Society of Sugarcane Technologists, 2007, Durban. Proceedings of the ISSCT Congress.
- A.V. Ensinas, S.A. Nebra, M.A. Lozano, L.M. Serra, 2007. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. Energy Conversion and Management, 48, 11, 2978-2987.
- I.C. Macedo, M.R.L.V. Real, J.E.A.R. Silva, 2004. Balanço das emissões de gases de efeito estufa na produção e no uso de etanol no Brasil. Governo doEstado de São Paulo, 32p.
- P.E. Mantelatto, 2005. Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de canade-açúcar por resfriamento. Dissertation (Master in Chemical Engineering), Federal University of São Carlos.
- R.H. Perry and D.W. Green, 1999. Perry's Chemical Engineers' Handbook.
- RFA, 2007. Ethanol industry statistics. Available from <www.ethanolrfa.org/industry/statistics/>.
- E.C. Rivera, A.C. Costa, D.I.P. Atala, F. Maugeri, M.R. Wolf Maciel, R. Maciel Fiho, 2006. Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature. Process Biochemistry, 41, 1682-1687.
- F.A. Rodrigues, 2007. Avaliação da Tecnologia de Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana. Dissertation (Master in Chemical Engineering), State University of Campinas.
- C.E.V. Rossell, D. Lahr Filho, A.G.P. Hilst, M.R.L.V. Leal, 2005. Saccharification of sugarcane bagasse for ethanol production using the Organosolv process. International Sugar Journal, 107, 1275, 192-195.
- C.E.V. Rossell, 2007. Conversion of biomass to ethanol and cellulose hydrolysis. In: V International Workshop Brazil Japan.
- H. Shapouri, J.A. Duffield, M. Wang, 2002. The Energy Balance of Corn Ethanol: an Update. USDA. Available from <www.transportation.anl.gov/pdfs/AF/265.pdf>
- USDOE, 1996. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. Available from <www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf>.
- J. Zaldivar, J. Nielsen, L. Olsson, 2001. Fuel ethanol producion from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. Applied Microbiology and Biotechnology, 56, 17-34.

7.2 Avaliação do processo integrado

Nesta seção será apresentada a avaliação do impacto do consumo energético da etapa de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar no processo convencional de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

O processo integrado de produção de etanol (a partir da cana-de-açúcar e do bagaço de cana-de-açúcar) foi simulado como descrito na seção 4.2. O licor de glicose obtido após concentração em EME é misturado ao mosto feito a partir de caldo de cana-de-açúcar anteriormente à fermentação. Desta forma a concentração de eventuais inibidores da fermentação (furfural e HMF) no meio reacional torna-se da ordem de 0,05 % (massa).

O trabalho apresentado a seguir, intitulado *Bioethanol production from sugar*cane and sugarcane bagasse - investigation of plant performance and energy consumption foi aceito para publicação no evento *CHISA2008 - 18th International Congress of Chemical and Process Engineering*, realizado em agosto de 2008 em Praga, na República Tcheca, e apresenta alguns resultados relativos à integração da produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar ao processo convencional de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, envolvendo diferentes configurações de processo. Neste trabalho também foi considerada a utilização de 75 % do bagaço gerado nas moendas como matéria prima da hidrólise.

Bioethanol production from sugarcane and sugarcane bagasse – investigation of plant performance and energy consumption

<u>M.O.S. Dias</u>, R. Maciel Filho, M.R. Wolf Maciel, C.E.V. Rossell¹ State Univ. of Campinas, School of Chemical Engineering, P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas – SP, Brazil; ¹ State Univ. of Campinas, Interdisciplinary Center for Energy Planning, P.O. Box 6192, 13400-970, Campinas – SP, Brazil tel. +55-19-35213958, e-mail: diasmos@feq.unicamp.br;

Abstract

The increasing demand for bioethanol as a gasoline enhancer or substitute, or as raw material in different chemical feedstocks routes, motive the investigation and development of more efficient process configurations for the production of bioethanol, including processes using lignocellulosic materials as raw materials. Sugarcane bagasse is already available at plant site where conventional bioethanol from sugarcane juice is produced. Bioethanol from sugarcane bagasse may share part of the infrastructure used for conventional bioethanol production, such as fermentation and distillation units.

Bioethanol production processes from sugarcane juice and sugarcane bagasse were simulated using software UniSim Design. Different process configurations considering conventional and double effect distillation systems and the use of an organosolv process with dilute acid hydrolysis were studied. Simulations were evaluated in terms of bioethanol production, yield, losses and steam consumption in heat exchange equipments. It is shown that an increase of 25 % in bioethanol production is possible when using 75 % of sugarcane bagasse produced in the mills as raw material in the hydrolysis process.

Introduction

Brazil has been producing bioethanol from sugarcane on large scale since the 1970s (Goldemberg, 2007). There is a great potential for increase in sugarcane production in Brazil and in the forecasted international demand of the biofuel, in order to achieve substitution of gasoline or to enhance gasoline with bioethanol (Sánchez and Cardona, 2007). The increase in oil prices and the need to diminish greenhouse gases emissions motivate the investigation and development of more efficient process configurations for the production of bioethanol, including processes using lignocellulosic materials as raw materials.

Ethanol from lignocellulosic materials has been investigated during the past few years with great interest, but its production in industrial scale has not yet become viable. Bagasse, the by-product of the production of bioethanol from sugarcane, is a very promising raw material for bioethanol production. It is already available on the ethanol plant site, since it is produced in the mills where sugar is extracted from sugarcane, and better technologies of cogeneration and of recovery of straw from the fields allow for increasing surplus of bagasse at plant site. Besides, bioethanol from bagasse may share part of the infrastructure where conventional bioethanol from sugarcane is produced, such as fermentation and distillation units.

One of the many options for production of bioethanol from bagasse is the organosolv process with dilute acid. This process allows the removal of pentoses in a pre-hydrolysis step prior to hydrolysis, since there is no commercial technology for conversion of pentoses to ethanol, as well as the removal of lignin in a delignification step with an organosolv solvent. In this process the cellulose fraction of bagasse can be efficiently hydrolyzed using dilute sulphuric acid to produce glucose, which is supplied to conventional fermentation units to increase the amount of ethanol produced, using the same planted area. The pentoses obtained from bagasse hemicellulose fraction may be used to produce alternative chemicals, such as furfural and xylitol, and lignin may be burnt in boilers to produce steam and electric energy. When enzymes technology for hydrolysis of cellulose becomes viable, the organosolv process may be used as the pre-treatment process to produce a cellulose liquor of high quality and concentration.

In this work simulations of bioethanol production processes using sugarcane and sugarcane bagasse as raw materials were carried out using software UniSim.

The contributions presented in this work concern the integration between alternative and conventional bioethanol production processes, which is of great importance to improve the technical and economic viability of processes using lignocellulosic materials as raw materials for bioethanol production.

Materials and Methods

In order to investigate the impact of operational variables and energy consumption during bioethanol production processes, simulations were carried out using software UniSim. The conventional process using sugarcane as raw material was simulated, considering optimizations such as operation of multiple effect distillation columns, low temperature fermentation (28 °C), increased ethanol content of the wine produced in fermentation (13 °GL) and vinasse concentration. 75 % of bagasse produced in the mills where sucrose is extracted from sugarcane is considered as raw material for the hydrolysis process, allowing an increase of around 15 % in bioethanol production.

Sugarcane is composed mainly by water, sugars (sucrose and reducing sugars), fibers and impurities. Sugarcane bagasse is composed by cellulose, in the approximate proportion of 30 to 40 % (w), hemicellulose, from 25 to 35 % (w) and lignin (Sun et al., 2004). Composition of sugarcane received in the factory considered in this work is shown in Table 1.

Component	Content (% w)
Sucrose	13,30
Cellulose	4,77
Hemicellulose	4,53
Lignin	2,62
Reducing sugars	0,62
Minerals	0,20
Impurities	1,79
Water	71,57
Sand	0,60

Table 1: Composition of sugarcane received in the factory.

Hypothetic components were created for: bagasse components (cellulose, hemicellulose and lignin); sand, with properties considered equal to those of SiO2; impurities, represented by potassium salts and aconitic acid, since those constitute the majorities of the impurities present in sugarcane (Mantelatto, 2005); input materials such as phosphoric acid and lime; calcium-phosphate, the main salt formed during liming operation, of great importance in removal of impurities during settlement; minerals, represented by K2O; yeast, with composition $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$; pentose and HMF, products of bagasse hydrolysis. Properties for bagasse components and pentose were obtained in (Wooley and Putsche, 1996); molecular weight of yeast is calculated directly, and density considered equal to that of water; all other components have their properties available in (Perry and Green, 1999). All reducing sugars are considered dextrose; all other components (water, sucrose, ethanol, carbon dioxide,

glycerol, succinic acid, acetic acid, isoamyl alcohol, sulphuric acid, monoethyleneglycol) are part of UniSim database.

NRTL was chosen for calculating activity coefficient of the liquid phase, and the equation of state SRK for the vapor model. It was verified that the NRTL model was the one that calculated elevation of the boiling point of sugar solutions with larger accuracy, when compared to UNIQUAC or EOS (equation of state) Peng-Robinson. For the extractive distillation process, the model UNIQUAC and the model SRK were used.

The base case consists of an autonomous distillery, that is, a plant that does not produce sugar, with a daily production of 1000 m³ anhydrous bioethanol from sugarcane juice. An input of sugarcane of about 500 ton/h is considered, what gives rise to a productivity of 85 liters of anhydrous bioethanol per ton of sugarcane in the conventional bioethanol production process. Other situations considering some improvements and use of sugarcane bagasse as raw material for bioethanol production in the hydrolysis process were considered, in order to evaluate plant performance and energy consumption of different bioethanol production process configurations.

Conventional bioethanol production process

In conventional bioethanol production, sugarcane is used as raw material. The main steps in anhydrous bioethanol production process are: reception and cleaning of sugarcane, extraction of sugars, juice treatment (removal of sand, fiber and impurities), concentration, sterilization, fermentation, distillation and dehydration. A mass balance of the process was made prior to the simulation, based on data from a large scale plant, Usina da Pedra, a sugar and ethanol factory located in the town of Serrana, São Paulo state, Brazil, and from the literature.

Extraction, Juice Treatment, Concentration and Sterilization

Sugarcane is first cleaned in a dry cleaning system, which removes 70 % of dirt, before entering the mills, in which sugarcane juice and bagasse are obtained. Mills efficiency is considered equal to 96 %. During extraction of sugars in the mills imbibition water, which comes from the multiple effect evaporators (MEE) condensates, must be used to enhance sugar extraction. Sugarcane bagasse is burnt in boilers to generate steam and electricity; it may also be used as raw material for bioethanol production in the hydrolysis process.

In order to be efficiently used as a carbon source for bioethanol production, sugarcane juice must be treated so as to obtain the best conditions for fermentation, such as adequate pH, sugar and impurities concentrations, bacteria contamination, temperature, etc, in a series of physical and chemical treatments.

Sugarcane juice passes through screens and hydrocyclones that remove dirt, sand and fibers; receives phosphoric acid, in order to increase its phosphates content; then, it is heated from 30 to 70 $^{\circ}$ C prior to addition of lime. In the flow chart displayed in Figure 1 the operations cleaning of sugarcane, mills, screens and hydrocyclones, addition of phosphoric acid and lime are represented.



Figure 1: Cleaning of sugarcane, mills, screens and hydrocyclones, addition of phosphoric acid and lime.

The limed juice is heated from about 70 to 105 $^{\circ}$ C before the flash tank, where air bubbles are removed from the juice. The degasified juice receives a flocculant polymer (not represented in simulation) and is decanted, aiming removal of insoluble impurities, including calcium phosphates formed during the liming step, which by settlement carry many other impurities present in the juice. The mud obtained in the decanters is filtered and the liquid phase returns to the process just after the liming step. In the flow chart displayed in Figure 2 these operations are represented.



Figure 2: Limed juice heating, flash, decanter and mud filter.

The clarified juice obtained in the decanters must be concentrated to achieve adequate sugars concentration, what is done on MEE. The process simulator used does not have the operation on its database that represents the MEE; thus, a system made up of separator, valve and heat exchanger was used to represent this operation, as shown in Figure 3. Only part of the clarified juice must be concentrated. Simulations were carried out considering sucrose content in the concentrated juice equal to 65 % (w). In the first stage of the MEE steam must be used to heat the juice. A vapor bleed is done on the first effect to provide heat that may be used on other operations. The final juice, represented by stream Juice- in Figure 4, is made up by clarified and concentrated juice, and contains about 22 % sucrose (w).



Figure 3: First stages of multiple effect evaporators (MEE) for juice concentration.



Figure 4: Last stages of MEE for juice concentration.

In order to promote sterilization of juice prior to fermentation, it is heated up to 130 °C and cooled down to fermentation temperature (28 °C), constituting the sterilized juice, which is fed to the fermentation reactor, as shown in Figure 5.



Figure 5: Sterilization of sugarcane juice.

Fermentation

The sterilized juice is added to the fermentor along with the yeast media, which is made up by a yeast suspension containing about 28 % yeast (vol. basis) and comprises 25 % of the reactor volume. Fermentation was carried out at 28 °C, and ethanol content of the wine can reach 13 °GL (approximately 10.5 % ethanol mass basis). In order to achieve this higher ethanol content, batch fermentation must be conducted for a longer time (about 15 hours) and alternative cooling methods, such as a steam jet system or an absorption machine, are necessary to provide water at temperatures low enough to maintain reactor cooled. Calculation for fermentation kinetics was based on parameters estimated by Rivera et al. (2006) and solved with 4th order Runge-Kutta method (Dias et al., 2007). Conversion of fermentation by-products such as glycerol, succinic and acetic acids and isoamyl-alcohol was calculated from data obtained at the literature, and is shown in Table 2. Glucose formation is based on a 100 % conversion of sucrose.

 Table 2: Product formation based on glucose consumption in the fermentor.

Product	Conversion (%)
Ethanol	90,48
Glycerol	2,67
Succinic acid	0,29
Acetic acid	1,19
Isoamyl alcohol	3,1.10-4
Yeast	1,37

The wine obtained in the fermentor is centrifuged for recovery of yeast cells. The yeast milk obtained in the second centrifuge contains about 70 % (v) yeast, so water is added to this milk in order to produce a mixture containing 28 % (v) yeast, which is fed to the fermentation reactor. Sulfuric acid is added to the yeast medium in order to avoid bacteria contamination.

Gases released during fermentation are collected and washed to recover ethanol in an absorption column. The alcoholic solution obtained is mixed with the centrifuged wine and fed to the distillation columns. The flow chart for the entire fermentation process, including yeast treatment and recovery of ethanol from fermentation gases, is shown in Figure 6.



Figure 6: Fermentation of juice, yeast recovery and treatment and absorption column.

Distillation and Dehydration

In the base case a conventional distillation process was considered. This configuration consists of a distillation column comprised by columns A, A1 and D, and a rectification column comprised by columns B and B1. Since columns B and B1 have the same diameter and type of plates, they were considered as only one column in the simulation.

Wine is pre-heated in column B condenser, thus exchanging heat with hydrated ethanol (HE) obtained at the top of this column. The heated wine is then fed to column A1, which is located above column A and below column D, as shown in Figure 7. Pressure on distillation columns range from 133.8 to 152.5 kPa, and on rectification column from 116 to 135.7 kPa.

In the distillation columns phlegm streams containing from 40 to 50 % (w) ethanol are obtained, as well as vinasse and 2^{nd} grade ethanol. In the rectification column hydrated ethanol and residues like phlegmasse and fusel oil are obtained.

Hydrated ethanol in vapor phase is dehydrated to produce anhydrous ethanol (AE) in an extractive distillation process with MEG, which uses an extractive column at atmospheric pressure (101.325 kPa) and a recovery column at 20 kPa to avoid high temperature and solvent decomposition. The solvent is cooled before fed to the extractive distillation.

Since the bottom temperatures of both extractive and recovery columns are relatively high (136 and 150 °C, respectively), both reboilers need to operate with high pressure (6 bar) steam. Configuration of extractive distillation process with MEG is shown in Figure 8.



Figure 7: Distillation columns.

In other simulations a double effect distillation system was considered. Wine is preheated using steam from the last stage of MEE up to 48 °C. The distillation columns operate at vacuum pressures (19 - 25 kPa), while the rectification column operates at atmospheric pressures (101.325 - 135.7 kPa). This way, the temperature on bottom of column A reaches about 65 °C, while temperature on top of column B reaches 78 °C, thus being possible to integrated column B condenser to column A reboiler. In this way, both rectification and extractive column condensers can work as the distillation column reboiler, what provides a reduction in steam consumption, even though the hydrated ethanol vapor cannot provide all the heat necessary to the reboiler.

Hydrated ethanol in vapor phase is dehydrated in an extractive distillation process with MEG, which uses an extractive column at atmospheric pressure (101.325 kPa) and a recovery column at 20 kPa to avoid high temperature and solvent decomposition. The solvent is cooled

before fed to the extractive distillation by exchanging heat with the bottom of the rectification column. Temperature on top of extractive column reaches 78 °C, thus it is possible to use anhydrous bioethanol vapors to provide the remaining heat necessary to an adequate operation of column A. This integration in the double effect distillation is shown in Figure 9.



Figure 8: Extractive distillation process with monoethyleneglycol (MEG) for anhydrous bioethanol production.

Bioethanol production process from sugarcane bagasse

Sugarcane bagasse is one of the main by-products generated in conventional bioethanol production. Nowadays bagasse produced is burnt in boilers for production of steam and electric energy. Usually, sugar and ethanol factories are equipped with boilers for production of 22 bar (300 °C) steam, thus being self sufficient in electric and thermal energy. This condition gives place to a generation of a bagasse surplus equal to approximately 7 %. Increase of surplus bagasse is possible when higher-pressure boilers are used, ethanol production process is optimized and sugarcane straw is efficiently recovered from the field.

Cardona Alzate and Sánchez Toro (2006) reported that the conversion of sugarcane bagasse into ethanol is more economically favorable than production of electric energy from bagasse by its burning in boilers. Without considering the use of lignin as fuel, bioethanol from bagasse would correspond to US\$ 5.80/ton sugarcane (based on US\$ 0.23/L), while from the same amount of sugarcane the electric energy produced is equivalent to US\$ 4.64.

A possible way to obtain bioethanol from lignocellulosic materials is through organosolv process with dilute acid (based on acid hydrolysis), which is being tested under semiindustrial scale in Brazil producing 5000 L/day of ethanol (Rossell et al., 2005). An optimized version of this process was simulated. It consists of three main steps: pre-hydrolysis of hemicellulose fraction, delignification and cellulose hydrolysis. This configuration allows the removal of pentoses prior to the extreme conditions of cellulose hydrolysis, what diminishes pentose decomposition and consequent production of fermentation inhibitors such as furfural, leaving cellulose and lignin fractions unaltered (Aguilar et al., 2002). Since hydrolysis reaction uses H_2SO_4 as catalyst, this configuration would also allow the production of lignin without traces of sulfates, so lignin recovered could be burnt in conventional boilers with no corrosion risks.



Figure 9: Double effect distillation - integration of column A reboiler to column B and extractive column condensers.

An amount equivalent to 75 % of bagasse generated in conventional bioethanol production is used in the hydrolysis process. Estimates consider that this fraction of bagasse will be available for bioethanol production from sugarcane bagasse in 2015 (Rossell, 2007), when sugarcane burnt is abolished and sugarcane straw is efficiently recovered from the field.

Pre-hydrolysis of bagasse

In order to remove hemicellulose and efficiently allow its use as a raw material, since there is no commercial technology for pentose fermentation to produce ethanol, a prehydrolysis process using dilute acid hydrolysis is considered. Kinetic data for the prehydrolysis reactions (conversion to pentose, decomposition to furfural and acetic acid and formation of glucose) are available in Aguilar et al. (2002). Calculation was made in order to obtain the conversion for the optimum conditions observed in laboratory: 122 °C, 2 % (w) H_2SO_4 and residence time in reactor of 24.1 minutes. For these conditions a conversion of hemicellulose to pentose of 81.4 % can be obtained, with decomposition to furfural and acetic acid equivalent to 1.8 and 0.4 %, respectively, and glucose formation from the hemicellulosic fraction 1.7 %. Bagasse is heated by injection of steam prior to entering the reactor. A flash is used in the pre-hydrolysis reactor in order to maintain reaction temperature at 122 °C. The flash liquid phase, containing about 40 % water, is washed and filtered, where a liquor containing about 8 % pentose (w) and a solid phase containing lignin and cellulose are obtained. Wash water flow (volume) is twice that of pre-hydrolysis products flow. The flow chart for the pre-hydrolysis process simulated is shown in Figure 10.



Figure 10: Pre-hydrolysis (hydrolysis of hemicellulose) of sugarcane bagasse.

The pentose liquor obtained can be used in various chemical feedstock routes for production of different chemicals, such as furfural or xylitol.

Delignification

Delignification of pre-hydrolyzed sugarcane bagasse is made using an organosolv solvent. In this process the mixture of lignin and cellulose (50 % water, mass basis) obtained in the pentose filter is mixed with organosolv solution in a rate of about 5 m^3 of solution (55 % ethanol, mass) per ton of pre-hydrolyzed bagasse. The mixture is then pressurized up to 19 bar, in order to maintain mixture in condensed phase, and heated (180 °C). In this process lignin is dissolved, while no significant chemical reactions occur.

In order to recover organosolv solvent, the product of delignification is depressurized down to 5 bar, when an ethanol-rich vapor phase is recovered. The condensed phase is filtered; the liquid phase containing dissolved lignin in organosolv solution is recovered and fed to the distillation column, along with the other streams containing organosolv solution. The solid phase containing cellulose is washed and filtered again, in order to enhance solvent recovery. Flow chart for the delignification process is shown in Figure 11.



Figure 11: Delignification of pre-hydrolyzed bagasse and separation of dissolved lignin.

Cellulose Hydrolysis

The cellulose obtained in the delignification step is diluted in water so as to obtain 10 % (w) solids concentration in the mixture. Sulfuric acid is added to the mixture until a concentration of 0.07 % (w) of H₂SO₄ is obtained. The mixture is pressurized (about 36 bar), heated (205 °C) and fed to the hydrolysis reactor. Under these conditions a conversion of chemical grade cellulose equal to 80.6 % was observed in laboratory (Xiang *et al.*, 2003), so this value was considered as basis for the simulation. A decomposition of glucose of 2 % was considered, as well as hydrolysis of the unreacted hemicellulose remaining in the mixture (conversion of 99 %) and decomposition of pentose to furfural (80 %). The product of

reaction (extract) is cooled by heat exchange with organosolv solution that is fed to the distillation column, which operates at high pressure (5 bar). The extract is filtered for removal of unreacted solids and a liquor containing about 9 % glucose is obtained. In Figure 12 the flow chart for cellulose hydrolysis and organosolv solvent recovery is shown.



Figure 12: Cellulose hydrolysis and organosolv solvent recovery.

The glucose liquor is flashed and concentrated in a MEE system. The concentrated glucose liquor is mixed with sterilized sugarcane juice and fermented for ethanol production.

A block scheme of the integrated process (bioethanol production from sugarcane juice and bagasse) is shown in Figure 13.

Evaluation of different process configurations

In order to investigate plant performance and energy consumption of bioethanol production processes different process configurations were studied, as shown in Table 3. Case 1 is the base case; in case 2 a double effect distillation system in an autonomous distillery is simulated; in case 3, hydrolysis of sugarcane bagasse is added to the process configuration of case 1; in case 4, hydrolysis of sugarcane bagasse is added to the process configuration of case 2; case 5 deals with the thermal integration of case 2; in case 6 thermal integration of process 4 was considered.



Figure 13: Block scheme of bioethanol production process from sugarcane juice and bagasse.

	Table 5:	Frocess com	ingulation of stud	neu cases.	
Case	Bioethanol production	Hydrolysis	Conventional	Double effect	Thermal
	from juice	of bagasse	distillation	distillation	integration
1	Х		Х		
2	Х			Х	
3	Х	Х	Х		
4	Х	Х		Х	
5	Х			Х	Х
6	Х	Х		Х	Х

Table 3: Process configuration of studied cases

Since the data available in the literature about sugarcane bagasse dilute-acid hydrolysis is relatively scarce, some assumptions were made regarding the simulation of the hydrolysis process, such as: production of bioethanol in the fermentor reactor is not affected by presence of inhibitors formed during hydrolysis, such as furfural and HMF, since their concentration in the fermentation media is relatively low (less than 0,05 % mass basis), and consequently the conversion of glucose to ethanol in the fermentor is the same as in the conventional process; the conversion of cellulose in the hydrolysis reactor was considered equal to that observed in laboratory using chemical grade α -cellulose (Xiang et al., 2003), thus the value obtained for bioethanol production in the integrated process should be considered as basis for the maximum possible production.

In Table 4 some process parameters such as anhydrous bioethanol (AE) production, yield and losses, energy and steam consumption in heat exchangers, reboilers and MEE, and vinasse production are shown. Increase in steam consumption and anhydrous ethanol production due to hydrolysis is calculated comparing those of similar process configurations (e.g., cases 3 and 1, cases 4 and 2, cases 6 and 5).

Table 4: Process parameters of studied cases.							
Description	Case						
Parameter	1	2	3	4	5	6	
AE production (m ³ /day)	974	966	1210	1209	966	1212	
AE yield (L AE/ton sugarcane)	82	82	102	102	82	102	
Ethanol losses (kg/h)	115	275	139	339	275	339	
Energy consumption in heat exchangers (MJ/m ³ AE)	4413	4521	8314	8494	2625	3889	
Energy consumption in column reboilers (MJ/ m ³ AE)	5355	1697	8491	4254	1694	4347	
Energy consumption in MEE (MJ/ m ³ AE)	3637	3352	4592	4630	3345	2667	
Vinasse production (m ³ vinasse/m ³ AE)	7.5	7.5	6.6	6.5	7.6	6.5	
Steam consumption (kg steam/L AE)	6.16	4.41	10.44	8.62	3.55	5.51	
Increase in AE production due to hydrolysis (%)	-	-	25	25	-	25	
Increase in steam consumption due to hydrolysis (%)	-	-	69.3	95.4	-	55.3	

Ethanol losses are greater in the cases where a double effect distillation system was considered. While in the cases where a conventional distillation system was simulated most of ethanol losses (around 50 %) occur in vinasse, in the double effect distillation system the stream **Gases**, produced in the top of column D, is responsible for more than 80 % of ethanol

losses in the whole bioethanol production process. This is due to the low temperatures (26 °C) presented in the top of column D. Lower temperatures would allow for lower ethanol losses in the that stream, but those are limited by the cold utility available in the factory.

Values provided for steam consumption in Table 4 are detailed in Table 5, accordingly to heat transfer equipments used in bioethanol production for each studied case.

Heat integration considered in case 5 consists of heat exchange between the hot juice stream from sterilization, which has a temperature equal to 130 °C, and raw juice prior to addition of lime, which is heated from 30 to 70 °C. Thus 1st juice heating is done entirely by partially cooling the hot juice from sterilization.

In case 6 hot juice from sterilization was used to provide the heat necessary in the 1st juice heating as well. Besides that, the hot solvent stream obtained in the distillation column for recovery of organosolv solvent is used to provide heat to other parts of the process. This stream consists of a saturated steam (5 bar, 130 °C) comprised mainly by ethanol (70 % w) and water. Firstly, this solvent stream is used to supply part of the heat necessary to the cellulose suspension that is fed to the hydrolysis reactor. Part of the condensed fraction of solvent is recycled to the recovery column. The remaining vapor fraction is used to supply part of the heat necessary to heat the organosolv mixture, column B reboiler, 2^{nd} juice heating and MEE where hexoses liquor from hydrolysis is concentrated. This way a reduction in steam consumption in delignification and hydrolysis heating is achieved, as well as elimination of steam consumption in the 2^{nd} juice heating, column B reboiler and MEE for hexoses liquor concentration, as shown in Table 5.

Sat. steam Case – steam consumption (kg o					of steam	/L AE)	
Operation	pressure (bar)	1	2	3	4	5	6
1 st juice heating	2.5	0.85	0.86	0.69	0.69	0.0	0.0
2 nd juice heating	2.5	0.80	0.82	0.65	0.66	0.82	0.0
MEE – juice concentration	2.5	1.66	1.53	1.22	1.22	1.53	1.22
Sterilization	6	0.38	0.39	0.31	0.31	0.39	0.31
Column A reboiler	2.5	1.55	0.0	1.67	0.0	0.0	0.0
Column B reboiler	2.5	0.25	0.17	0.31	0.16	0.18	0.0
Extractive column reboiler	6	0.61	0.55	0.60	0.54	0.55	0.54
Recovery column reboiler	6	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08
Pre-hydrolysis	2.5	-	-	0.23	0.23	-	0.23
Delignification heating	21	-	-	1.56	1.68	-	1.11
Hydrolysis heating	21	-	-	0.90	0.86	-	0.57
Organosolv solvent recovery column reboiler	6	-	-	1.30	1.28	-	1.45
MEE – hexoses liquor concentration	2.5	-	-	0.88	0.91	-	0.0
Total	-	6.16	4.41	10.44	8.62	3.55	5.51

Table 5: Steam	consumption]	by heat	t transfer e	auipment	in e	each of	the studied	cases.
I ubic ci bicum	consumption	o nea	c ci anorer e	quipinent		acii oi	the stuated	cubeb

Conclusions

The simulations carried out in this work show that it is possible to increase anhydrous bioethanol production by 25 % (maximum), by integrating an organosolv process with dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse to conventional bioethanol production from sugarcane juice. Since the chosen hydrolysis process is comprised by various heating steps (in delignification, hydrolysis and solvent recovery) at relatively high temperatures, an increase in steam consumption in necessary. Comparing conventional and integrated bioethanol production processes with double effect distillation system and thermal integration, an increase in steam consumption (kg of steam per liter of anhydrous ethanol) of 55 % is obtained.

The increase in bioethanol production using the same cultivated area, the transformation of bagasse on more valuable goods, sugarcane bagasse availability at plant site and the fact that bioethanol production from bagasse may share part of the infrastructure where conventional bioethanol is produced, certainly motivate the use of bagasse as raw material for bioethanol production, even though there is an increase in energy consumption. Pentoses obtained in hydrolysis may be used as chemical feedstocks for the production of different renewable materials, since there is no viable technology for pentose fermentation into ethanol, and lignin may be burnt in boilers to compensate part of the increase in steam consumption.

The simulation of the integration of bioethanol production process from sugarcane bagasse performed in this work can contribute to the design of new pilot plants and consequently to improve the development of hydrolysis technology.

Acknowledgments

The authors acknowledge FAPESP for financial support.

References

Aguilar, R., Ramírez, J.A., Garrote, G., Vázquez, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse, *Journal of Food Engineering*, 55:309-318, 2002.

Cardona Alzate, C.A., Sánchez Toro, O.J. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass, *Energy*, 31:2447-2459, 2006.

Dias, M.O.S., Maciel Filho, R., Rossell, C.E.V. Efficient Cooling of Fermentation Vats in Ethanol Production - Part 1, *Sugar Journal*, 70:11 – 17, 2007.

Goldemberg, J. Ethanol for a Sustainable Energy Future. Science, 315:808-810, 2007.

Mantelatto, P.E. *Study of crystallization process of impure sucrose solutions from sugarcane by cooling* (in Portuguese), Dissertation (Master in Chemical Engineering), Federal University of São Carlos, 2005.

Perry, R.H. and Green, D.W. *Perry's Chemical Engineering Handbook*, McGraw-Hill, 7th edition, New York, 1999.

Rivera, E.C. et al. Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature, *Process Biochemistry*, 41:1682-1687, 2006.

Rossell, C.E.V. *Conversion of biomass to ethanol and cellulose hydrolysis*, In: V International Workshop Brazil-Japan on Biofuels, Environment and New Biomass Products. Available on www.cori.unicamp.br/centenario2008/PALESTRAS-WBRJP/VSBrossell.ppt. 2007.

Rossell, C.E.V. et al. Saccharification of sugarcane bagasse for ethanol production using the Organosolv process, *International Sugar Journal*, 107:192-195, 2005.

Sánchez, Ó.J., Cardona, C.A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2007.11.013, 2007.

Sun, J.X. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 84:331-339, 2004.

Wooley, R.J., Putsche, V. *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components*, 1996. Available from <www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf>.

Xiang, Q., Kim, J.S., Lee, Y.Y. A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis of cellulose, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105-108:337-352, 2003.

Capítulo 8

Resfriamento da Fermentação

O resfriamento das dornas de fermentação constitui uma etapa crítica do processo de produção de etanol, já que a reação de formação de etanol é exotérmica. Além disso, a temperatura na qual a fermentação é conduzida afeta o comportamento do microrganismo, já que a elevadas temperaturas ocorre inibição do crescimento microbiano e aumento da inibição da levedura pelo produto, o próprio etanol. Neste capítulo são apresentados cálculos que visam demonstrar os impactos positivos da condução da fermentação alcoólica a temperaturas inferiores àquelas praticadas atualmente na indústria brasileira.

A condução da fermentação alcoólica a baixas temperaturas (15 a 20 °C) favorece o rendimento alcoólico. O tempo de fermentação, no entanto, seria muito grande a temperaturas muito baixas, inviabilizando o processo em escala industrial. Entre 25 e 30 °C a taxa de fermentação é maior, e acima dos 35 °C a viabilidade celular decresce [70].

Temperaturas elevadas afetam o comportamento da levedura e diminuem o teor alcoólico do vinho, o que aumenta o consumo de energia durante a etapa de destilação e a razão volume de vinhaça/volume de álcool produzido.

Como citado na seção 2.1.4, o aumento no grau alcoólico do vinho, conseqüência da diminuição da temperatura de fermentação, possibilita a redução de volume de equipamento instalado e do consumo de potência nas centrífugas, já que a quantidade de água no vinho é menor. Além disso, menores temperaturas possibilitam melhores condições de fermentação, com menor inibição da levedura por etanol e menor contaminação bacteriana.

O vinho produzido em condições de temperatura mais baixa de fermentação, com teor alcoólico mais elevado em comparação ao vinho produzido sob temperaturas mais elevadas, propicia maiores rendimentos nas etapas de fermentação e destilação. Durante a fermentação, o consumo de substrato (açúcar) pela levedura é limitado e é muito difícil de se obter, na prática, concentrações de açúcar no vinho inferiores a 0,02 %. Para uma mesma produção de etanol, tem-se que o volume de vinho com teor alcoólico mais elevado (indicado pelo subscrito 1) é inferior ao volume de vinho com menor teor alcoólico (indicado pelo subscrito 2). As perdas de açúcares em cada caso podem ser expressas como o produto da concentração final de açúcares (S_v) pela massa de vinho produzido (m). Como a concentração final de açúcar é a mesma para os dois casos, tem-se que:

$$S_v \times m_1 < S_v \times m_2 \tag{8.1}$$

Tomando-se como exemplo a produção diária de 1000 m³ de álcool anidro e a produção de vinho com concentração de açúcares final de 0,02 % em massa, é possível comparar as perdas de açúcares para produção de vinho de diferentes graus alcoólicos, como mostrado na Figura 8.1.



Figura 8.1: Variação das perdas de açúcar no vinho em função de seu teor alcoólico considerando-se produção de 1000 m³/dia de AEAC.

Quanto maior a quantidade de açúcares não fermentada, maior será a quantidade de etanol "perdida", isto é, maior será a quantidade de etanol que deixará de ser produzida. Este é uma das vantagens de se produzir vinhos com elevados teores alcoólicos.

Situação semelhante ocorre no caso da destilação. Na coluna de destilação é obtido o vinhoto como produto de fundo, e a concentração de etanol no vinhoto também possui um limite, e não é inferior a 0,03 °GL. Como o volume de vinhoto produzido é inversamente proporcional ao teor alcoólico do vinho, as perdas de etanol também são menores no caso do vinho de maior teor alcoólico.

Na Figura 8.2 é representado um esquema simplificado da coluna de destilação.



Figura 8.2: Esquema simplificado da coluna de destilação.

O balanço de massa global do processo é dado por:

$$m_v = m_{AEHC} + m_{vinhoto} \tag{8.2}$$

Em que m_i é a vazão mássica da corrente i, v indica vinho e AEHC indica álcool etílico hidratado carburante.

O balanço de massa para o componente etanol é dado por:

$$P_v \times m_v = P_{AEHC} \times m_{AEHC} + P_{vinhoto} \times m_{vinhoto} \tag{8.3}$$

Em que P_i é a concentração do produto (etanol) na corrente *i*.

A vazão mássica de vinhoto é calculada então por:

$$P_v \times m_v = P_{AEHC}(m_v - m_{vinhoto}) + P_{vinhoto} \times m_{vinhoto}$$
(8.4)

Ou seja:

9.5

9

8,5

8

7,5

7

489827

520197

554148

592353

635666

685185

545439

575809

609760

647965

691278

740797

$$m_{vinhoto} = \frac{m_v (P_v - P_{AEHC})}{(P_{vinhoto} - P_{AEHC})}$$
(8.5)

Considerando-se a produção de AEAC de 1000 m³/dia e fixando-se os seguintes parâmetros: 99,3 % em massa de etanol no AEAC, 93 % em massa de etanol no AEHC, e teor alcoólico da vinhaça em 0,02 % em massa, é possível calcular as perdas diárias de etanol no vinhoto para diferentes teores alcoólicos do vinho. Na Tabela 8.1 podem ser verificadas a vazão de vinhoto, vazão de vinho necessária, perdas diárias de etanol e perdas de etanol no vinhoto em relação ao etanol no vinho, em função do teor alcoólico do vinho para a produção de AEAC definida.

Teor alcoólico Vazão de Vazão de Perdas de Perdas por Razão do vinho vinhoto vinho vinhoto/ etanol etanol $\left(\frac{kgvinhoto}{kgAEHC} \right)$ (% massa)(kg/h)(kg/h)álcool (kg/dia) produzido (%) 14 314257 369869 0,121 5,65150813,5327976 383588 5,9015740,12713342752 398364 6,1616450,13212,5358712 414324 6,4517220.13912376004 4316166,76 18050,14511,5394803 7,100,152450415 1895199411 415314 470926 7,47 0,16010,5437781 7,87 0,169493393 210110462500 518112 8,32 22200,179

Tabela 8.1:	Vazão de vinhoto, de vinho, razão vinhoto/álcool, perdas diária e per-
	centual de álcool no vinhoto, para diferentes valores de teor alcoólico
	do vinho, para produção de 1000 m ³ /dia AEAC.

Na Figura 8.3 está mostrada a variação das perdas de etanol na vinhaça em

8.81

9,35

9,96

10,65

11,43

12.32

2351

2497

2660

2843

3051

3289

0.189

0,201

0,214

0,229

0,245

0.264
função do teor alcoólico do vinho, fixando-se a produção de AEAC (99,3 % em massa de etanol) em 1000 m³/dia e o teor alcoólico da vinhaça em 0,02 % em massa.



Figura 8.3: Variação das perdas diárias de etanol na vinhaça em função do teor alcoólico do vinho, considerando-se produção de $1000 \text{ m}^3/\text{dia}$ de AEAC.

É possível afirmar então que as perdas de etanol na vinhaça aumentam para menores teores alcoólicos de vinho na alimentação da coluna de destilação. Além disso, quanto menor o teor alcoólico, maior é a razão massa de vinhoto/massa de AEHC produzido, o que implica em maior consumo energético na coluna de destilação e maiores custos de transporte na etapa de fertirrigação.

Por estes motivos, é possível concluir também que a condução da fermentação a temperaturas mais baixas do que as utilizadas atualmente, com conseqüente aumento do teor alcoólico do vinho, traz vantagens ao processo de produção de etanol em termos de: aumento de rendimento de fermentação e de destilação; diminuição dos custos de tratamento e de transporte de vinhaça; diminuição do consumo de energia na fermentação e na destilação. Apesar do aumento no custo decorrente da aquisição de novos equipamentos de resfriamento, já que os equipamentos utilizados atualmente não permitem obter água de resfriamento nas baixas temperaturas necessárias para condução da fermentação a temperaturas inferiores àquelas praticadas na indústria, as vantagens que podem ser obtidas apresentam um potencial que merece maiores investigações.

8.1 Equipamentos de resfriamento auxiliares

Em agosto de 2007 foi feita a apresentação do trabalho com o título de *Efficient cooling of fermentation vats in ethanol production - Part 1* no XXVI Congress - International Society of Sugar Cane Technologists, realizado em Durban, África do Sul. Neste trabalho foram apresentadas diferentes opções de equipamentos de resfriamento para condução da fermentação alcoólica a baixas temperaturas (28 °C), como o uso de tanques de acúmulo associados a torre de resfriamento eficientes, ejetores a vapor e absorção com brometo de lítio. Uma cópia deste trabalho, também publicado na revista Sugar Journal, v. 70, p. 11 - 17, de dezembro de 2007, é apresentada a seguir. Maiores considerações em relação aos equipamentos deverão ser feitas para auxiliar a escolha do equipamento mais adequado para o processo de produção de etanol.

CO29 EFFICIENT COOLING OF FERMENTATION VATS IN ETHANOL PRODUCTION – PART 1

By

M.O.S. DIAS ^a, R. MACIEL FILHO ^a, C.E.V. ROSSELL ^b

 ^a Laboratory of Optimization, Design and Advanced Control, School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Brazil
 ^b Interdisciplinary Center for Energy Planning, State University of Campinas, Brazil diasmos@feq.unicamp.br

KEYWORDS: Bio-ethanol, fermentation cooling, energy consumption

Abstract

Fermentation done at 34°C (sometimes at higher temperatures), limits the ethanol content of the final wine, increases energy consumption during the distillation step, increases stillage volume, promotes infection, flocculation and yeast inhibition, so the advantages of operating fermentation at temperatures of 28°C (at least 32°C) are evident.

A review on factors such as: wet and dry bulb temperature daily and monthly profiles, design of cooling towers and heat exchangers, the use of more efficient cooling tower internals, steam jet water cooling production system, and the use of cooled water accumulators were done. Kinetics of heat evolution during ethanol production was analysed, and a model considering these factors was developed.

This model helps to design the cooling system in order to attain the desired fermentation temperature, larger ethanol content on final wine and less stillage volume per volume of ethanol produced.

Three options are explored in this work, considering the use of a cooling tower to provide cooled water during the coolest hours of the day and the use of secondary equipment to provide cooled water during the warmest hours of the day. The equipment considered were a water accumulator, a steam jet ejector and an absorption machine.

In the case of a water accumulator, the cooling tower size would be greater, but for both steam jet and absorption machine, there would be an increase in consumption of utilities.

All options would cause an increase in initial cost, and an economic analysis is to be made on part 2 of this work in order to help in making a final decision.

Introduction

Fuel ethanol is produced in Brazil in two different forms: hydrated and anhydrous ethanol. This work is part of a project for the production of one million litres of anhydrous ethanol per day in an autonomous distillery.

The fermentation temperature represents a critical step in ethanol production, since higher temperatures affect yeast behaviour, diminishing the ethanol content of the final wine, which increases consumption of energy during distillation and the volume of vinasse per volume of ethanol produced.

In tropical areas such as those in Brazil, the environmental temperatures are high, which increases the fermentation temperature compared to countries with temperate weather. Water from rivers used to be the first option for the cooling of fermentation vats. More recently, the use of water from rivers or ponds has been increasingly restricted due to environmental concerns, so other options must be considered for achieving lower temperatures during fermentation. The usual fermentation temperature in distilleries today is around 34°C, which can be achieved using common cooling towers. Conducting fermentation at lower temperatures, between 28 and 32°C, demands the use of more efficient cooling equipment.

In this work, the use of more efficient internals of cooling towers, a steam jet water cooling production system and cooled water accumulators were compared. In order to do this, the equipments were designed or analysed according to dry and wet bulb temperatures collected and kinetics and quantification of release of energy during ethanol production.

Materials and methods

Heat release during alcoholic fermentation was quantified, based on kinetic parameters determined by Rivera *et al.* (2006) at the temperature of 28° C.

Temperature and humidity data from the period 1965-1997 were collected (Campinas Insitute of Agronomy, 2006) in the region of Ribeirão Preto, the current largest ethanol producer region in Brazil.

An efficient cooling tower was designed. A water accumulator, a steam jet ejector and an absorption machine were analysed.

Heat release during ethanol production

The value of 162 kcal/kg ART (Williams, 1982) was considered for the enthalpy of the reaction of fermentation. Calculation was done for a conventional distillery using batch fermentation, working with 9 vats, each with 800 m³ capacity, fermentation temperature of 28° C, ethanol content of the wine equal to 13° GL. The mass balance equations are given by:

$$\frac{dX}{dt} = r_x \tag{1}$$

$$\frac{dS}{dt} = -r_s \tag{2}$$

$$\frac{dP}{dt} = r_p \tag{3}$$

in which X is the concentration of biomass (kg/m³), S is the concentration of substrate (kg/m³), and P is the concentration of the product ethanol (kg/m³). r_x is the rate of cell growth (kg/m³h), r_s the rate of substrate consumption and r_p the rate of ethanol formation (kg/m³h), and they are described in equations 4 to 6 below.

$$r_{x} = \mu_{max} \frac{S}{K_{s} + S} \exp\left(-K_{i}S\right) \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right)^{m} \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)^{n} X$$
(4)

in which μ_{max} represents the maximum specific growth rate (h⁻¹), K_s the substrate saturation parameter (kg/m³), K_i the substrate inhibition parameter (kg/m³), X_{max} and P_{max} the biomass and product concentration when cell growth ceases (kg/m³), respectively, *m* and *n* are parameters used to describe cell and product inhibition.

$$r_p = Y_{px}r_x + m_p X \tag{5}$$

in which Y_{px} is the yield of product based on cell growth (g/g) and m_p is the ethanol production associated with growth (g/gh).

$$r_s = \frac{r_x}{Y_x} + m_x X \tag{6}$$

 Y_x and m_x are the limit cellular yield (g/g) and maintenance parameter (g/gh), respectively.

Parameters for calculation of fermentation kinetics were estimated by Rivera *et al.* (2006) at the temperature of 28° C. Their values are given on Table 1.

Parameter	Value
μ_{max} (h ⁻¹)	0.264
X_{max} (kg/m ³)	189.400
P _{max} (kg/m ³)	104.072
Y _x (kg/kg)	4.439
Y _{px} (kg/kg)	0,07696
K _s (kg/m ³)	4.1
K _i (kg/m ³)	0.002
m _p (kg/kg.h)	0.1
m _x (kg/kg.h)	0.2
m	1.0
n	1.5

Table 1 – Parameters for calculation of fermentation kinetics at 28°C.

Equations 4 to 6 were solved using software Polymath based on the fourth-order Runge-Kutta method. Calculations provided the result of 18790 Mcal for each vat, an average of 1455 kW for 15 hours of fermentation. Considering the simultaneous operation of 5 vats, it is necessary to remove 7270 kW.

The removal of the heat generated during fermentation will be accomplished by means of a plate heat exchanger for each vat. Water used to cool the vat is to have an inlet temperature of 17° C, and an outlet temperature of 26° C, in order to maintain the wine temperature at 28° C. The wine is to be cooled to the temperature of 23° C. A plate heat exchanger with 180 plates, each measuring 71.2 cm x 1.4 m, separated by 4 mm, will be able to provide the necessary cooling. The flow rates of wine and water are 256 m^3 /h and 139 m^3 /h, respectively. Thus, for 5 vats cooling simultaneously, a water flow of 697 m³/h will be necessary.

Cooling alternatives

Cooling towers

The cooling tower is to provide cooled water to the fermentation vats during the period of the day where it achieves the necessary water temperature, that is, during the night. During the day, when it is too warm, it is necessary to use water from a secondary source, such as a water accumulator, a steam jet chiller or an absorption machine, and the water provided by the cooling tower can be used directly in the condensers from the distillation section.

During the night, when the cooling tower is able to produce water at temperatures as low as 17°C, the cooled water is used directly in the vat heat exchanger. During the same period, the cooling tower provides cooled water for the water accumulator, so that there will be water available at the necessary temperature during the warmest hours of the day. Thus, the cooling tower is designed to a capacity equal to twice the amount of water needed to cool the fermentation vats.

Goshayashi and Missenden (2000) determined the effect of form of packing in an atmospheric cooling tower on mass transfer and pressure drop on a pilot plant scale. The PVC rough packing configuration considered in this work was one of sinusoidal corrugation, a specific area of transfer equal to $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$, the corrugation pitch (P) equal to 30 mm, spacing (D) equal to 20 mm, and an angle between vertical main corrugation and cross ribbing equal to 45° . Its typical shape is presented in Figure 1. Correlations determined for the chosen packing are presented in equations 7 and 8:

$$K = 2.2(L)^{0.45}(G)^{0.6}$$
⁽⁷⁾

$$\Delta P = 32.5(L)^{0.35}(G)^{0.55} \tag{8}$$

in which K is the overall mass transfer coefficient, L and G are the water flow rate and air flow rate (kg/m²s), respectively. ΔP is the pressure drop for the packing (Pa).



Fig. 1: Typical shape of packing considered for the cooling tower.

The Chebyshev numerical method was used to solve the Merkel equation (9) for a counter current tower:

$$\frac{KaV}{L} = \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_L dt}{h_w - h_A}$$
(9)

in which L is the water flow rate (V is the active cooling volume/plan area, t_2 is the cold water temperature and t_1 is the hot water temperature, C_L is the heat capacity of water, h_w is the enthalpy of air-water vapour mixture at bulk water temperature, and h_A is the enthalpy of airwater vapour mixture at wet bulb temperature. The integration of Merkel equation is thus given by:

$$\frac{KaV}{L} = \frac{t_2 - t_1}{4} C_L \left[\left(\frac{1}{h_{wl} - h_{Al}} \right) + \left(\frac{1}{h_{w2} - h_{A2}} \right) + \left(\frac{1}{h_{w3} - h_{A3}} \right) + \left(\frac{1}{h_{w4} - h_{A4}} \right) \right]$$
(10)

in which:

$$h_{AI} = h_{wb} + 0.1(L/G)C_L(t_2 - t_1)$$
(11)

$$h_{A2} = h_{wb} + 0.4(L/G)C_L(t_2 - t_1)$$
⁽¹²⁾

$$h_{A3} = h_a - 0.4(L/G)C_L(t_2 - t_1)$$
(13)

$$h_{A4} = h_a - 0.1(L/G)C_L(t_2 - t_1)$$
(14)

in which h_{wb} is the enthalpy of the air-water vapour mixture leaving the tower (considered the one at wet bulb temperature) and h_a is the enthalpy of air entering the tower. h_{A1} , h_{A2} , h_{A3} , h_{A4} are the enthalpies of saturated air at temperatures t_{U1} , t_{U2} , t_{U3} , t_{U4} , respectively:

$$t_{UI} = t_2 + 0.1(t_1 - t_2) \tag{15}$$

$$t_{U2} = t_2 + 0.4(t_1 - t_2)$$
(16)

$$t_{II3} = t_1 - 0.4(t_1 - t_2) \tag{17}$$

$$t_{U4} = t_1 - 0.1(t_1 - t_2) \tag{18}$$

Calculation was done for an inlet water temperature of 42°C, an outlet water temperature of 17°C, and a wet bulb temperature of 12°C. Thermodynamic properties of air were obtained using the methods of Perry and Green (1999). Results provided the operation

point at a water to air flow rate ratio equal to 1, water and air flow rate equal to $1.5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, a ratio KaV/L equal to 5.9, and a pressure drop of 46 Pa.

The height of packing (z) was calculated using equation 19 (Jackson, 1951):

$$z = \frac{0.623G(H_{g2} - H_{g1})}{KaA\Delta H_{m}}$$
(19)

in which H_{g2} and H_{g1} are the total heat of exit and inlet air, respectively, A is the area of crosssection of the tower and ΔH_m is the mean driving force. The mean driving force was calculated from data from the operation and equilibrium lines, and a chart for determination of mean driving force from Jackson (1951). The water rate is equal to 1400 m³. For a crosssectional area equal to 20 m², the height of packing necessary is of 15.4 m.

In typical conditions of operation, the loss of water due to evaporation is approximately 1% of the water flow rate for each 7 K of water temperature change (ASHRAE, 2000). Thus, it will be necessary a water make-up rate of about 3.5% of the total water flow rate.

Water accumulators

Part of the water cooled during the night in the cooling tower is to be stored in a water accumulator for use during the 12 warmest hours of the following day. Thus, the water accumulator must have a capacity of 12 times the water flow necessary to cool the fermentation vats, that is, 8360 m³. An accumulator having the following dimensions will be able to provide the necessary capacity: 50 m x 40 m x 4.2 m. The accumulator should be built using dikes and fibreglass.

Steam jet

The steam jet ejector must provide 697 m³/h of water at 14°C. Commercial available units can provide this amount of water by using 40.6 t/h of exhaust steam (1.5 kg/cm² of pressure).

It is necessary a water rate of $11 \text{ m}^3/\text{h}$ in order to make up for the water lost by evaporation. The cooling tower may provide this water.

Like the water accumulator, the steam jet system is an option to provide cooled water during the warmest hours of the day.

Since no solvent or absorption solution is required, steam jet is more environmentallyfriendly than an absorption machine. It has no moving parts and the use of low-pressure steam, already available at plant site, is suitable for its operation.

Absorption machines

Calculation was done based on methodology provided in ASHRAE (1981). The unit was designed considering the dissipation of 7270 kW produced during simultaneous fermentation in 5 vats.

Like the steam jet, an absorption machine may use low-pressure steam already available at plant site. A typical unit will be able to provide the necessary cooling at the expense of 17.3 t/h of exhaust steam (1.7 kg/cm^2) .

A typical unit is relatively simple equipment, of easy maintenance and operation. Evaluation of cost is necessary in order to make further considerations.

Discussion

The fermentation at 28°C allows an increase in ethanol content of the wine to 13°GL for a 15 hour fermentation, which diminishes the production of vinasse from 8.92 to 5.76 litres of vinasse per litre of hydrated ethanol, compared to a wine with 8.5°GL, which diminishes energy consumption during the distillation step as well as the necessary size of distillation columns. A relevant advantage related to less vinasse production is the reduction of ethanol losses associated with vinasse. Since the ethanol content is higher than at larger fermentation temperatures, the power required during the centrifugation step is also smaller. Carrying the fermentation at lower temperatures also provides better fermentation conditions, less ethanol and organic acids inhibition, and controls flocculation and bacterial contamination.

The use of a more efficient cooling system allows the use of cooler water than those used at present, which causes the heat exchanger to have a larger LMDT, thus diminishing the area for heat exchange necessary and the flow rate of water. In some cases, the cooling system would replace the use of water from rivers, making the use of a water treatment system necessary. This would increase the quality of water and, consequently, the heat exchange coefficients.

Considering the use of a cooling tower, the one used in this work is packed with a rough corrugated type of packing, allowing better efficiency during air-water contact than the ones usually used, which causes a greater approach to wet bulb temperature.

The use of both a steam jet ejector and an absorption machine would increase the consumption of steam and energy. Along with the water accumulator, there would also be an increase at the initial cost, but either would be responsible for achieving the cooled water temperature necessary to carry fermentation at 28°C during the hours when the cooling tower will not be able to provide the necessary cooled water temperature.

In the case of choice of a steam jet or an absorption machine to provide cooled water during the warmest hours of the day, it would not be necessary to accumulate water, so the cooling tower would be designed considering an amount of water flow rate half the one used in this work. This way, the height of packing necessary would be equal to 7.7 m, in contrast with the 15.5 m considered in case of the use of a water accumulator. This being the choice, consumption of utilities such as steam, electric energy and water would be greater. An economic balance, to be made in part 2 of this work along with optimization of consumption of utilities, will be able to specify which option is more profitable.

Conclusions

In this work, options for achieving efficient cooling of fermentation vats for ethanol production were analysed. An economic analysis is to be made in order to determine the best cost-effective equipment.

The fact that the equipment chosen is to be used during a relatively small part of the year (approximately half of the hours of harvest) plays an important role in defining the grade of refinement necessary. This also has to be analysed in order to determine the best choice.

Acknowledgements

The authors acknowledge FAPESP and Energy Group - Ethanol Project of CGEE/NIPE for financial support and Usina da Pedra for provision of data.

REFERENCES

- American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. (1981). 1981 ASHRAE Handbook. Fundamentals SI Edition.
- American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. (2000). 2000 ASHRAE Handbook. Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Systems and Equipment SI Edition.
- **Campinas Institute of Agronomy.** Meteorological data for the city of Ribeirão Preto, SP. 18 Nov. 2006. http://www.iac.sp.gov.br/
- Goshayashi, H.R. and Missenden, J.F. (2000). The investigation of cooling tower packing in various arrangements. Applied Thermal Engineering, 20: 89-80.
- Jackson, J. (1951). Cooling Towers. Butterworths Scientific Publications.
- Perry, R.H. and Green, D.W. (1999). Perry's Chemical Engineers' Handbook. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Rivera, E.C., Costa, A.C., Atala, D.I.P., Maugeri, F., Wolf Maciel, M.R. and Maciel Filho, R. (2006). Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature. Process Biochemistry, 41: 1682-1687.
- Williams, L.A. (1982). Heat release in alcoholic fermentation: a critical reappraisal. Am. J. Enol. Vitic., 33: 149-153.

Capítulo 9

Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram realizadas simulações do processo de produção de etanol visando a determinação do consumo de energia do processo de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar, a inserção de melhorias no processo empregado na indústria e a utilização do bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima do processo de hidrólise para produção de etanol.

9.1 Conclusões

No caso do processo que utiliza o caldo da cana-de-açúcar como matéria prima (processo convencional de produção de etanol), a simulação do processo de produção de etanol foi feita considerando-se algumas melhorias no processo atualmente empregado na indústria, tais como:

- eliminação do uso de água na operação de limpeza da cana-de-açúcar recebida na usina e utilização de um sistema de limpeza a seco, visando diminuir as perdas de açúcares e o consumo de água;
- eficiente tratamento do caldo para produção de etanol, considerando-se a adição de ácido fosfórico e cal, visando a máxima remoção de impurezas no decantador, a concentração do caldo em evaporadores múltiplo efeito, visando a diminuição do consumo de vapor do processo, e a esterilização do caldo, visando diminuir a contaminação por microorganismos que podem afetar o desempenho do processo fermentativo;

- a condução da fermentação a menores temperaturas (28 °C) que aquelas utilizadas atualmente, visando a obtenção de vinhos de maiores teores alcoólicos, com conseqüente diminuição nas perdas de açúcar e etanol, menor geração de vinhaça, menores equipamentos e menor consumo de energia;
- o estudo de configuração duplo efeito da destilação, visando a diminuição do consumo de vapor desta etapa por meio do estabelecimento de diferentes níveis de temperatura entre as colunas de destilação e retificação, possibilitando desta forma a integração entre condensadores e refervedores;
- o estudo de processos alternativos de desidratação para produção de etanol anidro, visando a diminuição do consumo energético desta etapa, a utilização de solventes menos perigosos e a diminuição das perdas de etanol.

No caso da produção de etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar, foi simulado um processo de hidrólise do tipo *Organosolv* com ácido diluído em três etapas: pré-hidrólise da hemicelulose, deslignificação e hidrólise da celulose. Esta configuração apresenta vantagens em relação à realização simultânea destas três etapas, tais como: diminuição da formação de inibidores da fermentação devido à remoção das pentoses anteriormente às condições extremas da hidrólise da celulose; separação da pentose, permitindo que seja possível seu melhor aproveitamento, já que ainda não existe tecnologia comercial para fermentação das pentoses a etanol; melhores condições para a fermentação das hexoses, já que a concentração de pentoses no licor final é muito baixa; obtenção de uma suspensão de celulose de melhor qualidade, devido à remoção da hemicelulose e da lignina nas etapas de pré-hidrólise e deslignificação, com conseqüente formação de licor de hexoses de melhor qualidade. Além disso, a realização da préhidrólise e deslignificação do bagaço permite que seja produzida uma suspensão de celulose susceptível à hidrólise enzimática, que pode substituir o processo de hidrólise com ácido sulfúrico quando a tecnologia de enzimas se apresentar viável economicamente.

As simulações apresentadas neste trabalho permitiram identificar os pontos de maior consumo de energia no processo de produção de etanol, bem como o comportamento do processo integrado de produção de etanol a partir do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar. Verificou-se que a utilização de 70 % do bagaço gerado nas moendas como matéria prima no processo de hidrólise pode aumentar a produção de etanol em 17 % (considerando-se apenas a fermentação da fração de hexoses obtida a partir da hidrólise da celulose), utilizando-se a mesma área cultivada de cana-de-açúcar.

9.2 Sugestões de trabalhos futuros

Com esta dissertação de mestrado foi possível verificar diferentes aspectos do processo de produção de etanol, bem como diversas oportunidades de investigação, apresentadas aqui como sugestões de trabalhos futuros:

- estudo do comportamento dinâmico dos processos de desidratação estudados;
- utilização de correlações de eficiência de pratos nas colunas de destilação;
- estudo da viabilidade econômica dos processos de hidrólise Organosolv com ácido diluído em três etapas, bem como dos processos alternativos de desidratação, destilação duplo efeito e equipamentos auxiliares de resfriamento;
- estudo de diferentes configurações do processo de destilação duplo ou múltiplo efeito;
- estudo da viabilidade da aplicação da 4^a Técnica das Usinas de Mélle como processo de desidratação de etanol;
- estudo do potencial da aplicação de novos processos de desidratação para produção de etanol anidro, tais como destilação extrativa com líquidos iônicos ou polímeros altamente ramificados e adsorção em bioadsorventes;
- estudo de diferentes configurações do processo de hidrólise do bagaço da cana-deaçúcar;
- utilização de modelos cinéticos para definição dos reatores de fermentação, préhidrólise e hidrólise;
- comparação dos resultados das simulações com resultados experimentais, principalmente na etapa de hidrólise;

- integração térmica do processo de produção de etanol a partir do caldo e do bagaço utilizando-se sistemas de destilação duplo efeito;
- otimização do balanço energético do processo integrado, considerando-se por exemplo produção de biogás utilizando pentoses e vinhaça e queima da lignina em caldeiras, visando a maximização da produção de bagaço excedente.

Bibliografia

- COPERSUCAR. Apostila do curso de Engenharia açucareira: Processo de Fabricação de Açúcar, parte I. Piracicaba, 1987.
- [2] 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.
- [3] GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Vapor-liquid equilibrium data collection -Organic Hydroxy Compounds: Alcohols. Frankfurt: DECHEMA, 1982.
- [4] PEROZIN, D. Modelagem termodinâmica de soluções aquosas de Açúcares. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [5] BRASIL. Balanço Nacional da Cana-de-Açúcar e Agroenergia. Brasília, 2007. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
- [6] LIMA, U.; BASSO, L.; AMORIM, H. Biotecnologia Industrial: Processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- [7] 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.
- [8] HUGOT, E. Manual da engenharia açucareira. São Paulo: Mestre Jou, 1977.
- [9] ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. A review of the brazilian ethanol programme. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, p. 115–124, 1997.
- [10] RFA. Ethanol industry statistics. Washington, DC, 2007. Disponível em www.ethanolrfa.org/industry/statistics/. Acesso em Novembro de 2007.

- [11] BRASIL. Produção brasileira de Álcool. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2008. Disponível online em www.agricultura.gov.br/. Acesso em julho de 2008.
- [12] BRASIL. Resolução ANP n. 36, de 06/12/2005. Brasília, 2005. Publicada no Diário Oficial da União em 07/12/2005.
- [13] MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. *Energy Policy*, v. 27, p. 229–245, 1999.
- [14] SHAPOURI, H.; DUFFIELD, J.; WANG, M. The Energy Balance of Corn Ethanol: an Update. 2002. Disponível em www.transportation.anl.gov/pdfs/AF/265.pdf. Acesso em Novembro de 2007.
- [15] MACEDO, I. C.; SEABRA, J.; 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.
- [16] ZALDIVAR, J.; NIELSEN, J.; OLSSON, L. Fuel ethanol producion from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 56, p. 17–34, 2001.
- [17] GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Lei n. 11.241, de 19 de setembro de 2002. São Paulo, 2002.
- [18] 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: NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS. *Proceedings* of ECOS 2006. Crete, Greece, 2006. p. 739–747.
- [19] COPERSUCAR. Curso Básico sobre Tratamento do Caldo. Piracicaba, 1989.
- [20] 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.

- [21] BASSO, L. C. Fisiologia e ecologia da fermentação 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 dezembro de 2006.
- [22] SCHMIDELL, W. et al. (Ed.). Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica.São Paulo: Edgar Blücher, 2001.
- [23] GOUVÉIA, V. L. R. Modelagem Dinâmica de Bioprocessos por Modelos Híbridos. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- [24] ROEHR, M. (Ed.). The Biotechnology of Ethanol Classical and Future Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [25] PORTO, L. M. Modelagem de processo industrial de fermentação alcoólica contínua com reatores de mistura ligados em série. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- [26] NETO, P. O. Efeito de fatores inibidores na fermentação alcoólica. In: FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Qualidade da Matéria Prima. Lorena, 2008. Disponível em http://www.apta.sp.gov.br/cana/. Acesso em julho de 2008.
- [27] VASCONCELOS, C. J. G. Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- [28] 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 dezembro de 2006.

- [29] BRITO, R. P. Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- [30] ITO, V. M. Otimização de colunas de destilação complexas. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [31] MARILLER, C. Destilación y rectificación de los líquidos industriales. Buenos Aires: Hachette, 1950.
- [32] LIGERO, E. L. Estudos de processos de produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina com recuperação do agente de separação. Tese (Doutorado)
 — Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- [33] PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Engineering Handbook. 7th. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [34] BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chemical Engineering Progress*, p. 78–85, 1980.
- [35] HUANG, H.-J. et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. Separation and Purification Technology, v. 62, n. 1, p. 1–21, 2008.
- [36] HUANG, Z. et al. Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeoliteincorporated multilayer poly(vinyl alcohol) membranes: Effect of zeolites. *Journal of membrane science*, v. 276, p. 260–271, 2006.
- [37] TSUYUMOTO, M.; TERAMOTO, A.; MEARES, P. Dehydration of ethanol on a pilot-plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 133, p. 83–94, 1997.
- [38] SUN, J. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. Polymer Degradation and Stability, v. 84, p. 331–339, 2004.

- [39] SOUSA, M. F. B. Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana e sua conversão em insumos químicos pelo processo "Organosolv". Dissertação (Mestrado) — Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.
- [40] FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Berlim e New York: Walter de Gruyter, 1989.
- [41] PATURAU, J. M. By-products of the cane sugar industry: an introduction to their industrial utilization. Amsterdam: Elsevier, 1989. 435 p.
- [42] 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.
- [43] DOMÍNGUES, J. et al. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignin obtained from *Eucalyptus globulus*. *Industrial Crops and Products*, v. 27, p. 150–156, 2008.
- [44] PAN, X. et al. Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 90, p. 473–481, 2005.
- [45] SIDIRAS, D.; KOUKIOS, E. Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresource Technology*, v. 94, p. 91–98, 2004.
- [46] HILST, A. G. P. Process for rapid acid hydrolysis of lignocellulosic material and hydrolysis reactor. 1999. US Patent 5879463.
- [47] CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2415–2457, 2007.
- [48] ALZATE, C. 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.

- [49] ROSSELL, C. E. V. Fermentação do hidrolisado. In: FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Hidrólise. São Paulo, 2006. Disponível em http://www.apta.sp.gov.br/cana/. Acesso em dezembro de 2006.
- [50] HYPROTECH. Simulation Basis Hysys 3.0. Calgary, Canada, 2002.
- [51] KNAPP, H.; LANGHORST, R.; ZECK, S. Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances. Frankfurt: Chemistry Data Series Vol. VI, DECHEMA, 1989.
- [52] BROWN, T. L.; LEMAY, J. H. E.; BURSTON, B. E. Chemistry: The Central Science. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education, Inc., 2006.
- [53] CAMBRIDGESOFT. ChemFinder.com Database and Internet Searching. Cambridge, MA, 2004. Disponível online em http://chemfinder.cambridgesoft.com/. Acesso em Julho de 2008.
- [54] NIST. Livro de Química na WEB. Gaithersburg, MD, 2008. Disponível online em http://webbook.nist.gov/chemistry/. Acesso em Março de 2008.
- [55] CHEN, J. Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12th. ed. New York: J. Wiley, 1993.
- [56] IPT. Estudo da Pré-viabilidade técnica e econômica da Hidrólise de biomassa para produção de etanol. São Paulo, 2000.
- [57] USDOE. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1996. Disponível online em http://www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf. Acesso em Setembro de 2006.
- [58] EIJSBERG, R. The design and economic analysis of a modern bioethanol factory located in Brazil. Dissertação (Mestrado) — School of Applied Sciences, Delft University of Technology, Delft, 2006.

- [59] ROSSELL, C. Ε. V. Conversion of biomass to ethanol and cellu-UNIVERSIDADE ESTADUAL DE lose hydrolysis. In: CAMPINAS. Campinas: V Workshop Internacional Brasil -Japão emBiocombus-Meio Ambiente e Novos Produtos da Biomassa, 2007. Disponível tível. http://www.cori.unicamp.br/centenario2008/PALESTRASonline em WBRJP/VSBrossell.ppt. Acesso em Novembro de 2007.
- [60] AGUILAR, R. et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. Journal of Food Engineering, v. 55, n. 4, p. 309–318, 2002.
- [61] SAEMAN, J. F. Kinetics of wood saccharification. hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 37, n. 1, p. 43–52, Janeiro 1945.
- [62] MUNOZ, C. et al. Bioethanol production from bio-organosolv pulps of *Pinus ra*diata and Acacia dealbata. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 82, n. 8, p. 767–774, 2007.
- [63] XIANG, Q.; KIM, J.; LEE, Y. A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis of cellulose. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 105–108, p. 337– 352, 2003.
- [64] RODRIGUES, F. A. Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [65] 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.
- [66] MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. J. Chem. Tech. Biotechnol., v. 58, p. 181–188, 1992.
- [67] YOUNG, J. A. Clip: Glycerol. Journal of chemical education, v. 80, p. 25, 2003.
- [68] BARROS, A. A. C. Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e

extrativa. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

- [69] XAVIER, P. F. Cálculo e avaliação do fator de separação, "α_{i,j}", para diversos sistemas de interesse industrial e para outros, para fins de estudo sistemático. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- [70] TORIJA, M. et al. Effects of fermentation temperature on the strain population of Saccharomyces cerevisiae. International Journal of Food Microbiology, v. 80, p. 47–53, 2003.

Apêndice A

Diagrama de blocos do processo de produção de etanol anidro a partir do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar

Na Figura A.1 é apresentado o diagrama de blocos do processo convencional de produção de etanol anidro a partir do caldo da cana-de-açúcar considerado neste trabalho.

Na Tabela A.1 são descritas as correntes do processo de acordo com os números do diagrama.



Figura A.1: Diagrama de blocos do processo de produção de etanol anidro a partir do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar.

Número	Corrente	Número	Corrente
1	Cana recebida	35	Vinho delevedurado
2	Terra	36	Água
3	Cana limpa	37	CO_2
4	Água de embebição	38	Solução alcoólica
5	Caldo misto	39	Álcool de segunda
6a	Bagaço para cogeração	40	Vinhaça
6b	Bagaço para hidrólise	41	Flegmas
7	Terra e fibras	42	Óleo fúsel, flegmaça
8	Caldo pré-tratado	43	Etanol hidratado
9	Caldo pré-aquecido	44	Solução alcoólica
10	Ácido fosfórico	45	Etanol anidro
11	Cal	46	Vapor
12	Caldo calado	47	Bagaço seco
13	Caldo aquecido	48	Ar para cogeração
14	Ar, vapor d'água	49	Cinzas
15	Caldo	50	Ar quente
16	Polímero floculante	51	Bagacilho
17	Lodo	52	Bagaço limpo
18	Água	53	Terra, metais
19	Torta de filtro	54	Vapor, ácido diluído
20	Reciclo do filtrado	55	Celulignina
21	Caldo clarificado	56	Licor pentoses
22	Caldo para concentração	57	Solução Organosolv
23	Caldo para esterilização	58	Mistura deslignificação
24	Vapor, condensados	59	Água
25	Caldo concentrado	60	Lignina dissolvida
26	Mosto	61	Suspensão celulose
27	Anti-espumante	62	Lignina
28	Gases da fermentação	63	Água, ácido diluído
29	Vinho levedurado	64	Extrato hidrolítico
30	Água	65	Licor hidrolisado
31	Levedura	66	Sólidos não consumidos
32	Creme de levedura	67	Licor concentrado
33	Ácido diluído	68	Vapor, condensados
34	"Pé-de-cuba"	 	▲ /

Tabela A.1: Correntes do diagrama de blocos.

Apêndice B

Diagramas binários dos componentes da destilação

Neste Apêndice são apresentados os diagramas binários dos componentes da destilação. As curvas x-y apresentam dados de fração molar na fase líquida (x) e fração molar na fase vapor (y) do componente mais volátil do sistema, sob pressão constante, para dois modelos de cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida: NRTL e UNIQUAC.

B.1 Processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar

Na figuras B.1 a B.21 são apresentados os diagramas binários de todos os componentes presentes na coluna de destilação do processo de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar: ácido acético, ácido succínico, água, álcool iso-amílico, dextrose (que representa os açúcares redutores glicose e frutose), etanol e glicerol. Os diagramas foram construídos utilizando-se o simulador comercial Hysys.



Figura B.1: Diagramas x-y do par ácido acético - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.2: Diagramas x-y do par ácido acético - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.3: Diagramas x-y do par ácido acético - álcool iso-amílico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.4: Diagramas x-y do par ácido acético - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.5: Diagramas x-y do par água - ácido acético com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.6: Diagramas x-y do par água - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.7: Diagramas x-y do par água - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.8: Diagramas x-y do par água - álcool iso-amílico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.9: Diagramas x-y do par água - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.10: Diagramas x-y do par etanol - ácido acético com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.11: Diagramas x-y do par etanol - água com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.12: Diagramas x-y do par etanol - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.13: Diagramas x-y do par etanol - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.14: Diagramas x-y do par etanol - álcool iso-amílico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.15: Diagramas x-y do par etanol - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.16: Diagramas x-y do par glicerol - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.17: Diagramas x-y do par glicerol - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.18: Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.19: Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.20: Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.21: Diagramas x-y do par ácido succínico - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.

B.2 Processo de produção de etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar

Além dos componentes presentes no caso do processo convencional de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (B.1), existem outros componentes que são formados ou adicionados nas reações de hidrólise: pentose, furfural, HMF, que são produtos das reações de hidrólise, e ácido sulfúrico, que é utilizado como catalisador destas reações. Nas figuras B.22 a B.55 são apresentados os diagramas binários entre estes componentes e os componentes do processo convencional:



Figura B.22: Diagramas x-y do par ácido acético - furfural com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.23: Diagramas x-y do par ácido acético - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.24: Diagramas x-y do par ácido acético - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.25: Diagramas x-y do par ácido acético - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.26: Diagramas x-y do par água - furfural com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.27: Diagramas x-y do par água - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.28: Diagramas x-y do par água - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.


Figura B.29: Diagramas x-y do par água - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.30: Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - furfural com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.31: Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.32: Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.33: Diagramas x-y do par álcool iso-amílico - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.34: Diagramas x-y do par dextrose - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.35: Diagramas x-y do par etanol - furfural com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.36: Diagramas x-y do par etanol - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.37: Diagramas x-y do par etanol - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.38: Diagramas x-y do par etanol - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.39: Diagramas x-y do par furfural - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.40: Diagramas x-y do par furfural - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.41: Diagramas x-y do par furfural - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.42: Diagramas x-y do par furfural - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.43: Diagramas x-y do par furfural - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.44: Diagramas x-y do par furfural - ácido sulfúrico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.45: Diagramas x-y do par glicerol - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.46: Diagramas x-y do par HMF - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.47: Diagramas x-y do par HMF - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.48: Diagramas x-y do par HMF - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.49: Diagramas x-y do par HMF - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.50: Diagramas x-y do par ácido succínico - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.51: Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - dextrose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.52: Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - glicerol com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.53: Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - HMF com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.54: Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - pentose com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.



Figura B.55: Diagramas x-y do par ácido sulfúrico - ácido succínico com parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, a 101,325 kPa.

Apêndice C

Fluxogramas completos

Neste apêndice são mostrados os fluxogramas completos das simulações do processo de produção de etanol anidro. Na Figura C.1 é mostrado o fluxograma completo do processo de produção de etanol anidro a partir da cana-de-açúcar, considerando-se um processo de destilação extrativa com monoetilenoglicol. Na Figura C.2 é apresentado o fluxograma completo do processo *Organosolv* de hidrólise com ácido diluído do bagaço da cana-de-açúcar.



Figura C.1: Fluxograma da simulação completa do processo convencional de produção de etanol anidro.



Figura C.2: Fluxograma da simulação completa do processo de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar.

Apêndice D

Trabalhos aceitos para apresentação em congressos

Neste Apêndice são apresentados dois trabalhos aceitos para apresentação em congressos: Reducing steam demand in bioethanol production through process integration e Process integration of traditional sugarcane bioethanol distilleries with dilute acid hydrolysis plants, aceitos para aprentação no ENCIT 2008 - 12th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, a ser realizado em novembro de 2008 em Belo Horizonte, MG. Estes trabalhos foram desenvolvidos em parceria com pesquisadores da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) e do Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético (NIPE) da UNICAMP. Nestes trabalhos a integração do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é feita utilizando-se a metodologia Pinch. No primeiro trabalho é estudado o processo convencional de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar e duas configurações de destilação: convencional e duplo efeito. No segundo trabalho foi estudado o processo integrado de produção de etanol, determinando-se a fração de bagaço necessária para produção de energia elétrica para suprir as necessidades da usina integrada, considerando hidrólise do bagaço excedente em um processo do tipo Organosolv com ácido diluído.

REDUCING STEAM DEMAND IN BIOETHANOL PRODUCTION THROUGH PROCESS INTEGRATION

Marina O.S. Dias, diasmos@feq.unicamp.br FEQ, State University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6066. Adriano V. Ensinas, adrianov@fem.unicamp.br FEM, State University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6122 Silvia A. Nebra, silvia.nebra@pesquisador.cnpq.br NIPE, State University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6192. Carlos E.V. Rossell, crossell@bioetanol.org.br NIPE, State University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6192. Rubens Maciel Filho, maciel@feq.unicamp.br

FEQ, State University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6066.

Abstract. The sugarcane industry is one of the most important activities of the Brazilian economy, producing simultaneously sugar, ethanol and electricity. These industries are characterized historically by their low energy efficiency, consuming a large fraction of the bagasse produced as fuel for the cogeneration system to attend the process energy requirements. A new scenario, with the possibility of selling surplus electricity to the grid or even using surplus bagasse as raw material for other processes, has motivated investments on more efficient cogeneration systems and process thermal integration. Bioethanol production is an interesting case of process integration, with many possibilities of plant design. This work intends to show a procedure of process design applied to bioethanol production, comparing two different situations for the purification step: conventional distillation columns and double effect distillation system. Integrations of the plant were made according to concepts of the Pinch Analysis, permitting the identification of the best options of thermal integration of the plant, in order to reduce hot and cold utilities demand. Simulation of the processes were carried out including the cogeneration system, evaluating the steam demand and the surplus of bagasse and/or electricity generated. It is shown that a reduction on steam consumption around 30 % is possible when using thermal integration, for conventional and double effect distillation. The use of double effect distillation and a cogeneration system with extraction-condensation turbines, where all bagasse in consumed, provides the largest production of electricity surplus, equivalent to 77.1 kWh/ton cane, while the maximum bagasse surplus (52.8 %) is obtained with the cogeneration system with back-pressure steam turbines, but in this case the use of an extra fuel source such as sugarcane trash is necessary.

Keywords: bioethanol, distillation, process integration.

1. INTRODUCTION

The rise in oil prices and increasing global concern about climate change have motivated the use of bioethanol as a gasoline additive or substitute for reduction of greenhouse gases emissions. Sugarcane is the most efficient raw material for bioethanol production nowadays, and the great potential of increase on bioethanol international demand and on production of sugarcane in Brazil motivate the investigation and development of more efficient process configurations.

In order to be used as a gasoline substitute or additive bioethanol must be concentrated to 92.6 - 93.8 % and 99.3 % ethanol (mass basis), respectively. When ethanol is produced from fermentation of sugars, a wine containing from 5 to 12 % ethanol (mass basis) is produced, depending on process conditions, raw materials, fermentation efficiency, etc, so a purification step must take place. Usually hydrous ethanol, containing from 92.6 to 93.8 % ethanol (mass), is produced using conventional distillation columns, while anhydrous ethanol, with at least 99.3 % ethanol, is produced using alternative separation methods, since water and ethanol form an azeotrope with concentration equal to 95.6 % ethanol (mass basis) at 1 atm.

Separation is the step where major costs are generated in process industry (Cardona and Sánchez, 2007). In the case of bioethanol production, distillation process may be optimized to reduce steam consumption on column reboilers, therefore reducing production costs. A distillation process commonly employed in Brazilian distilleries is based on the same configuration used for decades: in this configuration, wine is fed to distillation columns (A, A1 and D), where phlegms containing from 40 to 50 % ethanol (mass basis) are produced; phlegms are fed to rectification columns (B and B1), where hydrous ethanol is produced. Reduction of steam consumption on distillation column reboilers may be achieved by the use of a double effect distillation system, since different temperature levels are obtained in column condensers and reboilers, allowing the thermal integration of these equipments.

In this work simulations of bioethanol production processes considering both conventional and double effect distillation systems were carried out using software UniSim Design from Honeywell. A process design procedure was applied to bioethanol production and thermal integration was done using Pinch Analysis, in order to minimize hot and cold utilities requirements. Steam demand was determined for each case, as well as production of surplus bagasse and/or electricity generated.

2. SIMULATION OF BIOETHANOL PRODUCTION PROCESS

Production of anhydrous bioethanol from sugarcane is comprised by the following main steps: reception and cleaning of sugarcane, extraction of sugars, juice treatment, concentration and sterilization, fermentation, distillation, dehydration and production of steam and electrical energy.

Simulations were carried out using software UniSim Design from Honeywell. Hypothetic components were created for: bagasse components (cellulose, hemicellulose and lignin); sand, with properties considered equal to those of SiO₂; impurities, represented by potassium salts and aconitic acid, since those constitute the majorities of the impurities present in sugarcane (Mantelatto, 2005); input materials such as phosphoric acid and lime; calcium-phosphate, the main salt formed during liming operation, of great importance in removal of impurities during juice settlement; minerals, represented by K₂O; and yeast, with composition $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$. Properties for bagasse components were obtained in Wooley and Putsche (1996); molecular weight of yeast is calculated directly, and density considered equal to that of water; all other components have their properties available in Perry and Green (1999). All reducing sugars are considered dextrose; all other components (water, sucrose, ethanol, carbon dioxide, glycerol, succinic acid, acetic acid, isoamyl alcohol, sulphuric acid, monoethyleneglycol) are part of Hysys database.

NRTL was chosen for calculating activity coefficient of the liquid phase, and the equation of state SRK for the vapor model. It was verified that the NRTL model was the one that calculated elevation of the boiling point of sugar solutions with larger accuracy, when compared to UNIQUAC or equation of state Peng-Robinson. For the extractive distillation process, the model UNIQUAC and equation of state SRK were used.

Simulation was carried out considering the production of 1000 m³/day of anhydrous bioethanol in an autonomous distillery. Around 12,000 tons of sugarcane per day are crushed, what gives wise to a production of around 85 liters of anhydrous ethanol per ton of sugarcane. Simulation of bioethanol production process was made based on data obtained at the literature and at industrial sites. In the following sections a detailed description of the simulation is made.

2.1. Sugarcane reception and cleaning, extraction of sugars and juice treatment

Upon reception in the factory sugarcane must be cleaned to remove part of the dirt carried along from the field. A dry-cleaning system is used to clean sugarcane, removing 70 % of dirt before it is fed to the mills.

Extraction of sugars is done using mills, where sugarcane juice and bagasse are obtained. Imbibitions water (28 % of sugarcane) is used to improve sugars recovery. Sugarcane juice contains water, sucrose, and reducing sugars, besides impurities such as minerals, salts, organic acids, dirt and fiber particles, which must be removed prior to fermentation. Firstly a physical treatment is used, in which screens and hydrocyclones are used to remove sand and fiber.

Juice without fibers and sand then receives a chemical treatment to remove other impurities. Phosphoric acid is added to the juice prior to a first heating operation, in which juice temperature increases from 30 to 70 °C, followed by addition of lime and a second heating, up to 105 °C. Hot juice is flashed to remove dissolved air bubbles, and after addition of flocculant impurities are removed through settlement. In the settler mud and clarified juice are obtained. A filter is used in order to recover some of the sugars carried along with the mud, and a filtrate is recycled to the process prior to the second heating operation. Operations cleaning of sugarcane, extraction of sugars, screens and hydrocyclones, addition of phosphoric acid, 1st heating and limming are represented in Fig.1.



Figure 1. Cleaning of sugarcane, mills, screens and hydrocyclones, addition of phosphoric acid and lime.

The second juice heating, settlement and mud filtration operations are represented in Fig. 2.

2.2. Juice concentration and sterilization

Clarified juice contains around 15 % solids, so it must be concentrated before fermentation in order for the product to contain an adequate ethanol content that allows reduction of energy consumption during purification steps. Concentration is done on a 5-stage multiple effect evaporators (MEE) up to 65 % sucrose (mass basis). The process simulator used does not have the operation that represents the MEE on its database; thus, a system made up of separator, valve and heat exchanger was used to represent this operation, as shown in Fig.3.



Figure 2: Limed juice heating, flash, decanter and mud filter.



Figure 3. First stages of multiple effect evaporators (MEE) for juice concentration.

Only part of the juice is concentrated, and final juice contains around 22 % sucrose (mass basis). In order to avoid contamination in fermentation the juice is sterilized by heating up to 130 °C for about 30 minutes, following a rapid cooling to fermentation temperature (28 °C).

2.3. Fermentation

Simulations were based on the Melle-Boinot (feed-batch with cell recycle) process. Sterilized juice is added to the fermentors along with yeast stream. In the fermentor sucrose is inverted to glucose and fructose, which are consumed by the yeast producing ethanol, CO_2 and other products, such as higher alcohols, organic acids, glycerol and yeast. Fermentation gases are collected and washed in an absorber for ethanol recovery, while wine containing yeast cells are centrifuged to recover yeasts. The yeast stream receives an acid treatment prior to returning to fermentor, and wine is mixed to alcoholic solutions from the absorber before being fed to the distillation columns.

Fermentation was carried at 28 °C, in order to obtain wine with higher ethanol content (around 10 % mass). An alternative cooling method (absorption with lithium-bromide) was considered to supply cool water to maintain this low fermentation temperature, since glucose conversion to ethanol releases energy into the system. Fermentation system is represented in Fig 4.



Figure 4. Fermentation of juice, yeast recovery and treatment and absorption column.

2.4. Distillation and Dehydration

The conventional distillation process consists of a distillation column comprised by columns A, A1 and D, and a rectification column comprised by columns B and B1. Since columns B and B1 have the same diameter and type of plates, they were considered as only one column in the simulation.

Wine obtained in fermentation is pre-heated and fed to column A1, which is located above column A and below column D, as shown in

Figure 5. Pressure on distillation columns range from 133.8 to 152.5 kPa, and on rectification column from 116 to 135.7 kPa.

In the distillation columns phlegm streams containing from 40 to 50 % (w) ethanol are obtained, as well as vinasse and 2^{nd} grade ethanol. In the rectification column hydrous ethanol and residues like phlegmasse and fusel oil are obtained. Hydrous ethanol in vapor phase is produced on top of column B.

Since water and ethanol form an azeotrope with concentration around 95.6 % ethanol (mass basis) at 1 atm, conventional distillation can not achieve the necessary separation that allows the use of ethanol as a gasoline additive. Thus, an extractive separation process with monoethyleneglycol (MEG) was used to produce anhydrous bioethanol. In this process two columns are used: an extractive column, where both hydrous ethanol and solvent get in contact, producing anhydrous bioethanol on the top and a solvent solution on the bottom, and a recovery column, in which extractive solvent is recovered. Extractive column operates at atmospheric pressure (101.325 kPa), while the recovery column operates at 20 kPa, in order to avoid high temperature and solvent decomposition. The solvent is cooled before fed to the extractive distillation. Since the bottom temperatures of both extractive and recovery columns are relatively high (136 and 150 °C, respectively), both reboilers need to operate with high pressure (6 bar) steam. Configuration of conventional distillation and extractive distillation with MEG is shown in Fig 5.



Figure 5. Conventional distillation process configuration and extractive distillation process with monoethyleneglycol (MEG) for anhydrous bioethanol production.

In the double effect distillation system, the distillation columns operate at vacuum pressures (19 - 25 kPa), while the rectification column operates at atmospheric pressures (101.325 - 135.7 kPa), what makes temperature on bottom of column A reach about 65 °C and temperature on top of column B reach 78 °C. Consequently, integration of column B condenser and column A reboiler is possible, and the rectification column condenser may work as the distillation column reboiler, what provides a reduction in steam consumption on distillation. Since column A reboiler duty is greater than that of column B condenser, this integration can not supply all the heat necessary to the adequate operation of the distillation columns.

Hydrous ethanol in vapor phase obtained on top of column B is dehydrated in an extractive distillation process with MEG, similarly to the dehydration process used in conventional distillation. Since temperature on top of extractive column reaches 78 °C, it is possible to use anhydrous bioethanol vapors to provide the remaining heat necessary to an adequate operation of column A. This integration in the double effect distillation is shown in Fig. 6.



Figure 6. Double effect distillation - integration of column A reboiler to column B and extractive column condensers.

2.5. Production of steam and electrical energy

A steam based-cycle cogeneration system was simulated in the Engineering Equation Solver Software from F-Chart, being basically composed by boiler, steam turbine, deaerator and pumps. Two configurations of cogeneration were simulated, the first (Cogeneration 1) considering back-pressure steam turbine where the steam production is determined by the process requirements and the second (Cogeneration 2) with an extraction-condensation turbine with all the bagasse available consumed for steam and electricity generation. The system was simulated with two extractions of steam to attend the process requirements at 6.0bar and 2.5bar of pressure. Electric engines are considered as prime movers for the juice extraction system. The parameters adopted for the simulation of this system are presented in Tab. 1, as well as the electric consumption of the process. Thermal and electrical energy requirements of the process are supplied by this system and surplus electricity generated is considered available for sale to the grid.

Table 1. Parameters of the cogeneration system.					
Parameter	Value	Parameter	Value		
Live steam pressure (bar)	90	1 st Extraction pressure (bar)	6.0		
Live steam temperature (°C)	520	2 nd Extraction pressure (bar)	2.5		
Boiler thermal efficiency $(\%)^1$	85	Deaerator operation pressure (bar)	2.5		
High pressure (HP) steam turbine isentropic efficiency $(\%)^2$	72	Electric power demand of distillery (kWh/t of cane)	12		
Medium pressure (MP) steam turbine isentropic efficiency $(\%)^2$	81	Mechanical power demand of cane preparation and juice extraction (kWh/t of cane)	16		
Low pressure (LP) steam turbine isentropic efficiency $(\%)^2$	78	Bagasse available (kg/t cane) ³	240		
Pump isentropic efficiency (%)	75	Pagassa Low Hasting Value (LHV) (MU/kg) ⁴	7 52		
Electric engines efficiency (%)	98	bagasse Low nearing value (LHV) (MJ/Kg)	1.52		

Note:¹LHV base; ² outlet pressures: 21bar for HP, 2.5bar for MP and 0.12bar for LP; ³ wet base; moisture content: 50%; ⁴ as burned, i.e., with moisture.

242

3. PROCESS INTEGRATION ANALYSIS

The Pinch Point Method described by Linnhoff et al. (1982) was used to analyze the streams of the process which are available for thermal integration. The method developed by works of Hohmann (1971), Umeda et al. (1978-1979) and Linnhoff and Flowers (1978a-b) uses enthalpy-temperature diagrams to represent the streams of the process and to find the thermal integration target for them, considering a minimum approach difference of temperature (Δt_{min}) for the heat exchange.

The thermal integration target indicates the minimum requirements of external hot and cold utilities for the process. The analysis is useful to represent all the streams available for heat exchange in one diagram, being possible to evaluate the effect of modifications in the process parameters before the heat exchange network design.

Thermal integration analysis of the bioethanol production process considered the hot and cold streams parameters determined in the simulation of an autonomous bioethanol distillery crushing 493t cane/h. Two different distillation systems where simulated, considering simple and double effect cases. Thermal integration between rectification and distillation columns has an important impact on the distillery steam balance, promoting changes in the integration possibilities. Data of available streams for thermal integration are presented in Tab. 2.

	Streams	Conventi	ventional Distillation Case			Double-effect Distillation Case		
	Hot streams	T _{initial} (°C)	T _{final} (°C)	Heat Flow (kW)	T _{initial} (°C)	T _{final} (°C)	Heat Flow (kW)	
H1	Sterilized juice	130	28	27,606	130	28	27,602	
H2	Fermented wine	28	24	5,440	28	24	5,063	
H3	Vinasse	112	35	27,426	65	35	10,547	
H4	Anhydrous ethanol cooling	78	35	9,070	78	35	8,983	
H5	Vapor condensates	107	50	10,499	109	50	12,418	
H6	Condenser Column B	82	82	24,297	-	-	-	
H7	Condenser Extractive Column	78	78	9,224	-	-		
H8	Condenser Column D	-	-	-	41	26	4,482	
	Cold streams	T _{initial} (°C)	T _{final} (°C)	Heat Flow (kW)	T _{initial} (°C)	T _{final} (°C)	Heat Flow (kW)	
C1	Raw juice	30	70	21,062	30	70	21,096	
C2	Limed Juice	76	105	20,535	74	105	20,667	
C3	Juice for sterilization	96	130	9,287	96	130	9,309	
C4	Centrifuged wine	28	82	23,161	28	48	8,636	
C5	Reboiler Column A	112	112	38,553	-	-	-	
C6	Reboiler Column B	108	108	6,725	108	108	5,248	
C7	Reboiler Extractive Column	111	137	8,432	111	137	12,881	
C8	Reboiler Recovery Column	150	150	1,704	150	150	1,794	

Table 2. Data of considered streams for thermal integration.

Some streams with less than 1000kW of heat flow were not considered in the analysis because of their low thermal integration potential. The evaporation station was considered as a separated system which is integrated with the background process in a second step. This procedure previously applied by Ensinas (2008) in sugarcane mills permits the simplification of the analysis, maximizing the vapor bleeding use and reducing the total exhausted steam consumption in the process.

In this analysis a single-effect lithium bromide absorption system, with COP 0.65, was considered to provide the cold utility requirements of the fermentation step, consuming for that vapor from the third effect of the evaporation system as heating source to produce the necessary cold water.

Thus, following the procedure presented by Linnhoff et al. (1982) the Composite Curve (CC) and Grand Composite Curve (GCC) of the background process could be drawn (Figure 7 through 10) and the targets determined. The Pinch Point temperature was found at 81°C, considering a global Δt_{min} of 10°C. The software presented by Elsevier (2007) was used for calculation of the targets and drawing of CC and GCC curves.



Figure 7. Composite Curves for conventional distillation case.



Figure 9. Grand Composite Curves for conventional distillation case.



Figure 8. Composite Curves for the double-effect distillation case.



Figure 10. Grand Composite Curves for the doubleeffect distillation case.

4. RESULTS AND DISCUSSION

After integration of the background process and the distribution of the vapor bleeding the hot utilities requirements could be determined. Two levels of steam pressure were considered for hot utilities, derived from extractions at 6.0bar and 2.5bar of pressure in the steam turbine. Tab. 3 where steam consumption of the analyzed cases is shown summarizes the final results of hot utilities demand for each case. The decrease on steam consumption before and after integration is shown as well.

Table 3 Hot utilities	demand before and aft	er thermal integration for bo	oth conventional and double-effect	t distillation
rable 5. not utilities	ucinanu ocioic anu an	ci incrinar integration for oc		a uisunation.

	Saturated steam consumption (kg/h)							
	В	efore therm	al integration	on	After thermal integration			
Operation	Conve	ntional	Double	e-effect	Conve	ntional	Double	e-effect
	distil	lation	distillation		distil	distillation		lation
	2.5bar	6.0bar	2.5bar	6.0bar	2.5bar	6.0bar	2.5bar	6.0bar
1 st juice heating	34,632	-	34,687	-	-	-	-	-
2 nd juice heating	33,765	-	33,981	-	-	-	-	-
Multi-effect evaporation	56,270	-	60,706	-	59,254	-	68,519	-
Juice sterilization	-	15,843	-	15,916	4,056	4,711	5,427	4,729
Reboiler Column A	63,390	-	-	-	63,390	-	-	-
Reboiler Column B	11,058	-	8,629	-	11,058		8,629	-
Reboiler Extractive Column	-	14,426	-	22,039	-	14,426	-	22,039
Reboiler Recovery Column	-	2,915	-	3,069	-	2,915	-	3,069
Total	199,115	33,184	138,003	41,024	137,758	22,052	82,575	29,837
Decrease on steam consumpti	on after the	rmal integr	ation (%)		30.8	33.5	40.2	27.3

As can be seen in Tab. 3 the distillation system scheme (convention or double effect) has influenced significantly the process integration potential of improvements, since the largest steam consumption in the process takes place at Column A reboiler. Comparing both studied cases after thermal integration, a reduction in steam consumption of nearly 30 % is possible when using a double-effect distillation system for anhydrous bioethanol production.

The surplus of bagasse and electricity generation for both configurations of the cogeneration system and for each process case analyzed before and after thermal integration are shown in Tab. 4.

Table 4. Bagasse and electricity surplus generation.									
	Before thermal integration				A	After thermal integration			
Cogeneration system Configurations	Conventional distillation		Double-effect distillation		Conventional distillation		Double-effect distillation		
	Bagasse (%)	Electricity (kWh/t cane)	Bagasse (%)	Electricity (kWh/t cane)	Bagasse (%)	Electricity (kWh/t cane)	Bagasse (%)	Electricity (kWh/t cane) ¹	
Cogeneration 1 – back pressure turbine	8.9	45.0	28.7	26.9	35.5	22. 2	52.8	-2,8	
Cogeneration 2 – extraction- condensation turbine	-	57.0	-	65.6	-	69.5	-	77.1	

Table 4.	Bagasse and	electricity	surplus	generation.
				A

Note: ¹negative electricity surplus indicates that the process consumption is higher than cogeneration system capacity.

The process thermal integration implemented showed to have great impact in the plant surplus of bagasse and electricity. For Cogeneration 1, the bagasse surplus amount increases significantly for the double-effect distillation case, reaching more than 50% of the total bagasse produced. In this case the large quantity of surplus bagasse may be used to provide steam for other by-products processes or as feedstock for other activities. On the other hand, the electricity generation is limited by the low process steam demand and the internal consumption for juice extraction and compression of ethanol stream between distillation columns. The use of an extra fuel source such as sugarcane trash can be an alternative to attend the process electricity requirements, producing at the same time large amounts of bagasse surplus.

For Cogeneration 2, where all the bagasse is consumed, the increase in electricity generation is evident for the double-effect distillation case, reaching 77.1 kWh/t cane, which shows the importance of process integration for the feasibility of cogeneration systems with extraction-condensation turbines.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge FAPESP and FINEP for financial support.

6. REFERENCES

Elsevier Ltd., 2006. "Pinch Analysis Spreadsheet". 20 Nov 2007, < http://books.elsevier.com/companions/0750682604>.

Ensinas, A. V., 2008, "Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar". PhD Thesis. School of Mechanical Engineering, State University of Campinas.

Hohmann, E.C., 1971 "Optimum Networks for Heat Exchange". Ph.D. Thesis, University of Southern California.

- Linnhoff, B., Flower, J.R., 1978a, "Synthesis of heat exchanger networks: I. systematic generation of energy optimal networks", AIChE Jl., Vol. 24, pp. 633-642.
- Linnhoff, B., Flower, J.R., 1978b, "Synthesis of heat exchanger networks: II. Evolutionary generation of networks with various criteria of optimality", AIChE Jl., Vol. 24, pp. 642-654.

Linnhoff, B. et al., 1982, "User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy". Warks, England: The Institution of Chemical Engineers, 247p.

Mantelatto, P.E., 2005, "Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento", Dissertation (Master in Chemical Engineering), Federal University of São Carlos.

Perry, R.H. and Green, D.W., 1999, "Perry's Chemical Engineering Handbook", McGraw-Hill, 7th edition, New York.

Umeda, T., Itoh, J. and Shiroko, K., 1978, "Heat exchange system synthesis", Chem. Engng. Progr., v. 74, pp. 70-76.

Umeda, T., Harada, T., Shiroko, K., 1979, "A thermodynamic approach to the synthesis of heat integration systems in chemical processes", Comput. Chem. Engng., v. 3, pp.273-282.

Wooley, R.J., Putsche, V., 1996 "Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components", 12 Nov. 2007, <www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf>.

7. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.

PROCESS INTEGRATION OF TRADITIONAL SUGARCANE BIOETHANOL DISTILLERIES WITH DILUTE ACID HYDROLYSIS PLANTS

Adriano V. Ensinas, adrianov@fem.unicamp.br FEM, State University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6122 Marina O.S. Dias, diasmos@feq.unicamp.br Rubens Maciel Filho, maciel@feq.unicamp.br FEQ, State University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6066. Silvia A. Nebra, silvia.nebra@pesquisador.cnpq.br Carlos E.V. Rossell, crossell@bioetanol.org.br

NIPE, University of Campinas, Cid. Universitária Zeferino Vaz, Campinas-SP, Brazil, P.O. Box 6192.

Abstract. Bioethanol from sugarcane is one of the most important sources of biofuels in the world. Its use as a substitute of gasoline in vehicles can avoid local pollution, especially in big urban areas, and also reduce global warming, once it emits less greenhouse gases in its life cycle when compared to fossil fuel. Traditional Brazilian distilleries produce bioethanol by fermentation of sugars present in sugarcane juice and molasses, using bagasse as fuel in the cogeneration systems. New processes of bioethanol production based on conversion of lignocellulosic materials, still under development, can contribute, in the near future, for the increase in sugarcane distilleries productivity. Because of the large amounts produced in conventional bioethanol production, sugarcane bagasse may be used as raw material in these processes, but its availability is determined by the plant thermal energy consumption, once it is used as fuel in the cogeneration system. In this work the integration of the traditional bioethanol production process from sugarcane with the production of bioethanol from sugarcane bagasse using an Organosolv process with dilute acid hydrolysis is analyzed. A simulation of the process including traditional and hydrolysis plants was performed using a process design software, permitting identification of streams and their energy requirements. Pinch Analysis was used to determine the minimum hot utility obtained with thermal integration of the plant in order to find the maximum availability of bagasse that can be used for bioethanol production. Results for the thermal integration of traditional bioethanol production process and hydrolysis plant showed that an increase in bioethanol production of about 18 % is possible when using 60 % of sugarcane bagasse in hydrolysis, which is the fraction of available bagasse after enough energy is produced to supply the demand of the plant.

Keywords: sugarcane, bioethanol, process integration, Organosolv, dilute acid hydrolysis.

1. INTRODUCTION

Increase in oil prices and in greenhouse gas emissions have motivated the search for alternative forms of energy all around the world. Bioethanol is one of the most important renewable fuels, and sugarcane is so far the most viable raw material for its production. The large potential for increasing sugarcane production in Brazil and the forecasted international demand for the biofuel, as a substitute or complement of gasoline for the reduction of greenhouse gas emissions, have motivated the investigation and development of more efficient process configurations for bioethanol production, including processes using lignocellulosic substances as raw materials. Brazil has produced bioethanol from sugarcane bagasse, which is one of the main byproducts of sugarcane processing. Sugarcane bagasse at plant site. Bioethanol from sugarcane bagasse may share part of the infrastructure where conventional bioethanol from sugarcane is produced, such as fermentation and distillation units. The product obtained after hydrolysis may be diluted in the solution of sugars obtained from sugarcane, thus decreasing the impacts of inhibitors, such as furfural and its derivatives formed during cellulose hydrolysis, on the fermentation step.

Sugarcane bagasse is mainly composed by cellulose (30 - 40 % mass), hemicellulose (25 - 35 % mass) and lignin (Sun *et al.*, 2004), and like other lignocellulosic materials is resistant to enzymes or microorganisms attack. The hemicellulosic fraction is easily converted to pentose, but the cellulosic fraction is highly resistant to enzymatic or acid hydrolysis. Thus, a pretreatment is necessary in order to allow cellulose conversion into fermentable sugars.

One of the many options for producing bioethanol from lignocellulosic materials is the Organosolv process with dilute acid, and rapid hydrolysis process called DHR is being tested under semi-industrial scale in Brazil for the production of 5000 L/day of ethanol. Is this process, sugarcane bagasse undergoes simultaneous delignification and saccharification in a hydrolysis reactor with an Organosolv solvent containing about 60:40 ethanol:water (% w) and sulfuric acid (0.5 % w). When enzymes technology for promoting cellulose hydrolysis becomes feasible, the Organosolv process may be used as an efficient method of biomass pre-treatment, producing a cellulose suspension of high quality and concentration susceptible to enzymes attack.

In this work simulation of bioethanol production processes from sugarcane and sugarcane bagasse were carried out using software UniSim Design. Thermal integration of process streams was done using Pinch Analysis to minimize hot utility requirements and determine the amount of surplus bagasse which can be delivered to hydrolysis plant, after supplying the energy requirements of the plant.

2. BIOETHANOL PRODUCTION PROCESS

In conventional bioethanol production, sugarcane is used as raw material. The main steps in anhydrous bioethanol production process are: reception and cleaning of sugarcane, extraction of sugars, juice treatment (removal of sand, fiber and impurities), concentration, sterilization, fermentation, distillation and dehydration. A mass balance of the process was made prior to the simulation, based on data from a large scale plant, Usina da Pedra, a sugar and ethanol factory located in the town of Serrana, São Paulo state, Brazil, and from the literature.

Sugarcane bagasse is one of the main by-products generated in conventional bioethanol production. Nowadays, bagasse produced is burnt in boilers for production of steam and electric energy. Sugar and ethanol factories are usually equipped with boilers for production of 22 bar (300 °C) steam, thus being self sufficient in electric and thermal energy. This condition gives place to a generation of a bagasse surplus equal to approximately 7 %. Increase of surplus bagasse is possible when more efficient boilers are used, ethanol production process is optimized and sugarcane trash is efficiently recovered from the field. A possible way to obtain bioethanol from lignocellulosic materials is through Organosolv process with dilute acid hydrolysis, which is being tested under semi-industrial scale in Brazil producing 5000 L/day of ethanol (Rossell et al., 2005). An optimized version of this process was simulated, based on three main steps: pre-hydrolysis of hemicellulose, delignification and cellulose hydrolysis. This configuration allows the removal of pentoses prior to the extreme conditions of cellulose hydrolysis, what diminishes pentose decomposition and consequent production of fermentation inhibitors such as furfural, leaving cellulose and lignin fractions unaltered (Aguilar et al., 2002). Since hydrolysis reaction uses H_2SO_4 as catalyst, this configuration would also allow the production of lignin without traces of sulfates, so lignin recovered could be burnt in conventional boilers with no corrosion risks. In this process cellulose can be efficiently hydrolyzed using dilute H_2SO_4 to produce glucose, which is supplied to conventional fermentation units to increase the amount of ethanol produced, using the same planted area. The pentoses obtained from bagasse hemicellulose fraction may be used to produce alternative chemicals, such as furfural and xylitol, and lignin may be burnt in boilers to produce steam and electric energy.

3. SIMULATION

Simulations were carried out using software UniSim Design from Honeywell. Hypothetic components were created for: bagasse components (cellulose, hemicellulose and lignin); sand, with properties considered equal to those of SiO₂; impurities, represented by potassium salts and aconitic acid, since those constitute the majorities of the impurities present in sugarcane (Mantelatto, 2005); input materials such as phosphoric acid and lime; calcium-phosphate, the main salt formed during liming operation, of great importance in removal of impurities during settlement; minerals, represented by K_2O ; yeast, with composition $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$; pentose and HMF, products of bagasse hydrolysis. Properties for bagasse components and pentose were obtained in (Wooley and Putsche, 1996); molecular weight of yeast is calculated directly, and density considered equal to that of water; all other components have their properties available in (Perry and Green, 1999). All reducing sugars are considered dextrose; all other components (water, sucrose, ethanol, carbon dioxide, glycerol, succinic acid, acetic acid, isoamyl alcohol, sulphuric acid, monoethyleneglycol) are part of UniSim database.

NRTL was chosen for calculating activity coefficient of the liquid phase, and the equation of state SRK for the vapor model. It was verified that the NRTL model was the one that calculated elevation of the boiling point of sugar solutions with larger accuracy, when compared to UNIQUAC or equation of state Peng-Robinson. For the extractive distillation process, the model UNIQUAC and the model SRK were used.

3.1. Simulation of bioethanol production process from sugarcane

Simulation of conventional bioethanol production process was carried out based on the production of 1000 m³/day of anhydrous bioethanol in an autonomous distillery. Some improvements of bioethanol production process were considered in the simulation, such as: substitution of water in the cleaning of sugarcane by a dry-cleaning system, aiming decrease of sugar losses; increase on ethanol content of the wine, considering efficient sterilization of juice prior to fermentation process and decrease of fermentation temperature, using efficient cooling methods; and feed of hydrated ethanol in vapor phase in the extractive distillation process with monoethyleneglycol (MEG).

Extraction, Juice Treatment, Concentration and Sterilization

Sugarcane is cleaned in a dry cleaning system, which removes 70 % of dirt, before entering the mills, in which sugarcane juice and bagasse are obtained. Mills extraction efficiency is considered equal to 96 %. During extraction of sugars in the mills imbibition water, which comes from the multiple effect evaporators (MEE) condensates, must be

used to enhance sugar extraction. Sugarcane bagasse is burnt in boilers to generate steam and electricity; it may also be used as raw material for bioethanol production in the hydrolysis process.

In order to be efficiently used as a carbon source for bioethanol production, sugarcane juice must be treated so as to obtain the best conditions for fermentation, such as adequate pH, sugar and impurities concentrations, bacteria contamination and temperature, in a series of physical and chemical treatments. Firstly, sugarcane juice passes through screens and hydrocyclones removing dirt, sand and fibers. Following this physical treatment phosphoric acid is added to the juice; after being heated from 30 to 70 °C juice receives lime and is heated for a second time from about 70 to 105 °C before the flash tank, where air bubbles are removed. The degasified juice receives a flocculant polymer and is decanted, aiming removal of insoluble impurities, including calcium phosphates formed during the liming step. The mud obtained in the decanters is filtered and the liquid phase returns to the process just after the liming step. The clarified juice must be concentrated to achieve adequate sugars concentration, what is done on MEE. Only part of the clarified juice must be concentrated. Simulations were carried out considering sucrose content in the concentrated juice equal to 65 % (w). In the first stage of the MEE steam must be used to heat the juice. A vapor bleed may be done on the first effects to provide heat that can be used on other operations. The final juice, made up by clarified and concentrated juice, contains about 21 % sucrose (w) and is heated up to 130 °C, then it is cooled down to fermentation temperature (28 °C) using cold water, constituting the sterilized juice which is fed to the fermentor.

Fermentation

The sterilized juice is added to the fermentor along with the yeast media, which is made up by a yeast suspension containing about 28 % yeast (v) and comprises 25 % of the reactor volume. Fermentation was carried out at 28 °C, and ethanol content of the wine can reach 13 °GL (approximately 10.5 % ethanol mass basis). Calculation for fermentation kinetics was based on parameters estimated by Rivera *et al.* (2006) and solved with 4th order Runge-Kutta method. Conversion of fermentation by-products such as glycerol, succinic and acetic acids and isoamyl-alcohol were calculated from data obtained at the literature and is shown in Table 1. To achieve this higher ethanol content batch fermentation must be conducted for a longer time (about 15 hours) and an alternative cooling method, such as an absorption machine, is necessary to provide water at temperatures low enough to maintain reactor cooled.

Product	Conversion (%)
Ethanol	90.48
Glycerol	2.67
Succinic acid	0.29
Acetic acid	1.19
Isoamyl alcohol	3.1 E ⁻⁰⁴
Yeast	1.37

Table 1. Product formation based on glucose consumption in the fermentor.

Wine obtained in the fermentor is centrifuged for recovery of yeast cells, which are treated to avoid contamination and recycled back to the reactor. Gases released on fermentation are washed to recover ethanol in an absorption column. The alcoholic solution obtained is mixed with the centrifuged wine and fed to the distillation columns.

Distillation and Dehydration

A conventional distillation system was simulated. In conventional bioethanol distilleries wine is fed to distillation columns, where it is pre-concentrated up to 50 % (w) ethanol, producing phlegms in both liquid and vapor phases, as well as vinasse in the bottom and 2^{nd} grade ethanol in the top. Phlegms are fed to rectification column, in which hydrated ethanol containing 93 % (w) ethanol is obtained in the top, as well as fusel oil as side draws and phlegmasse as bottom product. Those columns operate at pressures slightly above atmospheric, ranging from 116 to 152 kPa.

Hydrated ethanol in vapor phase is dehydrated in an extractive distillation process with MEG, which uses an extractive column at atmospheric pressure (1.01 bar) and a recovery column at 0.20 bar to avoid high temperature and solvent decomposition. The solvent is cooled before fed to the extractive distillation.

Since the bottom temperatures of both extractive and recovery columns are relatively high (137 and 150 °C, respectively), both reboilers must be operated with high pressure (6 bar) steam.

3.2. Simulation of bioethanol production process from sugarcane bagasse

Bioethanol production process from sugarcane bagasse was based on an Organosolv process with dilute acid hydrolysis, which shares part of the infrastructure where conventional bioethanol from sugarcane is produced, such as fermentation and distillation units. The product obtained after hydrolysis is diluted in the solution of sugars obtained from sugarcane, thus decreasing the impacts of inhibitors, such as furfural and its derivatives formed during cellulose hydrolysis, on the fermentation step.

Pre-hydrolysis of bagasse

In order to remove hemicellulose and efficiently allow its use as a raw material, since there is no commercial technology for pentose fermentation to produce ethanol, a pre-hydrolysis process using dilute acid hydrolysis is

considered. Kinetic data for the pre-hydrolysis reactions (conversion to pentose, decomposition to furfural and acetic acid and formation of glucose) are available in Aguilar *et al.* (2002). Calculation was made in order to obtain the conversion for the optimum conditions observed in laboratory: 122 °C, 2 % (w) H₂SO₄ and residence time of 24.1 minutes. For these conditions a conversion of hemicellulose to pentose of 81.4 % can be obtained, with decomposition to furfural and acetic acid equivalent to 1.8 and 0.4 %, respectively, and glucose formation from the hemicellulosic fraction 1.7 %. Bagasse is heated by injection of steam prior to entering the reactor. A flash is used in the pre-hydrolysis reactor in order to maintain reaction temperature at 122 °C. The flash liquid phase, containing about 40 % water, is washed and filtered, when a liquor containing about 8 % pentose (w) and a solid phase containing lignin and cellulose are obtained. Wash water flow is twice that of pre-hydrolysis products flow (volume basis). The pentose liquor obtained can be used in various chemical feedstock routes for production of different chemicals, such as furfural or xylitol.

Delignification

Delignification of pre-hydrolyzed sugarcane bagasse is made using an Organosolv solvent. In this process the mixture of lignin and cellulose (50 % water, mass basis) obtained in the pentose filter is mixed with Organosolv solution in a rate of 5 m^3 of solution (55 % ethanol, mass) per ton of pre-hydrolyzed bagasse. The mixture is then pressurized and heated (180 °C). In this process lignin is dissolved, while no significant chemical reactions occur.

In order to recover Organosolv solvent, the product of delignification is depressurized down to 5 bar, when an ethanol-rich vapor phase is recovered. The condensed phase is filtered; the liquid phase containing dissolved lignin in Organosolv solution is recovered and fed to the distillation column, along with the other streams containing Organosolv solution. The solid phase containing cellulose is washed and filtered again, in order to enhance solvent recovery.

Cellulose Hydrolysis

The cellulose obtained in the delignification step is diluted in water so as to obtain 10 % (w) solids concentration in the mixture. Sulfuric acid is added to the mixture until a concentration of 0.07 % (w) of H_2SO_4 is obtained. The mixture is pressurized (about 36 bar), heated (205 °C) and fed to the hydrolysis reactor. Under these conditions a conversion of chemical grade cellulose equal to 80.6 % was observed in laboratory (Xiang *et al.*, 2003), so this value was considered as basis for the simulation. A decomposition of glucose of 2 % was considered, as well as hydrolysis of the unreacted hemicellulose remaining in the mixture (conversion of 99 %) and decomposition of pentose to furfural (80 %). The product of reaction (extract) is cooled by heat exchange with Organosolv solution that is fed to the distillation column, which operates at high pressure (5 bar). The extract is filtered for removal of unreacted solids and a liquor containing about 9 % glucose is obtained, which is flashed and concentrated in a MEE system mixed with sterilized sugarcane juice and fermented for ethanol production.

3.3. Simulation of cogeneration system

A steam based-cycle cogeneration system was simulated in the Engineering Equation Solver Software from F-Chart, composed basically by boiler, steam turbine, deaerator and pumps. A back-pressure steam turbine was simulated with two extractions of steam (21 and 6 bar) to attend the process requirements. De-superheaters are used to reduce the temperature of the steam consumed by the process to saturation condition. Electric engines are being considered as prime movers for the juice extraction system. The parameters adopted for the simulation of this system are presented in Table 2, as well as the electric consumption of the process. Thermal and electrical energy requirements of the process are supplied by this system and the surplus electricity generated would be available for sale to the grid.

rable 2. rataliteters of the cogeneration system.	
Parameter	Value
Live steam pressure (bar)	90
Live steam temperature (°C)	520
Boiler thermal efficiency $(\%)^1$	85
High pressure steam turbines isentropic efficiency $(\%)^2$	72
Medium pressure steam turbines isentropic efficiency $(\%)^3$	81
Pump Isentropic Efficiency (%)	75
1 st Extraction pressure (bar)	21
Electric engines efficiency (%)	98
2 nd Extraction pressure (bar)	6
Turbine back pressure (bar)	2.5
Deaerator operation pressure (bar)	2.5
Electric power demand of distillery (kWh/t of cane)	12
Mechanical power demand of cane preparation and juice extraction (kWh/t of cane)	16
Note: $\frac{1}{2}$ UV here, $\frac{2}{2}$ which pressure 21 here $\frac{3}{2}$ which pressure 2.5 here	

Table 2.	Parameters	of the	cogeneration	system

Note: 'LHV base; 'outlet pressure 21bar; 'outlet pressure 2.5bar

In this paper it was considered that 50% of the sugarcane trash available at the field could be recovered and transported to the mill in order to be used as fuel in the cogeneration system, supplying steam to the bioethanol production. This figure is considered feasible in the years to come. Some bagasse should be diverted for the same purpose, once 50% of trash recovery is not sufficient to raise the steam required by the distillery. Lignin recovered in the hydrolysis plant is also used as fuel complementing the energy available for the boilers. Table 3 presents data of biomass availability and fuels' Low Heating Values (LHV).

Table 3. Parameters considered for fuels.						
Parameters	Bagasse	Trash	Lignin			
Availability ¹	120	140	220^{3}			
Moisture as burned	50%	15%	50%			
LHV (MJ/kg) ²	7.52	12.96	12.36^{3}			

Notes: ¹dry basis; as kg/t cane for bagasse and trash, and as kg/t of hydrolysed bagasse for lignin. ²as burned, i.e., with moisture. ³calculated based on data presented by Silva (1995)

4. PROCESS INTEGRATION

The amount of bagasse available for the hydrolysis process was calculated based on the steam consumption of the bioethanol distillery. Process integration procedure was used to minimize hot utility requirements, increasing the surplus bagasse which can be delivered to the hydrolysis plant.

The Pinch Point Method described by Linnhoff et al. (1982) was used to analyze the streams of the process which are available for thermal integration. The method developed by works of Hohmann (1971), Umeda et al. (1978-1979) and Linnhoff and Flowers (1978a-b) uses enthalpy-temperature diagrams to represent the streams of the process and to find the thermal integration target for them, considering a minimum approach difference of temperature (Δt_{min}) for the heat exchange.

The thermal integration target obtained indicates the minimum requirements of external hot and cold utilities for the process. This analysis is useful to represent all the streams available for heat exchange in one diagram, being possible to evaluate the effect of modifications in the process parameters before the heat exchange network design.

For the integration of the autonomous bioethanol distillery with the acid hydrolysis plant the procedure is divided in two basic steps. First the thermal integration of the bioethanol production process from sugarcane juice is implemented to reduce the hot utility requirements, maximizing the sugarcane bagasse available for the hydrolysis process. Second, the integration of the hydrolysis plant is performed considering initially that 75% of the bagasse produced in the extraction system is available for the hydrolysis process. An iterative procedure is used to find the maximum bagasse that can be delivered to the hydrolysis process considering the energy demand of the whole plant.

4.1. Integration of the bioethanol production process from sugarcane (Traditional distillery)

Data obtained in the simulation of an autonomous bioethanol distillery consuming 493t cane/h were used in the thermal integration procedure. Table 4 shows the available streams parameters.

Tuble 1. Dutt of considered streams for thermal integration of the traditional distincty.						
	Description	T _{initial} (°C)	T_{final} (°C)	Heat Flow (kW)		
Hot streams						
H1	Sterilized juice	130	28	27,642		
H2	Fermented wine	28	24	6,256		
H3	Vinasse	112	35	31,980		
H4	Anhydrous ethanol cooling	78	35	10,729		
H5	Vapor condensates	107	50	10,499		
H6	Condenser Column B	82	82	23,983		
H7	Condenser Extractive Column	78	78	10,935		
Cold streams						
C1	Raw juice	30	70	21,062		
C2	Limed Juice	74	105	20,553		
C3	Juice for sterilization	96	130	9,287		
C4	Centrifuged wine	28	82	27,038		
C5	Reboiler Column A	112	112	44,168		
C6	Reboiler Column B	108	108	4,311		
C7	Reboiler Extractive Column	111	137	9,819		
C8	Reboiler Recovery Column	150	150	2,191		

Table 4. Data of considered streams for thermal integration of the traditional distillery

Some streams with less than 1000kW of heat flow were not taken into consideration in the analysis because of their low thermal integration potential. The integration of the evaporation station with the background process was performed in a second step. This procedure previously applied by Ensinas (2008) in sugarcane mills permits the simplification of the analysis, maximizing the vapour bleeding use and reducing the total exhausted steam consumption in the process.

In this analysis a single-effect absorption system, with COP 0.65, was used to attend the cold utility requirements of the fermentation step, consuming for that, vapour from the third effect of the evaporation system as heating source.

Thus, following the procedure presented by Linnhoff et al. (1982) the Composite Curve (CC) and Gran Composite Curve (GCC) of the background process could be plotted out (Figures 1 and 2) and the targets determined. The Pinch Point temperature was identified at 101°C for a global Δt_{min} of 10°C. The software presented by Elsevier (2007) was used for the calculation of the targets and drawing CC and GCC curves.



The targets for the hot and cold utilities obtained with this analysis were respectively 66674kW and 77853kW. To reach these targets a heat exchange network was designed dividing the process in two zones, one above the Pinch, where only hot utilities are used, and the other below the Pinch, where only cold utilities are used.

After thermal integration of hot and cold streams above the Pinch and the initial heat exchange network design, vapour bleeding consumption for each evaporator was determined. A co-current flow five-effect evaporation system was considered, concentrating the juice between 15-65% of sucrose content. The vapour bleeding was maximized to attend remaining heat requirements of the background process streams, respecting the minimum difference of temperature between the vapour and the cold stream.

For the vapour streams a Δt_{min} of 4°C was adopted, allowing the final minimum approach temperature of 7°C between vapour and background process cold stream.

4.2. Integration of the bioethanol production process from bagasse (Hydrolysis plant)

As a simplification of the analysis, the integration of the hydrolysis plant was performed separately, and then the integration with the autonomous distillery was done in an iterative procedure to define the final process configuration.

The same steps adopted for the traditional distilleries integration were used for the hydrolysis plant, integrating first the background process and then calculating the possible vapour bleeding of the evaporation system used to concentrate the hydrolyzed liquor. Table 5 shows data of hydrolysis plant background process streams and Figures 3 and 4 show the CC and GCC of the hydrolysis plant background process.

The Pinch Point of hydrolysis plant analysis was identified at 82°C with hot and cold utilities targets of 73980kW and 65557kW, respectively.

The concentration of the hydrolyzed liquor was simulated in a MEE with the same configuration used in the traditional distillery process, increasing the concentration of part of the liquor up to 65% of glucose content. The final concentration of the liquor mixed to the sugarcane juice was 25%.

	Description	T _{initial} (°C)	T _{final} (°C)	Heat Flow (kW)
Hot streams				
H8	Hydrolyzed liquor cooling	93	28	2,880
H9	Organosolv solvent condensation	87	81	62,946
H10	Condenser Organosolv Recovery Column	133	131	5,652
Cold streams				
C9	Delignification	77	180	31,859
C10	Cellulose for the hydrolysis reactor	77	205	19,924
C11	Reboiler Organosolv Recovery Column	152	152	28,118

Table 5. Data of considered streams for thermal integration of the hydrolysis plant.



Figure 3. Composite Curves of Background Process of the hydrolysis plant.



Figure 4. Composite Curves of Background Process of the hydrolysis plant.

5. FINAL RESULTS AND CONCLUSION

After implementing the thermal integration procedure described above it was possible to determine the bagasse available for the hydrolysis process, maximizing the production of bioethanol in the distillery. The complexity of the analysis was reduced with the division of the plant in two parts, traditional and hydrolysis plant, being the fermentation and distillation systems the only common equipments. Final steam consumption of the process is shown in Table 6.

1	<u> </u>		
	Steam - 2.5 bar (kg/h) ¹	Steam - $6bar (kg/h)^1$	Steam - 21bar $(kg/h)^1$
Multi-effect evaporator (traditional plant)	57,205		
Juice sterilization	5,858	4,711	
Reboiler Column A	72,624		
Reboiler Column B	7,089		
Reboiler Extractive Column		16,799	
Reboiler Recovery Column		3,749	
Delignification	6,140	15,515	18,402
Cellulose heating	3,090	7,807	16,729
Reboiler Organosolv solvent recovery column		48,180	
Multi-effect evaporator (hydrolysis plant)	24,162		
Pre-hydrolysis	13,155		
	Notes ¹ seturated steam		

Fable 6. Final steam consur	nption of the integrated	distillery (traditional	l and hydrolysis plants).

The energy balance in the cogeneration system showed that 60% of the total bagasse would be available for the production of bioethanol. The final products of the distillery that crushes 493 t cane/h are presented in Table 7.

The main objective of this paper was to perform a simulation and thermal integration analysis of the traditional distillery with diluted acid hydrolysis plants in order to evaluate the availability of bagasse and the requirements of external fuel as sugarcane trash. It can be concluded that the reduction of steam consumption is crucial for the

Note: 'saturated steam

feasibility of the hydrolysis plants. Other alternatives of thermal integration could also increase the available bagasse, being the dual-pressure distillation system and vapour re-compression in the evaporation station the most promising options.

Product	Value
Anhydrous Bioethanol produced from sugarcane juice (L/t cane)	
Anhydrous Bioethanol produced from bagasse (L/t cane)	15.1
Total Anhydrous Bioethanol produced (L/t cane)	99.6
Pentoses (kg/h, in a 9 % mass basis solution)	10,300
Non reacted solids – mainly cellulose (kg/h, 50 % water)	5,100
Surplus electricity produced (kWh/t cane)	51.1

Table 7. Final products of the distillery.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge FAPESP and FINEP for financial support.

7. REFERENCES

- Aguilar, R., Ramírez, J.A., Garrote, G. and Vázquez, M., 2002, "Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse", Journal of Food Engineering, Vol. 55, pp 309-318.
- Elsevier Ltd., 2007. "Pinch Analysis Spreadsheet". 20 Nov 2007, <<u>http://books.elsevier.com/companions/0750682604</u>>.
- Ensinas, A. V., 2008, "Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar". PhD Thesis. School of Mechanical Engineering, State University of Campinas.
- Goldemberg, J., 2007, "Ethanol for a Sustainable Energy Future". Science, Vol. 315, pp. 808-810.
- Hohmann, E.C., 1971 "Optimum Networks for Heat Exchange". PhD Thesis, University of Southern California.
- Linnhoff, B., Flower, J.R., 1978a, "Synthesis of heat exchanger networks: I. systematic generation of energy optimal networks", AIChE Jl., Vol. 24, pp. 633-642.
- Linnhoff, B., Flower, J.R., 1978b, "Synthesis of heat exchanger networks: II. Evolutionary generation of networks with various criteria of optimality", AIChE Jl., Vol. 24, pp. 642-654.
- Linnhoff, B. et al., 1982, "User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy". Warks, England: The Institution of Chemical Engineers, 247p.
- Mantelatto, P.E., 2005, "Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento", Dissertation (Master in Chemical Engineering), Federal University of São Carlos.
- Perry, R.H. and Green, D.W., 1999, "Perry's Chemical Engineering Handbook", McGraw-Hill, 7th edition, New York.
- Rivera, E.C. et al., 2006, "Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature", Process Biochemistry, Vol. 41, pp 1682-1687.
- Rosillo-Calle, F. and Cortez, L.A.B., 1997, "A review of the Brazilian Ethanol Programme", Biomass and Bioenergy, Vol. 14, pp 115 124.
- Rossell, C.E.V., Lahr Filho, D., Hilst, A.G.P. and Leal, M.R.L.V., 2005 "Saccharification of sugarcane bagasse for ethanol production using the Organosolv process", International Sugar Journal, Vol. 107, pp 192-195.
- Silva, F.T., 1995, "Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana". Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Tese (Doutorado).
- Sun, J.X., Sun, J.F., Zhao, H. and Sun, R.C., 2004, "Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse", Polymer Degradation and Stability, Vol. 84, pp 331-339.
- Umeda, T., Itoh, J. and Shiroko, K., 1978, "Heat exchange system synthesis", Chem. Engng. Progr., v. 74, pp. 70-76.
- Umeda, T., Harada, T., Shiroko, K., 1979, "A thermodynamic approach to the synthesis of heat integration systems in chemical processes", Comput. Chem. Engng., v. 3, pp.273-282.
- Wooley, R.J., Putsche, V., 1996, "Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components", 12 Nov. 2007, <www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf>.
- Xiang, Q., Kim, J.S. and Lee, Y.Y., 2003, "A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis of cellulose", Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 105-108, pp 337-352.

8. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.