

ETANOL COMO COMBUSTÍVEL.

Producción de etanol de azúcar de caña (1ª generación) y de Hidrólisis de bagazo (2ª generación)



UNICAMP



Ciência e Tecnologia
Ministério da Ciência e Tecnologia

ETANOL COMO COMBUSTIBLE.

Carlos Eduardo Vaz Rossell

Ingeniero Químico.

**M. Sc e Dr. Sc en Ingeniería de Alimentos,
UNICAMP.**

Grupo Energia-Projeto Etanol (MCT/NIPE)

Caixa Postal 6192 - CEP 13084-971

Campinas- SP

Fone (0xx19) 3512-1121

e-mail: crossell@energiabr.org.br



Proyecto Etanol GCEE/MCT

Potencial de
expansión
de la producción de
Etanol de caña de
azúcar

Factores favorables convergentes

- 1 – Pico de producción de petróleo en los países no-OPEP ocurrirá en 5 años y en países miembros posiblemente entre 5 y 10 años.**
- 2 – Expectativa de precios elevados de Petróleo y Gas Natural > US\$ 60,00/barril.**
- 3 – Calentamiento Global. Reconocimiento progresivo de sus efectos en el clima y de su correlación con la emisión de gases de efecto invernadero debido a la quema de combustibles fósiles.**

Proyecciones de los Consumos de Gasolina y Alcohol Combustible (billones de litros/año)

	<u>2004</u>	<u>2025</u>
Gasolina	1.200	1.700 (1)
Alcohol Comb.	26 (2)	205 (3)

Notas:

- 1) *National Energy Information Center (NEIC)*
- 2) **Brasil e EUA**
- 3) **Sustituir 10% de gasolina**

Escenarios

- Se están desarrollando dos escenarios, en el espacio temporal de 20 años, hasta 2025, con el objetivo de la exportación de etanol:
 - **Escenario 1 (10%)**: producción de 220 billones de litros/etanol/año
 - **Escenario 2 (5%)**: producción de 110 billones de litros/etanol/año.

ETANOL COMO COMBUSTIBLE.

Protocolo de Kioto

Reducción de las emisiones de gases a 5% abajo de 1990 hasta 2008-2012, por los países industrializados.

- Reducción de sus emisiones en nivel doméstico.
- Reducción a través de "mecanismos flexibles" (Comercio de Emisiones, el Mecanismo de Desarrollo Limpio y la Implantación Conjunta).

El Protocolo de Kioto no impone nuevos compromisos para los países en desarrollo a más que aquellos establecidos en la Convención sobre el Clima de las Naciones Unidas, de 1992.



ETANOL COMO COMBUSTIBLE

- Oportunidad para el Sector sucro-alcoholero se afirmar como productor de etanol, energía y otros productos a partir de materias primas agrícolas de origen renovable, operando dentro de un *ciclo verde*.
- Secuestro efectivo del CO₂ (Macedo et al).
- Balance entre energía utilizada en la agroindustria y la producida es netamente positivo (Macedo et al).

ETANOL COMO COMBUSTIBLE.

Secuestro de dióxido de carbono (según Macedo et al)

- Computando las emisiones efectuadas en el ciclo de producción de etanol a partir de caña de azúcar y las evitadas a través del etanol carburante y el bagazo substitutivos de combustibles de origen fósil, se llega a un secuestro efectivo de CO₂.

Emisiones líquidas evitadas:

En la producción de AEAC: 0,221 Ton CO₂ equiv./ TC

En la producción de AEHC: 0,147 Ton CO₂ equiv./ TC

Etanol Anhidro (AEAC) 2,6 a 2,7 Ton CO₂ equiv./ m³ etanol

Etanol hidratado (AEHC) 1,8 a 1,9 Ton CO₂ equiv./

ETANOL DE CAÑA (1ª Generación)

	Consumida	Producida
Agricultura	201.80	
Industria	49.40	
Etanol producido		1921.30
Bagazo excedente		168.70 (MJoule/TC)
Totales	251.20	2090.00 (7300 MJ están disponibles en la caña cosechada)
Producción/Consumo		8.3

Balance energético (agricultura e industria)



ETANOL COMO COMBUSTIBLE.

Expectativa de evolución/°de productores de azúcar a productores de Biocombustibles e EE°.

- **Usina de Azúcar (fabricante de alimentos);**
- **Etapa actual:** Usina con destilería anexa para producción de azúcar y etanol con autosuficiencia energética.
- **Próxima etapa:** Producción máxima de etanol, generación de excedentes de energía con aprovechamiento máximo do bagazo y residuos de caña;
- **Etapa futura: Etanol de 1ª Generación y de 2ª Generación (bagazo), Energía Eléctrica y Biorefinería de nuevos productos a partir de la caña**



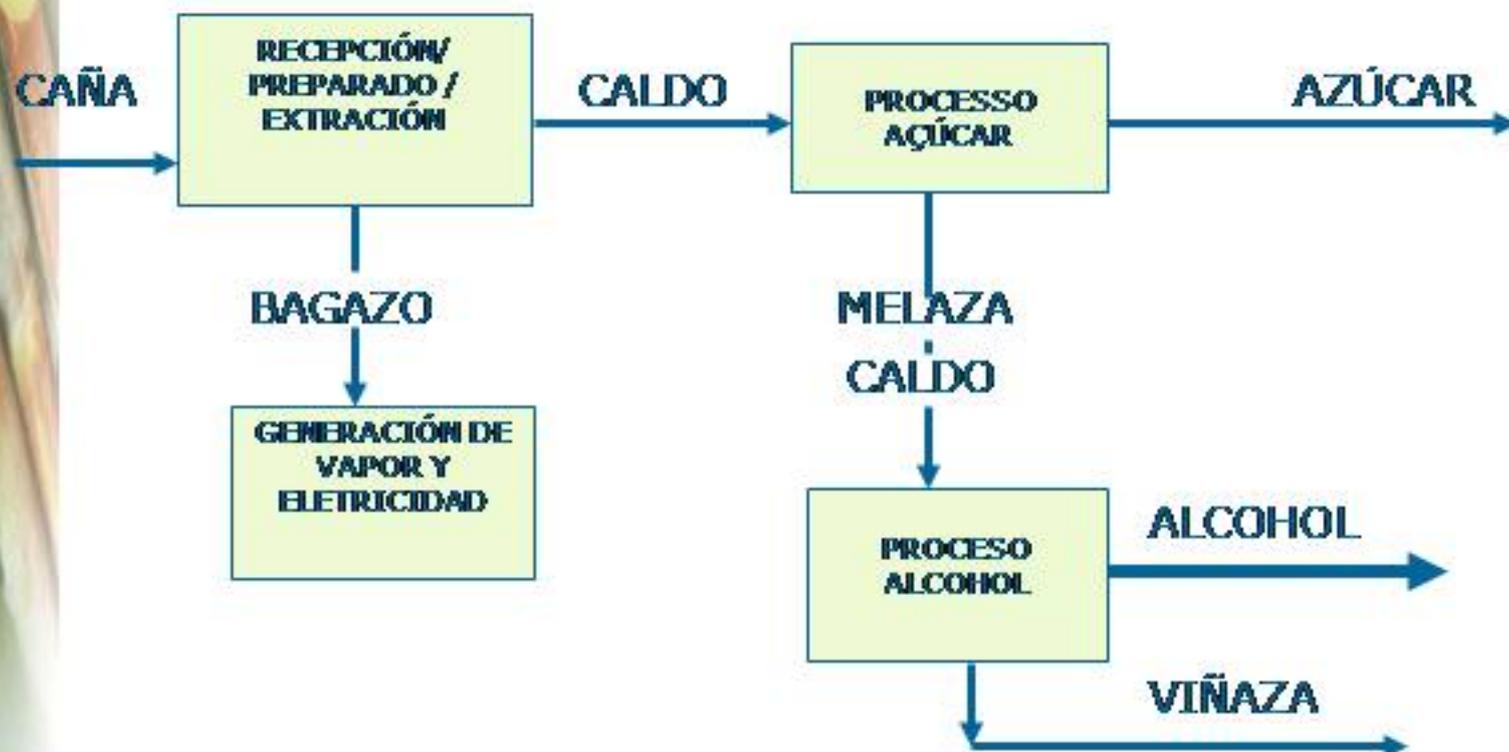
ETANOL COMO COMBUSTIBLE.

- **Azúcar: 12-18%**
- **Fibra: 12-14% (sin computar los residuos de la cosecha (aproximadamente 12-14% adicional))**
- **Cera 0,1-0,3%**
- **Cenizas: 2-3%**

Composición de la Caña de Azúcar después de la cosecha

ETANOL DE CAÑA (1ª Generación)

PRODUCCIÓN DE AZÚCAR Y ALCOHOL



ETANOL COMO COMBUSTIBLE.

Conversión de la sacarosa de la caña

Usina de azúcar

-Azúcar:	120 kg/TC
-Etanol do melaza:	7 VTC

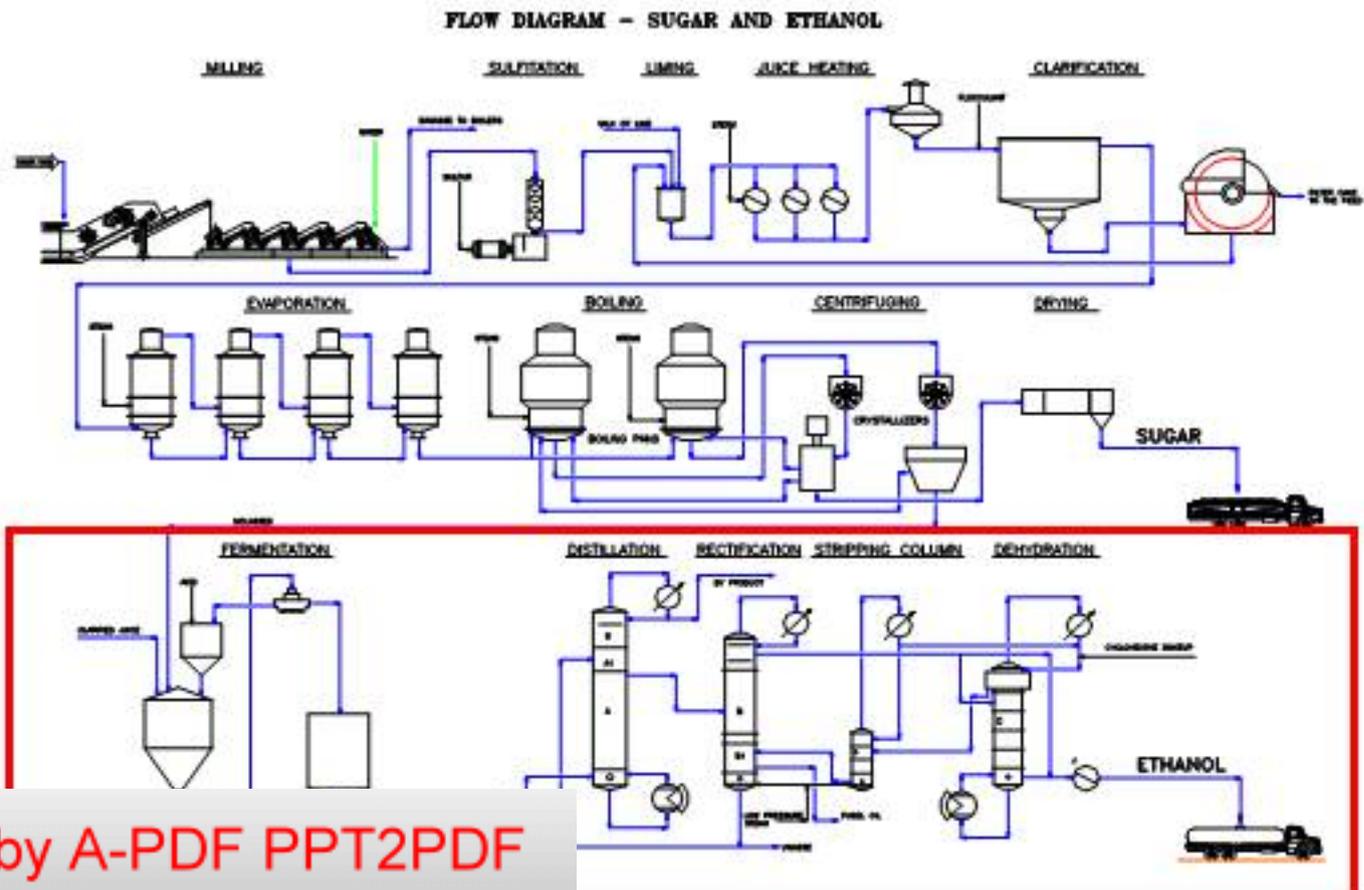
Azúcar / Etanol (50/50) (Usina con Destilería anexa)

-Azúcar:	67 kg/TC
-Etanol:	42 VTC

Etanol (Destilería Autónoma)

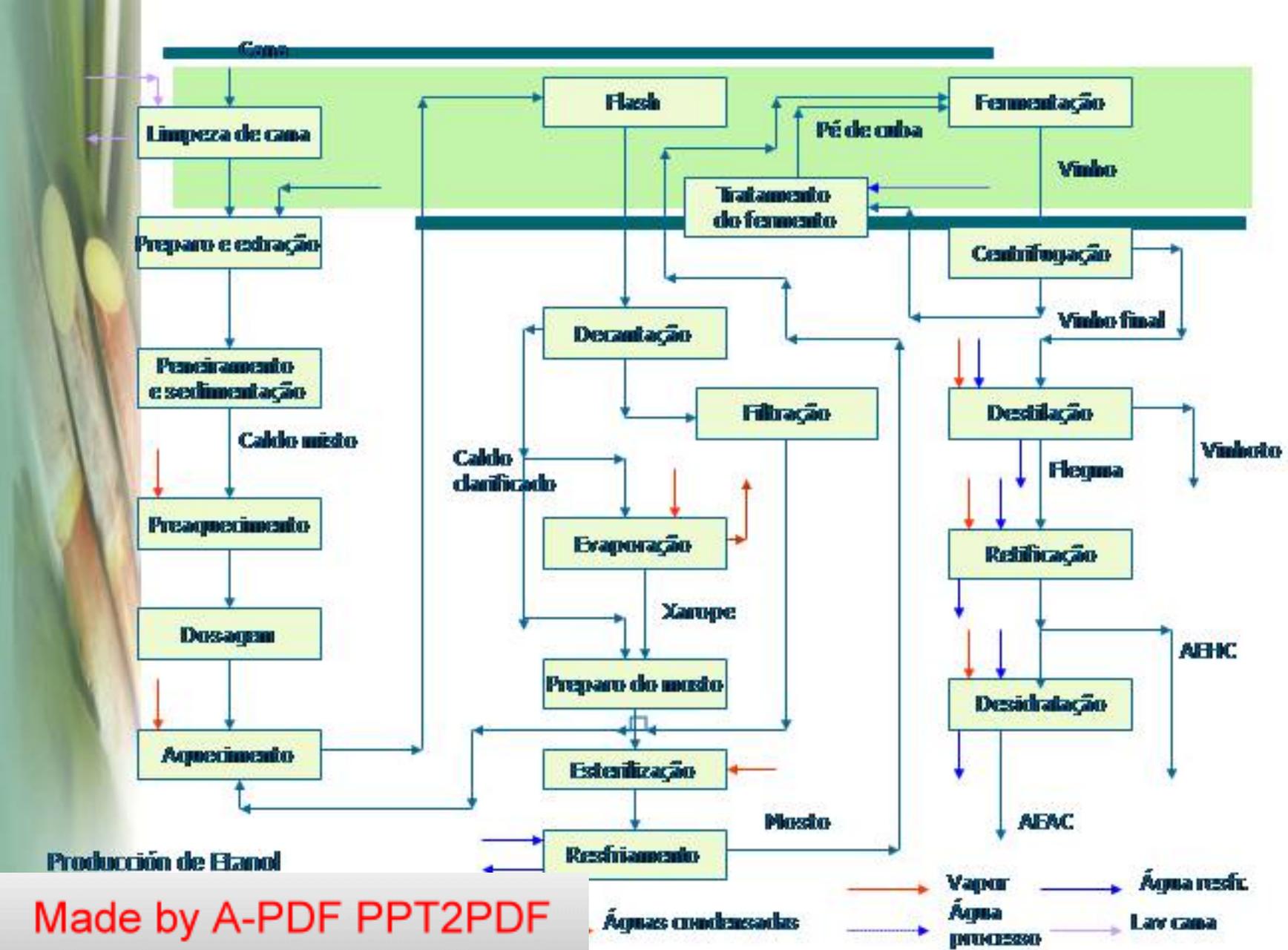
-Etanol:	85 VTC
----------	--------

Tecnología para producción de etanol

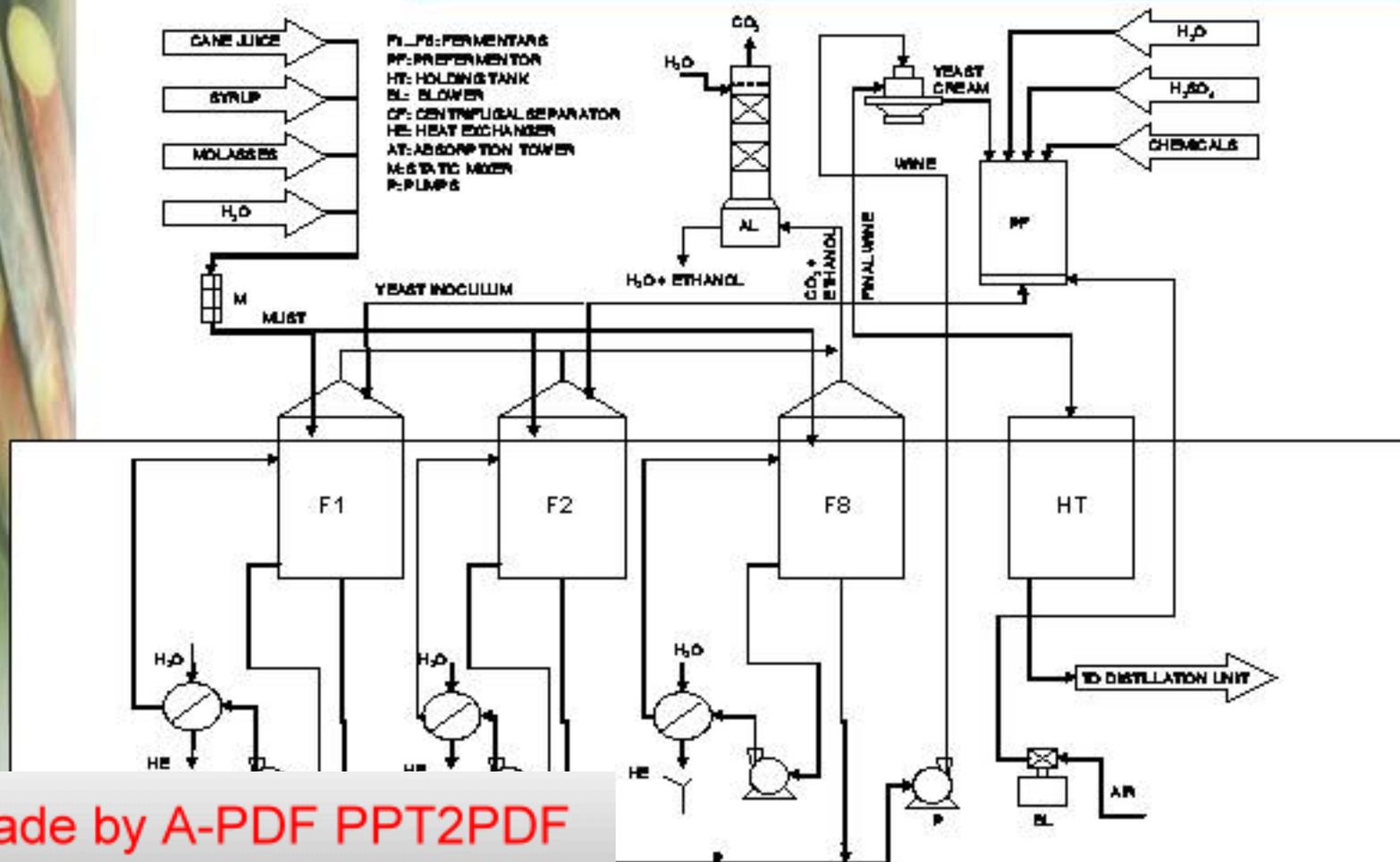


Procesamiento de caña de azúcar a etanol y energía eléctrica (optimización)

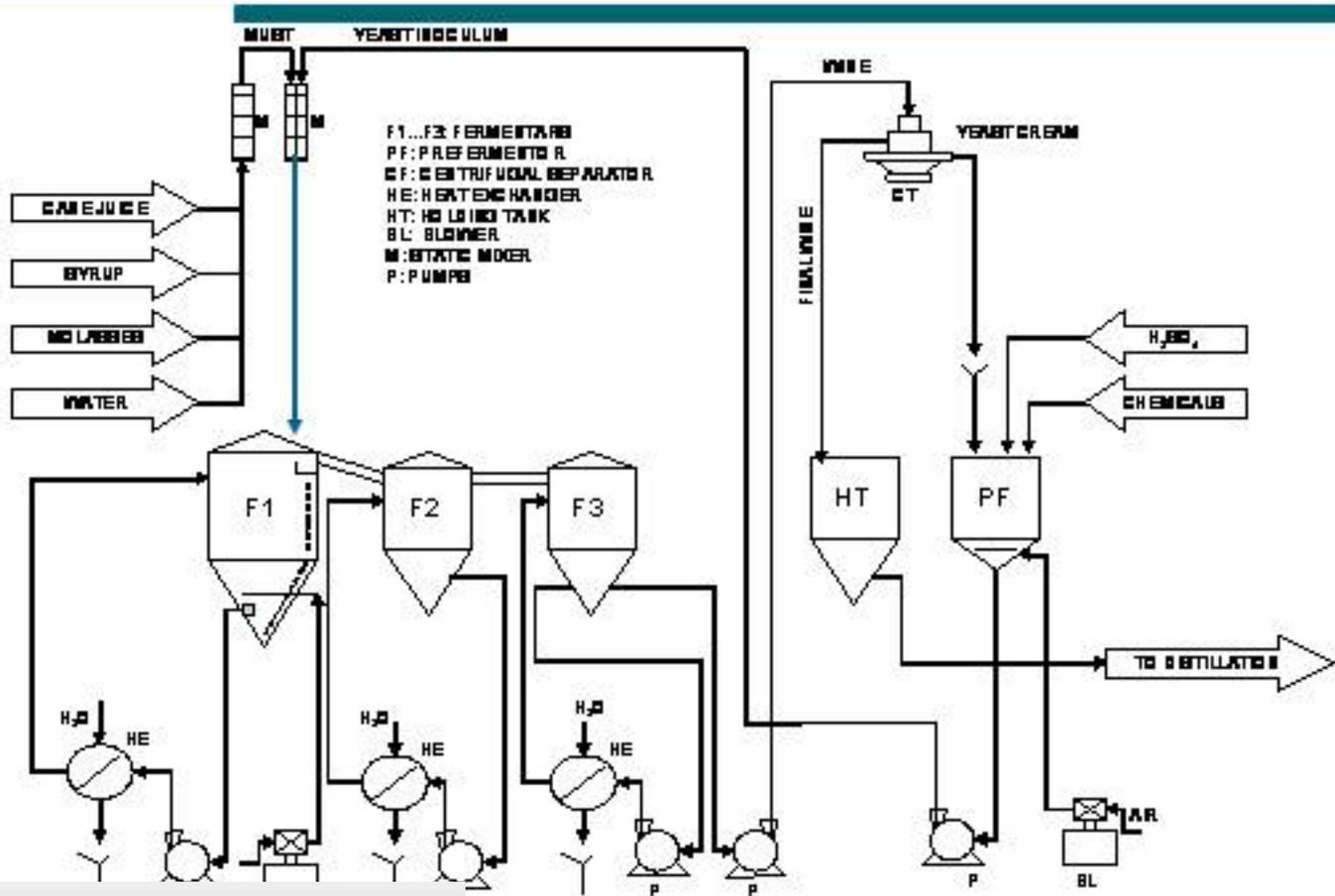


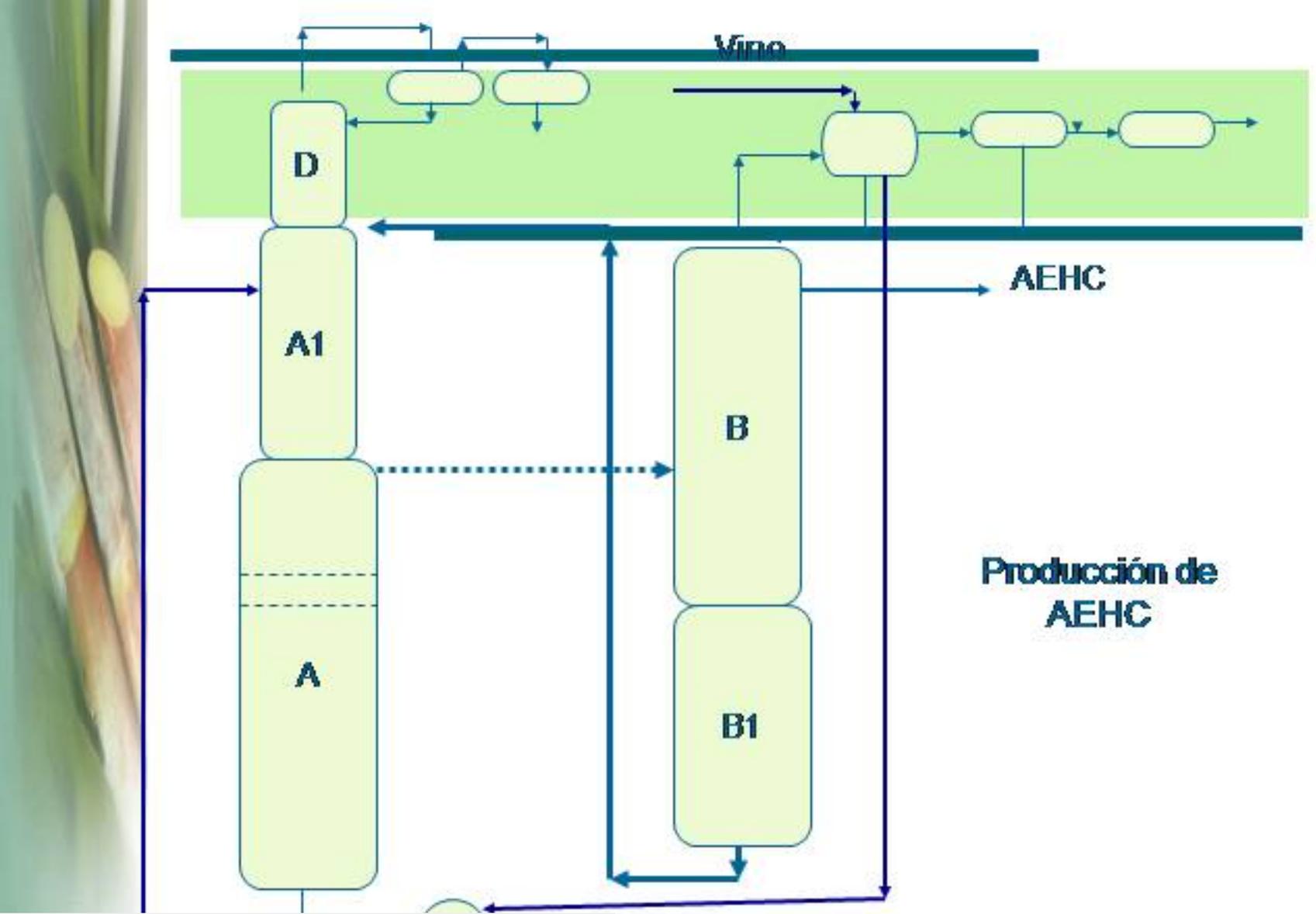


Tecnología para producción de etanol. Fermentación discontinua

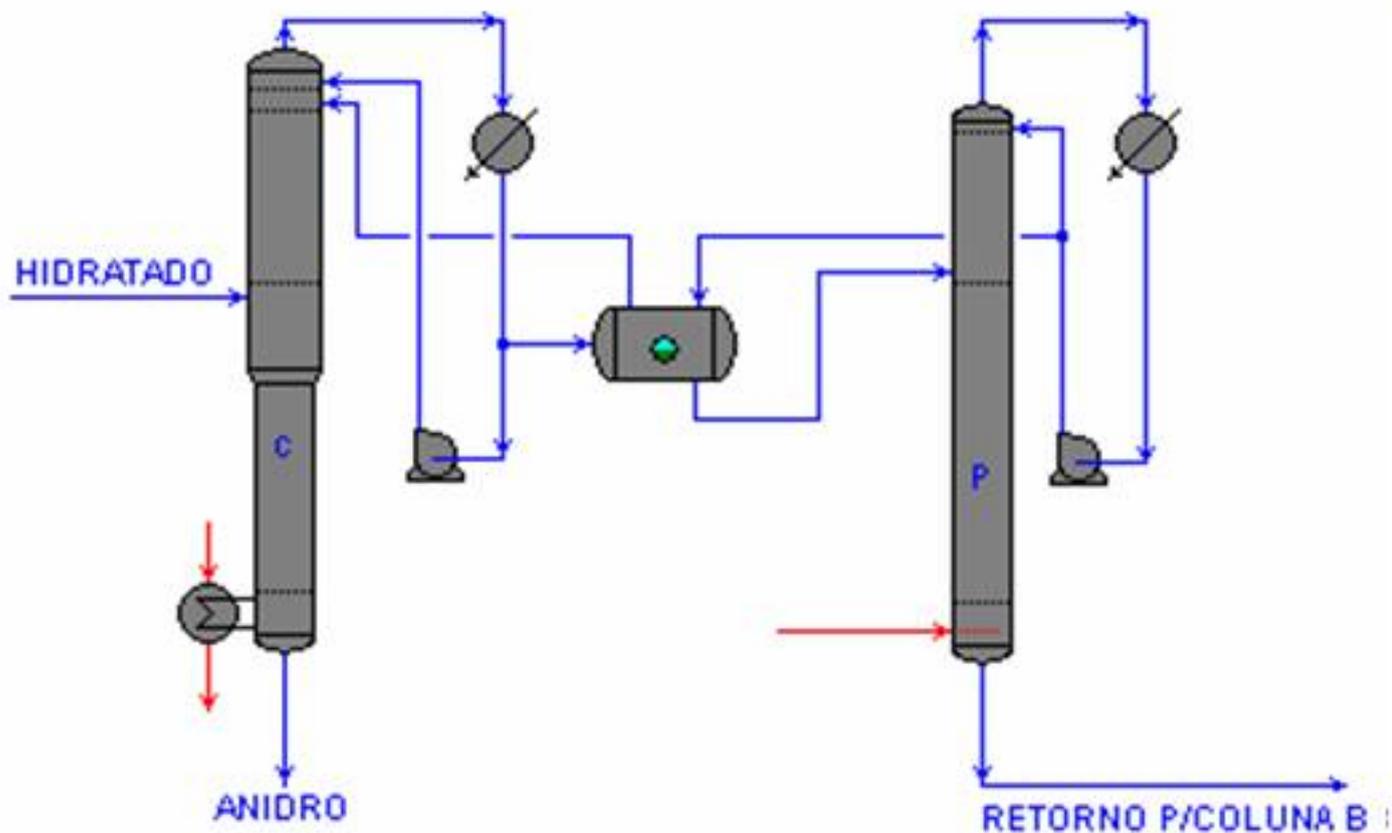


Tecnología para producción de etanol. Fermentación continua

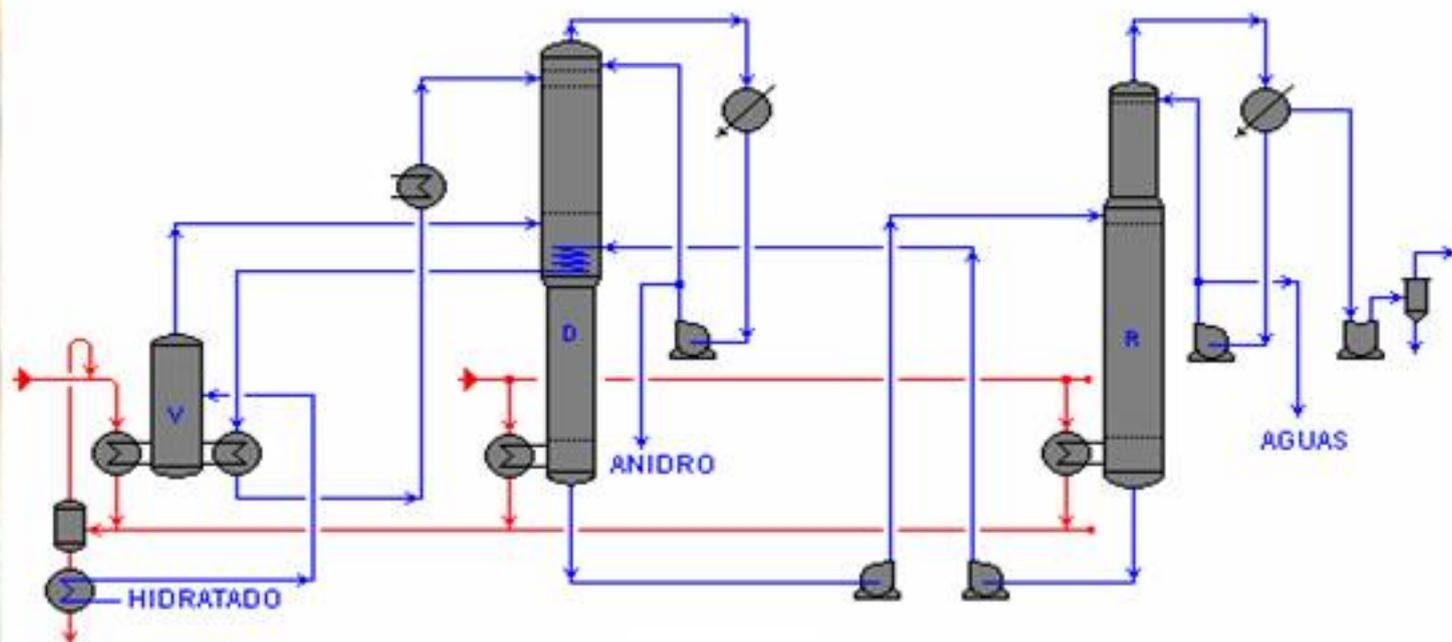


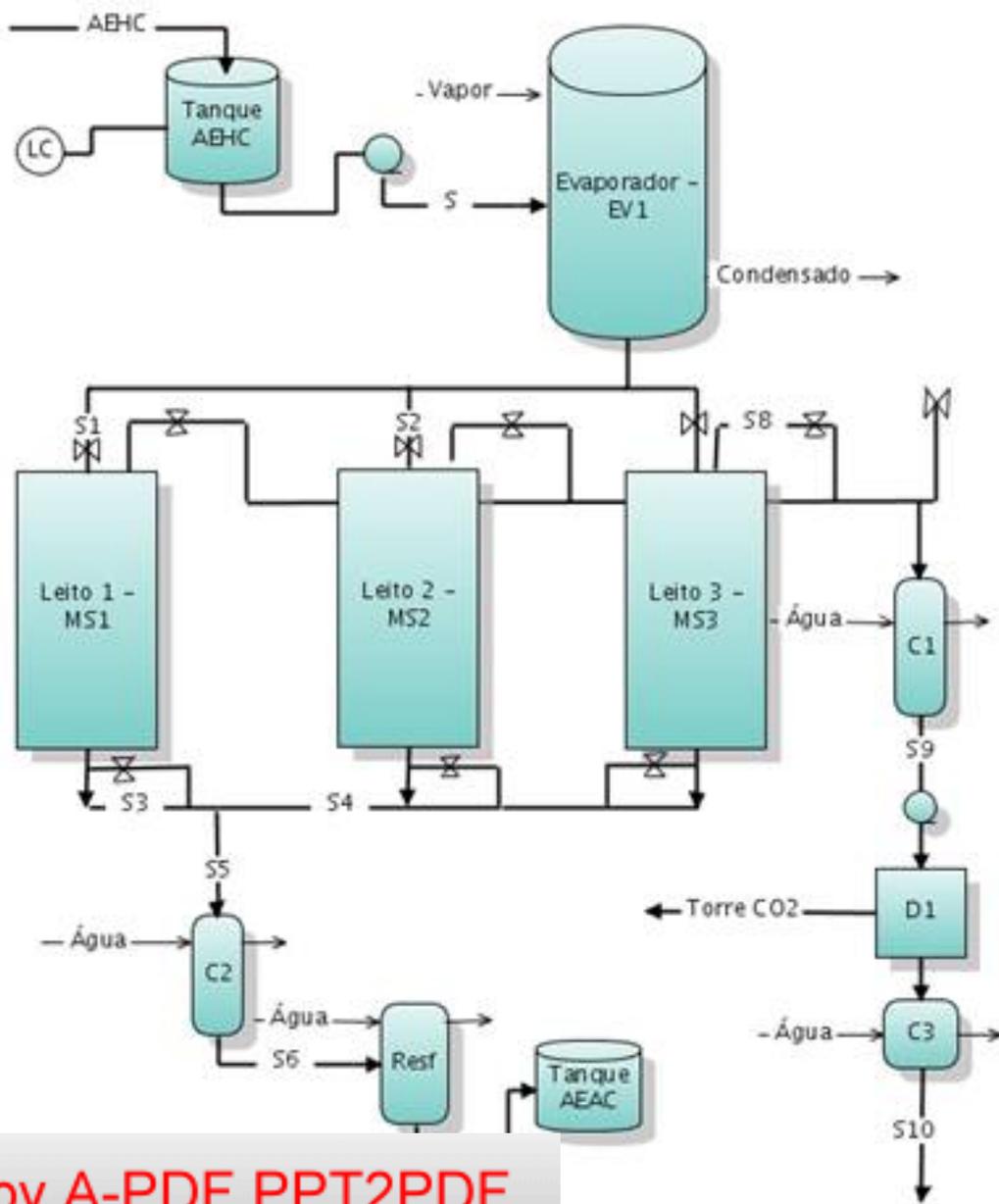


AEAC por destilación azeotrópica con ciclohexano



Deshidratación por destilación extractiva con MEG





**Obtención de AEAC
por tamices
moleculares
(zeolitas)**

Tecnología para producción de etanol. Etapas futuras



Optimización de la fermentación evitando contaminación y el empleo indiscriminado de antibióticos.
Obtención de condiciones estables de fermentación a través de asepsia, enfriamiento adecuado, levaduras seleccionadas o modificadas genéticamente. Reformulación de la destilación para AEHC y AEAC para reducir el consumo de energía



Introducir la modernización de las unidades de vapor y electricidad de forma a generar el máximo de excedentes de bagazo y paja



Reducción del volumen de viñaza generado en la producción de etanol. Separación de las fracciones de interés para fertilización y riego. Reducción de la carga poluidora. Reutilización del agua.



Tratamientos del caldo, jarabe y melaza específicos para la producción de etanol, substituyendo los actuales adaptados de la fabricación de azúcar.
Desarrollar métodos para esterilización del mosto.

Tecnología para Producción de Etanol

Desempeño actual

Base: 1 tonelada de caña



Meta a alcanzar



Etanol (Hidrólisis)

Producción de energía eléctrica

Base de cálculo de la destilería Standard

Molienda/año zafra (toneladas de caña)	2.000.000
Días útiles/año zafra	167
Rendimiento agrícola (toneladas por hectárea)	71
Área agrícola de la Destilería (ha)	35.000
ART en caña puesta en la Usina (kg/tc)	159
Fibra en caña puesta en la Usina (kg/tc)	140
Bagazo total en caña (kg/ tc)	280
Molienda diaria (toneladas de	11.976

Destilería standard, desempeño conforme la tecnología practicada

Rendimiento industrial (litros etanol /tonelada de caña)	85
Eficiencia en la extracción (%)	96
Eficiencia en el tratamiento de caldo (%)	97
Rendimiento en la fermentación (%)	89,26
Rendimiento en la destilación (%)	99
Rendimiento global (%)	82,29



Up-grade tecnológico agrícola

- Desarrollo de nuevas variedades de caña para etanol y energía;
- Eliminación de la quema de caña;
- Corte mecanizado de caña;
- Recuperación de los residuos de la cosecha (paja);
- Nuevo concepto de operaciones de cosecha, transporte, plantío y cultivo.

Up-grade tecnológico Industrial

- Aumento de eficiencia de extracción, tratamiento del caldo, fermentación y destilación;
- Reducción del consumo energético del proceso:
 - ✓ Fermentación en alto grado alcohólico;
 - ✓ Destilación, rectificación en MPE;
 - ✓ Evaporación en 6 efectos
- Aumento del nivel de presión de las calderas (65-90 bar, 520°C);
- Introducción de turbinas y generadores de alta eficiencia;
- Electrificación de los accionamientos;
- Reducción del volumen de viñaza;
- Disminución del consumo de agua;

Destilería Standard evolución para 2015

Rendimiento industrial (litros etanol /tonelada de caña)	91,00
Eficiencia en la extracción (%)	97
Eficiencia en el tratamiento de caldo (%)	99,5
Rendimiento en la fermentación (%)	91,5
Rendimiento en la destilación (%)	99,75
Rendimiento global (%)	87,83

2015

Preparación y Extracción	Procesos de limpieza de caña en seco con eliminación de uso de agua; Preparación y extracción electrificadas; Moliendas optimizadas en difusores para extracción próxima de 97%
Fermentación	Pré-evaporación de caldo en 6 efectos; Procesos de tratamiento de caldo y preparación de mosto, incluyendo esterilización de mosto; Proceso de fermentación Melle Boinot en continuo; Fermentación con vino final de 11°GL (11-12°GL); Sistemas de enfriamiento auxiliares para operar a 30-32°C; Reducción de uso de ácido sulfúrico en la fermentación; Eliminación de uso de antibióticos
Destilación	Destilación múltiple efecto 2 etapas; Termocompresión en vacío; Consumo de vapor: 2,35 kg/l; Consumo de energía eléctrica; Equipos de destilación en escala de 1000 m³/días AEAC; Automatización completa de la destilería;

2015

Deshidratación	Uso de destilación extractiva con mono-etilen glicol; Absorción con Tamices moleculares; Destilación azeotrópica con ciclohexano en 3 efectos;
Tratamiento del Vinhoto	Pérdida de etanol en vinhoto menor que 0,02%; Vinhoto por litro de AEAC después de la destilación : 9,5 litros; Concentración térmica del vinhoto en múltiples efectos (6 etapas); Vinhoto por litro de AEAC después de los tratamientos, reducido a 50% del volumen original: 4,0 l; Biodigestión termofílica del vinhoto estará disponible con Producción de energía adicional de biogas;
Demanda energética del proceso	Consumo de vapor de proceso por tonelada de caña: 353 kg; Consumo de vapor de escape (kg/litro AEAC): 3,88 kg; Consumo de energía eléctrica por tonelada de caña: 28kWh;
Captación de agua en el proceso industrial	Reducción de la captación de agua a 1m³ por tonelada de caña

Destilería Standard evolución para 2025

Rendimiento industrial (libros etanol /tonelada de caña)	92,50
Eficiencia en la extracción (%)	98
Eficiencia en el tratamiento del caldo (%)	99,75
Rendimiento en la fermentación (%)	92
Rendimiento en la destilación (%)	99,8
Rendimiento global (%)	87,83

2025

Preparación y Extracción	Processs de limpieza de caña en seco con eliminación de uso de agua; Preparación y extracción electrificados; Moliendas optimizadas en difusores para extracción próxima al 98 %
Fermentación	Pré-evaporación del caldo en 6 efectos; Procesos de tratamiento de caldo y preparación del mosto, incluyendo esterilización del mosto; Fermentación continua; Fermentación con vinho final por encima de 12°GL (12-14); Sistemas de enfriamiento auxiliares para temperaturas de 28°C o menores; Eliminación de H₂SO₄ en la fermentación/sustitución por otro ácido (HNO₃); Eliminación de uso de antibióticos;
Destilación	Destilación y rectificación en múltiple efecto (3 efectos); Termocompresión y vacío; Consumo de vapor: 1,60 kg/l; Consumo de energía eléctrica; Equipos de destilación en escala de 1000 m³/días AEAC; Automatización completa de la destilaría

2025

Deshidratación	Uso de destilación extractiva con mono-etilen glicol; Absorción con Tamices moleculares; Destilación azeotrópica con ciclohexano en 3 efectos; La pre-evaporación para obtención de AEAC estará disponible con reducción significativa de consumo de vapor
Tratamiento del Vinhoto	Pérdida de etanol en el vinhoto menor que 0,015%; Vinhoto por litro de AEAC después de la destilación: 8,38 litros; Concentración térmica del vinhoto en múltiples efectos (6 etapas); Vinhoto por litro de AEAC después de tratamientos reducido a 33% del volumen original: 2,36 litros; La biodigestión termofílica del vinhoto estará disponible con producción de energía adicional de biogás
Demanda energética del proceso	Consumo de vapor de proceso por tonelada de caña: 372 kg; Consumo de vapor de proceso (kg/litro AEAC): 4,02 kg Consumo de EE por tonelada de caña: 28 kWh
Captación de agua en el proceso industrial	Reducción de la captación de agua por debajo de 1m³ por tonelada de caña (aproximadamente 0,5m³)

Destilería Standard: situación actual y expectativas para 2015 y 2025

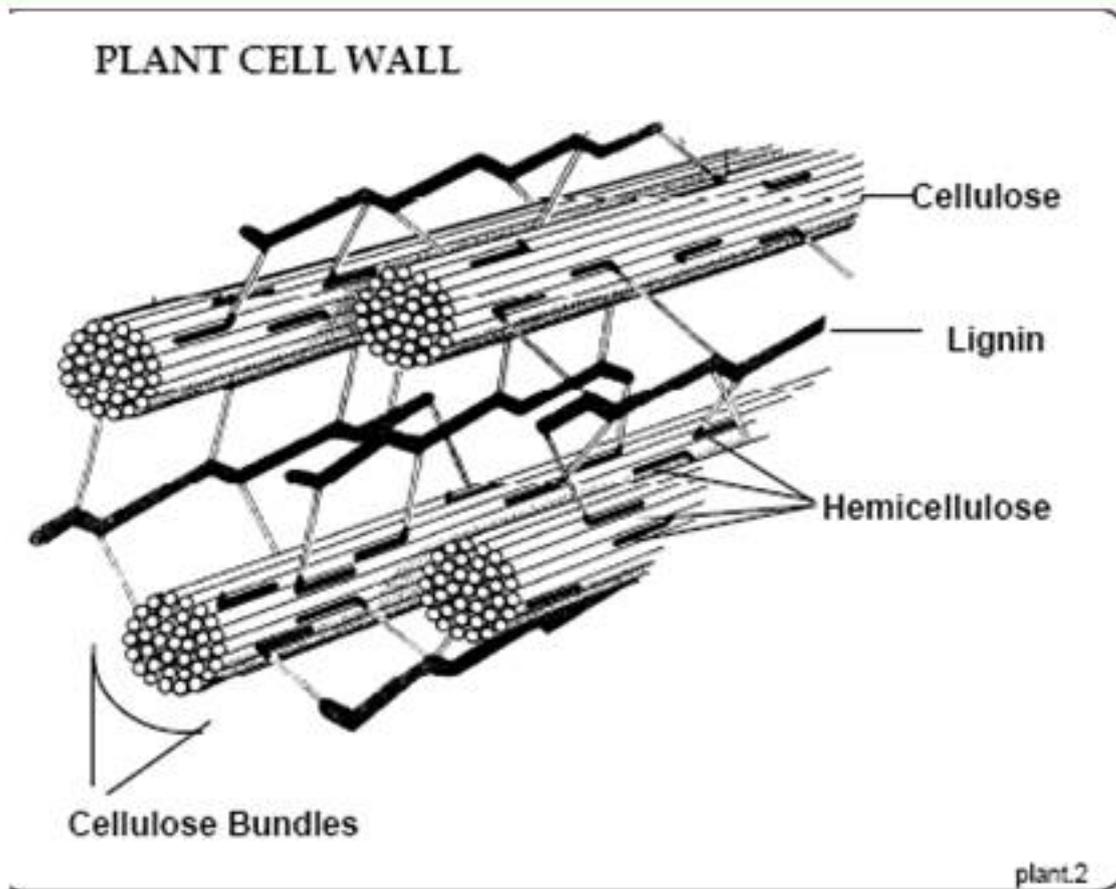
Molienda total	2 000 000 tc/Zafra		
Días efectivos de Zafra	167 (extensión de Zafra incide proporcionalmente)		
Productividad agrícola (tc/ha)	71,4 (aumentos de la productividad agrícola inciden proporcionalmente)		
Área agrícola	35000 hectáreas		
Productividad Industrial (litros/tc)	85	91	92,5
Producción diaria de AEHC (m³/día)	1.018	1.090	1.108
Producción de AEHC por Zafra, por Destilería (m³)	170.000	182.000	184.970



Etanol de hidrólisis de Bagazo (2ª Generación)

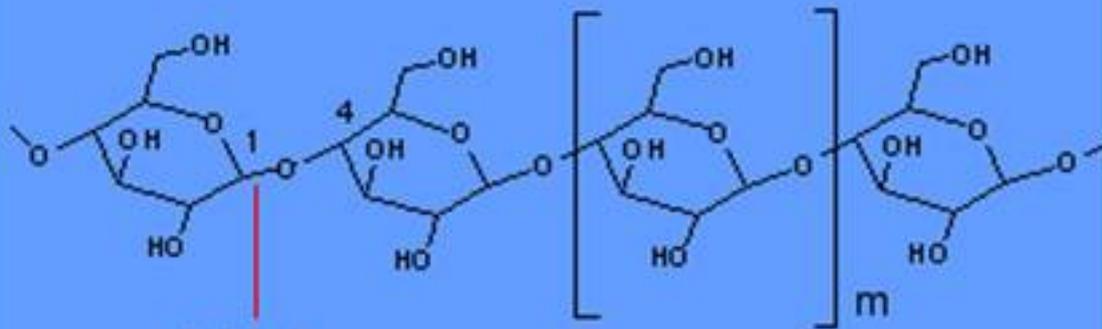
- **Modelo para Brasil:**
 - ✓ Proceso asociado a las destilerías de etanol de caña;
 - ✓ Aprovecha la biomasa de caña (bagazo y paja);
 - ✓ Auto-suficiente en sus necesidades energéticas;
 - ✓ Aumento de la producción de etanol sin aumentar el área de plantío;
 - ✓ Potencial para proceso en gran escala
 - ✓ Materia prima disponible a costo comparativamente menor.

Complejo ligno-celulósico



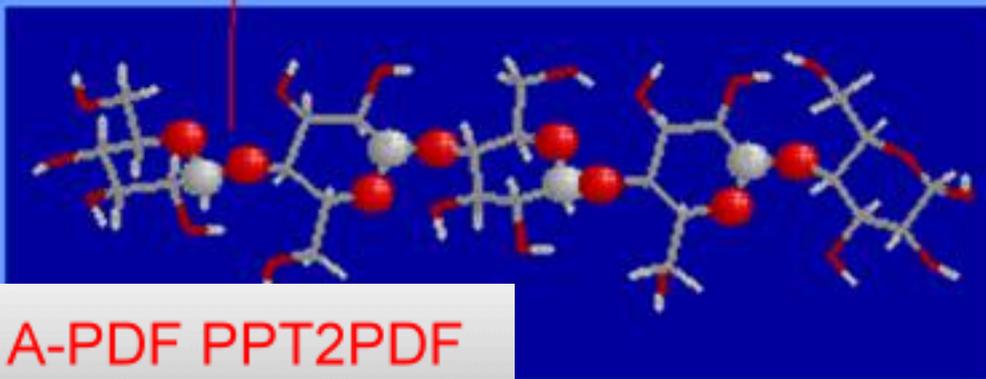
Estructura de la celulosa

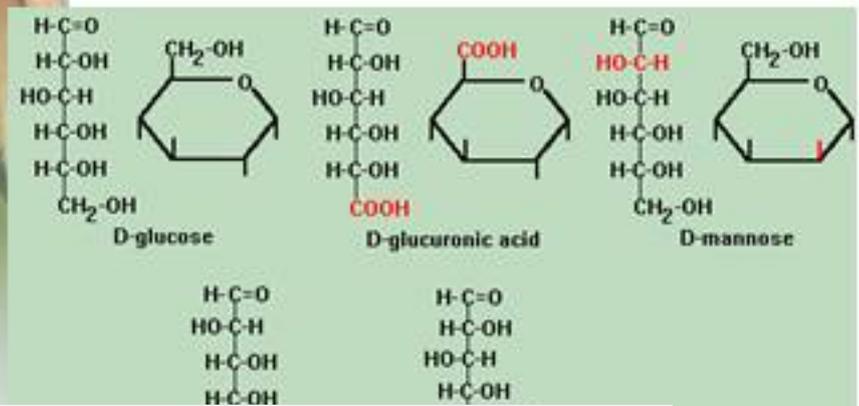
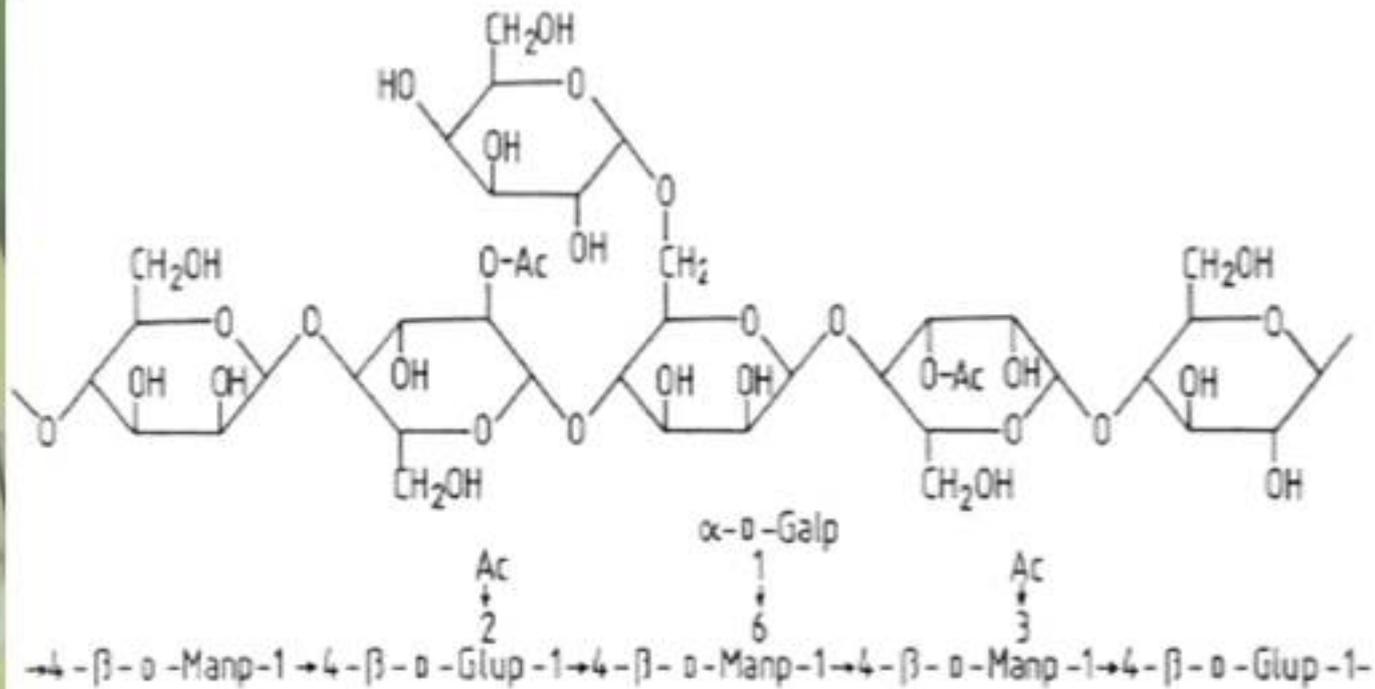
Cellulose



1,4 beta
acetal

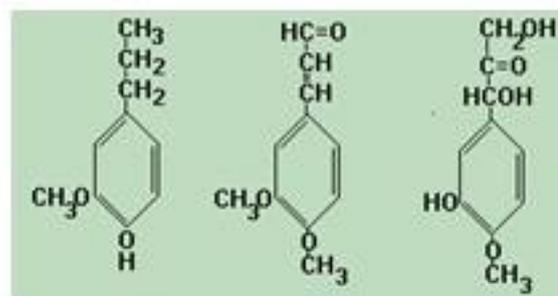
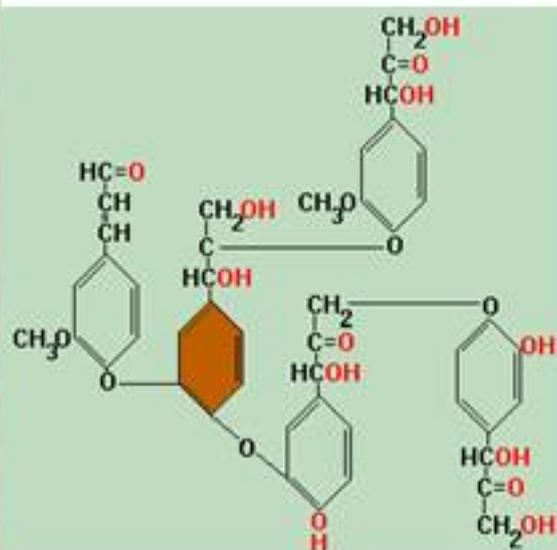
$m = 2000 - 26,000$





Hemicelulosa y sus monómeros

Lignina y sus unidades fundamentales



Materiales ligno-celulósicos. Bagazo

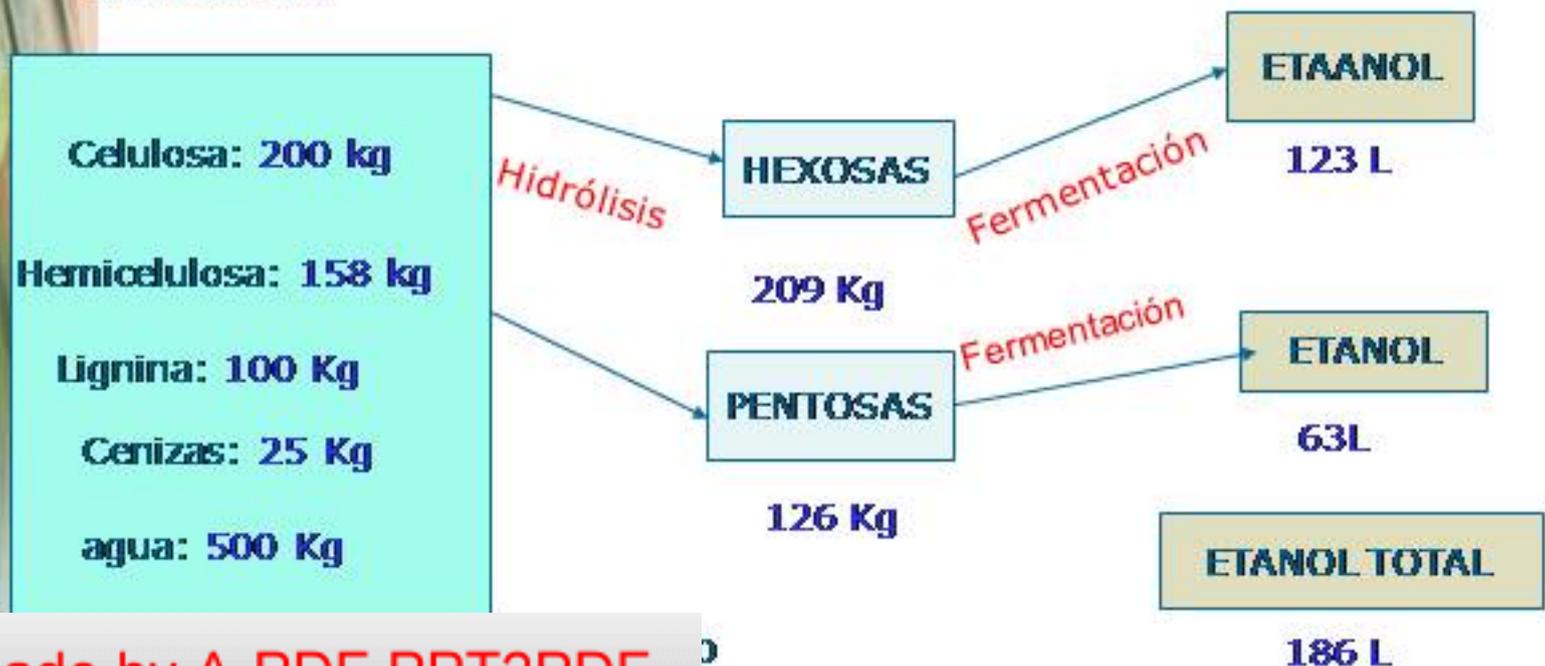
Bagazo (280 Kg/TC con 50% de Humedad):

- Disponible en grandes volúmenes, bajo costo, sin costos de transporte, ya preparado por la molienda.
- Material heterogéneo, 3 tipos de partículas (fibras, médula y cáscaras), baja densidad aparente, estructura altamente porosa. (densidad aparente 250-550 kg/m³, densidad 1470 Kg/m³)
- Composición promedio (%):

Glucosa	19,50	Ácidos urónicos	1,91
Xilosa	10,50	Cenizas	1,60
Arabinosa	1,50	Humedad	50,00
Galactosa	0,55	Hexosas totales	20,04
Lignina	9,91	Pentosas totales	12,00
Órgano solubles	2,70		
	,85		

Etanol de hidrólisis de Bagazo (2ª Generación)

- El bagazo puede ser transformado en etanol; (rendimiento estequiométrico abajo);
- La paja dejada en el campo también puede ser convertida en etanol.



Materiales ligno-celulósicos. Paja

Paja:

- **El cogollo, las hojas verdes y secas y fragmentos de caña perdidos en la cosecha constituyen la paja. Es un material muy heterogéneo en términos de tamaño de las partículas y existen pocos datos sobre su composición;**
- **El volumen de paja está estimado en 140 kg/TC, como bagazo equivalente. La paja todavía no es recuperada;**
- **Procesos para cosecha, transporte, limpieza e molido de paja están en desarrollo;**
- **El costo de la paja irá a depender fuertemente de estos procesos;**
- **La participación de la paja será muy importante para reducir los costos de la hidrólisis.**

Composición media de la paja (%)

Celulosa	45.1
Pentosanas	25.6
Lignina	14.1
Organosolubles	3.5
Cenizas	8
Humedad	9.7

Materiales ligno-celulósicos. Bagazo y Paja



Etapas de la Hidrólisis



- (I) La médula, cáscaras y arena son separadas de las fibras.
- (II) Deslignificación e hidrólisis de la hemicelulosa.
- (III) Conversión de la celulosa.
- (IV) Separación del licor y lavado de la lignina.
- (V) Remoción de inhibidores y concentración del licor, recuperación de aguas condensadas para reaprovechamiento en el proceso.

Pretratamientos

La hidrólisis requiere:

- tratamiento físico de la materia prima para aumentar el área específica;
- Tratamientos físico-químicos para desbloquear el acceso a la celulosa:

- ✓ Craqueamiento con vapor (*steam explosion*). (180-240°C, 5-10 min); (adición de H_2SO_4 o SO_2)
- ✓ Ácido diluido. (1-3% de ácido sobre la biomasa seca, 200°C, 10 seg).
- ✓ Organosolv.
- ✓ Otros: termo-hidrólisis, ácidos concentrados, soluciones cáusticas, cal, oxidantes. Afex. Dióxido de carbono, H_2SO_4 .

Hidrólisis catalizada por ácidos diluidos

- **Hidrólisis ácido diluido-TAVDA.** Tecnología Schoeller optimizada. Proceso industrial en operación hasta fines de los 90, en tachada, percolación con H_2SO_4 diluido (0,5%) a $250^{\circ}C$, 100 min, conversión: 60%, vino final :1,3 °GL, consumo de vapor aprox. 20 Kgl de etanol, inversión muy alta, ambientalmente insustentable.
- **Proceso organosolv –DHR:** Combina la disolución total del lignocelulósico a través de un tratamiento organosolv (etanol 75%), que disuelve lignina y libera la celulosa para una hidrólisis rápida ácido diluida (0,25-0,5%, H_2SO_4 , 25-28 Bar, $180-200^{\circ}C$). Reacción rápida, baja formación de subproductos. Conversiones encima de 65% e con potencial de optimización para alcanzar 80% . Tecnología probada en escala semi-industrial.

Proceso DHR- Unidad Semi-industrial

Vista de la
unidad semi-
industrial



Proceso enzimático

- **Biocatalizador: celulasa (Complejo enzimático de endo e exo1-4-glucanases e b-glucosidasa).**
- **Reacción específica con elevada conversión (85%).**
- **Condiciones de reacción favorables, presión ambiente, 50°C, pH: 4,5-6,0.**
- **Requiere pretratamiento eficiente para favorecer la hidrólisis.**
- **Cinética desfavorable (actividad enzimática 0,6UI/mg vs 100 UI/mg para amilasas). Actualmente 75-100 horas de reacción**
- **Inactivación de la enzima por asociación con lignina.**
- **Inhibición de la enzima por la glucosa formada.**
- **Costo elevado de la enzima que todavía no viabiliza el proceso.**
- **Reciclo de la enzima todavía no desarrollado.**
- **En la condición actual el balance energético es desfavorable**

Fermentación alcohólica del licor de hidrólisis

- **Pentosas:**

- ✓ Tecnología de fermentación todavía no disponible
- ✓ Las levaduras de fermentación (*sacharomyces*) no las metabolizan;
- ✓ Nuevas cepas están siendo aisladas o construidas vía biología molecular,

- **Hexosas:**

- ✓ Los subproductos de reacción de hidrólisis son inhibidores: furfural, hidroxi-metil-furfural, ácidos orgánicos, compuestos fenólicos solubles.
- ✓ A corto plazo: fermentación combinada con caldo, jarabe y mieles de caña para reducir inhibidores a niveles tolerables por la levadura.
- ✓ Destoxificación del licor hidrolítico a través de precipitación, extracción con solvente, adsorción por carbono activo o cambiadores de iones;
- ✓ Selección de cepas

Procesamiento del licor de hidrólisis en la Destilería

- La generación de vapor y energía eléctrica son optimizadas para acumular el máximo de bagazo excedente;
- Condensados de la concentración térmica del caldo, licor y viñaza son reutilizados en el proceso;
- La Fermentación, destilación, rectificación y deshidratación son realizadas en la Destilería
- La concentración del licor de hidrólisis y de la viñaza son realizadas en la Destilería
- El vapor de proceso y la Energía eléctrica son compradas de la Destilería;
- La Lignina es vendida a la Destilería;
- Los depósitos para almacenamiento de etanol son proporcionados por la Destilería.

Hidrólisis - Parámetros operacionales

Concentración térmica del licor para fermentación	29 % de azúcares reductores
Fermentación de las pentosas	En separado
Fermentación de las hexosas a etanol	Discontinua alimentada o continua con reciclo de fermento y combinada con el caldo
Destilación, rectificación e deshidratación del etanol	Destilación múltiple efecto en 3 etapas y tanques moleculares
Concentración de las viñazas	6 efectos para minimizar consumo energético
Viñaza final	3 (m³/m³ de etanol)
Lignina a las calderas (expresada como bagazo equivalente)	1088 (ton/día)
Excedente de bagazo y caña disponible	76,03%

Hidrólisis - Parámetros operacionales

Etanol de caldo (m³ por zafra)	185 000	74.43%
Etanol de Hidrólisis (m³ por zafra)	63 452	25,57 %
Etanol total (m³ por zafra)	248 542	
Energía eléctrica para la Destilería (kWh/TC)	28	27.34 %
Energía eléctrica para la hidrólisis (kWh/TC)	19.68	19.22 %
Energía eléctrica excedente (kWh/TC)	54.71	53.43 %

Hidrólisis- Ventajas

- **Un uso más eficiente de la caña de azúcar; la sacarosa y la biomasa serán aprovechadas;**
- **Un aumento de la producción de etanol sin exigir aumento del área de plantío;**
- **La producción de etanol puede ser aumentada lo mínimo en 35% para la misma área plantada;**
- **La conversión de bagazo en etanol lleva a una mejor utilización de esta materia prima;**
- **La paja actualmente no aprovechada va a ser valorizada con la producción de etanol o energía.**

Hidrólisis – Etapas a optimizar

Para tomar la hidrólisis viable precisan ser mejorados asuntos tales como:

- Mejorar los procesos de pre-tratamiento de los materiales ligno-celulósicos;
- Los licores obtenidos tienen bajo título de azúcares exigiendo consumo energético elevado en la concentración;
- Cualquiera de los procesos propuestos emplean productos químicos indeseables,
- La catálisis ácida es rápida más la descomposición térmica de los azúcares reduce el rendimiento. **Optimizar el proceso con ácido diluido;**
- La catálisis enzimática permite alcanzar rendimientos elevados más, el tiempo de reacción es desfavorable y el costo de las enzimas permanece muy elevado. **Optimizar la conversión enzimática del ligno-celulósico;**
- Un volumen muy grande de viñaza se genera y los requerimientos de agua son elevados, a menos que sea **reciclaje de la viñaza y la reutilización de**



ETANOL COMO COMBUSTIBLE.

Producción de etanol de azúcar de caña (1ª generación) y de Hidrólisis de bagazo (2ª generación)

Muchas Gracias por la Atención!!