

ISB-INMA TEH

AGRICULTURAL AND MECHANICAL ENGINEERING

Bucharest
29-31 October 2015

ENERGY EFFICIENT TECHNOLOGIES FOR LIGNOCELLULOSIC ETHANOL PRODUCTION

TEHNOLOGII EFICIENTE ENERGETIC PENTRU PRODUCEREA ETANOLULUI
DIN BIOMASĂ LIGNOCELULOZICĂ

Assoc. Prof. Ph.D. Eng. Maican E.¹⁾, Prof. Ph.D. Teixeira J.A.²⁾,
Assoc. Prof. Ph.D. Ferdeş M.¹⁾, Assoc. Prof. Ph.D. Eng. Coz A.³⁾,

¹⁾Politehnica University of Bucharest, Faculty of Biotechnical Systems Engineering / Romania

²⁾CEB - Centre of Biological Engineering, University of Minho / Portugal

³⁾Universidad de Cantabria, Green Engineering and Resources Research Group / Spain

phone: +40721 090 813; e-mail: edmond.maican@upb.ro

Abstract: Currently, biofuels are the most significant alternative fuel aiming to provide clean power for transport, in case sustainable production technologies are employed. Due to the increased tendency of turning over the existing agricultural land to biofuel production, lignocellulosic feedstock is gaining increasing support against the use of first generation feedstock such as sugar cane, corn, wheat or sweet potatoes. However, despite the existing pilot plants, energy intensive technological processes like pretreatment and distillation, as well as high cost of enzymes, still prevent market roll-out of production facilities, extensive researches being conducted in order to find economically feasible alternatives.

New close to market techniques, with improved performance in terms of energy and resources, are discussed: the relatively recent SPORL pretreatment, reported as the most effective in size-reduction energy consumption; pretreatment by means of extrusion - a technique in which biomass undergoes continuous mixing, heating and shearing, thus suffering physico-chemical disintegration; energy saving pass-through distillation that performs at room temperature, which also offers indirect advantages like the possibility of yeasts and enzymes recovery, and simplified exploitation and maintenance of the distillation equipment. The above mentioned subjects are selected based on their reported performances as well as on their market potential and estimated technical and economic feasibility.

Keywords: lignocellulosic ethanol, energy efficiency, energy balance, pass-through distillation, extrusion pretreatment, SPORL

INTRODUCTION

The general consensus that the use of fossil fuels has an important share in climate change triggered the adoption of policies and measures aiming to accelerate the implementation of low carbon technologies. In the transport sector, tax incentives, fuel blending rules, purchasing regulations and policies imposing maximum limits for engine emission were seen as solutions towards GHG reduction. Despite these efforts, the 34 billion tons of global CO₂ emissions in 2011 was 3% higher than in 2010, and 2.7% higher than the average annual increase during the last decade [37]. Moreover, transport emissions are expected to rise due to an increase in the number of passenger cars of up to 273 million in Europe by 2050, and 2.5 billion worldwide [40].

In order to overcome these negative effects, several legislative measures were taken by most of the developed and developing countries, and in particular at EU level. In USA, the Energy Independence and Security Act and the U.S. Renewable Fuels Standard are implemented in order to stimulate the use of biofuels for

Rezumat: În prezent biocombustibilii reprezintă categoria cea mai importantă de combustibili alternativi, cu impact pozitiv asupra mediului în cazul în care tehnologiile de producție a acestora sunt sustenabile. Datorită tendințelor accentuate de utilizare a terenurilor agricole pentru culturi energetice, biomasa lignocelulozică a devenit tot mai atractivă în raport cu resursele de prima generație precum porumbul, grâul, cartoful, trestia de zahăr etc. Cu toate acestea, deși există stații pilot funcționale pentru producerea de bioetanol lignocelulozic, costul ridicat al enzimelor sau consumurile energetice ridicate aferente unor procese precum pretratarea și distilarea împiedică pătrunderea pe piață a acestor tehnologii. În consecință, cercetările din acest domeniu se orientează către identificarea unor soluții fezabile economic. Articolul prezintă trei procese noi, performante din punct de vedere al necesarului de resurse, cu un bun potențial de piață: metoda de pretratare SPORL, raportată ca fiind cea mai eficientă din punct de vedere al energiei consumate pentru mărunțirea biomasei; pretratarea continuă prin extrudare, în cadrul căreia biomasa este dezintegrată fizico-chimic printr-un proces de amestecare, încălzire și strivire/forfecare mecanică; distilarea "pass-through" la temperatura camerei, cu avantaje precum consumul redus de energie, posibilitatea de reutilizare a enzimelor și drojdiilor, sau ușurința în exploatare. Subiectele au fost selectate pe baza rapoartelor privind performanțele, potențialul de piață și fezabilitatea tehnico-economică.

Cuvinte cheie: etanol lignocelulozic, eficiență energetică, distilare pass-through, pretratare prin extrudare, SPORL

INTRODUCERE

Opinia generală conform căreia schimbările climatice se datorează în principal utilizării combustibililor fosili, a condus la adoptarea unor măsuri menite să accelereze implementarea tehnologiilor cu emisii reduse de gaze cu efect de seră (GES). În sectorul transporturilor, stimulentele fiscale, impunerea cotelor minime de biocombustibili, impunerea limitelor maxime pentru emisiile motoarelor, sau stimulentele pentru achiziționarea de vehicule nepoluante, sunt văzute ca soluții principale de reducere a GES. În pofida acestor inițiative, cele 34 mld. tone de emisii globale de CO₂ din 2011 au reprezentat cu 3% mai mult decât emisiile din 2010 și cu 2,7% mai mult decât media anuală din ultimul deceniu [37]. În plus, estimările arată că emisiile din transport vor crește datorită numărului tot mai mare de autovehicule: până la 273 milioane în Europa și 2,5 miliarde la nivel mondial [40].

Pentru a depăși aceste efecte negative, țările dezvoltate și în curs de dezvoltare au impus diverse măsuri legislative. În SUA, Legea Independenței și

transport [50]. EU has already a tradition in establishing similar measures, the reference one being the Strategic Energy Technology Plan (SET Plan) – an energy technology policy aiming to accelerate the deployment of low carbon technologies, including the use of biofuels in the transport sector [29]. Due to concerns over the sustainability and GHG reduction benefits of some biofuels, on April 2015, the European Parliament approved the ILUC¹ Directive, which caps the crop-derived biofuel production and proposes measures to accelerate the shift towards alternative sources. According to the new law, by 2020 the first-generation biofuels should account for a maximum of 7% of energy consumption in transport. The binding target of 10% renewable share in transport fuels by 2020 is still maintained, meaning that the difference should be covered from other resources. In this respect, an indicative 0.5% is established for advanced biofuels, the contribution of which will count double towards the 10% target [11]. This new law, coupled with a former decision on stopping subsidizing the first generation biofuels production after 2020, sends a direct message to industry that the future belongs to advanced, sustainable produced fuels.

The main alternative for petrol engines is bioethanol. Existing spark-ignition engines can use mixtures of gasoline and up to 10% bioethanol without being modified, with a more effective oxidation of hydrocarbon due to the ethanol high content of oxygen, thus diminishing GHG emissions. The flexi-fuel engines can use mixtures with up to 85% ethanol, while specially modified engines can use 100% ethanol [16], [18], [26], [30]. As mentioned earlier, current EU policies support the production of second generation ethanol from lignocellulosic materials, mainly in order to avoid the agricultural land use for biofuels production. However, in order to become economically viable, existing technologies for ethanol production from lignocellulosic biomass² need further improvement in terms of cost reduction, use of natural resources such as water and land, reduced GHG emissions and enhanced energy balance. This review presents three close-to-market techniques, more effective than similar ones, which can be used in the most energy consuming steps of the second generation bioethanol production technology, namely in pretreatment and distillation.

PRETREATMENT

The first step of the lignocellulosic ethanol production technology is pretreatment, followed by enzymatic hydrolysis, fermentation, distillation and dehydration. Pretreatment consists of physical, chemical, physico-chemical and/or biological methods that are used to perform structural disconnection of the biomass structure at molecular level, in order to allow enzymes from the subsequent enzymatic hydrolysis step to break down cellulose and hemicellulose into sugars for fermentation. The main components of lignocellulosic biomass are cellulose (35-50%), hemicellulose (20-35%), lignin (15-20%), extractives and ashes (15-20%) [35].

Cellulose molecules are made up of chains of β -glucose monomers, gathered into microfibrils. It has a strong, crystalline structure, interrupted from place to place by amorphous regions. Hemicelluloses are formed of a variety of C5 and C6 monosugars (xylose, glucose,

Securității Energetice și Standardul privind Combustibilii Alternativi stimulează utilizarea biocombustibililor în transport [50]. În Uniunea Europeană, Planul Strategic privind Tehnologiile Energetice reprezintă documentul de referință care stabilește politicile de accelerare a implementării tehnologiilor cu emisii reduse de carbon, inclusiv prin utilizarea biocombustibililor în transport [29]. Datorită beneficiilor discutabile privind sustenabilitatea biocombustibililor convenționali, Parlamentul European a adoptat în aprilie 2015 Directiva ILUC¹, care limitează utilizarea acestora și propune măsuri concrete de trecere la surse alternative. Conform noii legislații, energia furnizată de biocombustibilii de generația I pentru transport trebuie limitată la maxim 7% până în anul 2020. Rămâne în vigoare limita minimă de 10% energie regenerabilă pentru transport, diferența urmând a fi acoperită din alte surse. Momentan, valoarea orientativă stabilită pentru biocombustibilii avansați este de 0,5% [11]. Această directivă, precum și o decizie anterioară de oprire a subvenționării biocombustibililor convenționali după 2020, transmite producătorilor faptul că viitorul aparține biocombustibililor avansați, produși sustenabil.

Bioetanolul reprezintă alternativa principală pentru motoarele pe benzină. Pentru ca acestea să nu fie modificate constructiv, procentul de bioetanol în benzină nu trebuie să depășească 10%. Datorită conținutului mare de oxigen din etanol procesul de oxidare a hidrocarburilor va fi mai eficient, reducându-se emisiile de GES. Motoarele "flexi-fuel" pot utiliza amestecuri cu până la 85% etanol, iar cele modificate pot funcționa cu 100% etanol [16], [18], [26], [30]. După cum s-a menționat, politicile europene sprijină producția de bioetanol lignocelulozic (bioetanol de generația a doua), în special pentru a evita utilizarea terenurilor agricole pentru culturi energetice. Totuși, pentru a fi fezabile din punct de vedere economic, tehnologiile actuale de producere a etanolului din biomasă lignocelulozică² trebuie optimizate în vederea reducerii costurilor de producție, a resurselor naturale utilizate, pentru diminuarea GES și îmbunătățirea bilanțului energetic. Lucrarea prezintă trei tehnici promițătoare din punct de vedere al maturității tehnologice, cu o eficiență superioară față de procesele similare existente, care pot fi implementate în etapele tehnologice cele mai costisitoare din punct de vedere energetic: pretratarea și distilarea.

PRETRATAREA

Pretratarea reprezintă prima etapă a tehnologiei de producere a etanolului lignocelulozic, fiind urmată de hidroliza enzimatică, fermentație, distilarea primară, rectificare și anhidrizare. Pretratarea constă în aplicarea unor proceduri de natură fizică, chimică, fizico-chimică și/sau biologică, destinate degradării structurii biomasei la nivel molecular, pentru a permite enzimelor din etapa de hidroliză enzimatică să descompună celuloza și hemiceluloza în monozaharide fermentabile. Biomasă lignocelulozică este formată în principal din celuloză (35-50%), hemiceluloză (20-35%), lignină (15-20%), compuși extractibili și cenușă (15-20%) [35].

Celuloza este o polizaharidă formată din molecule de glucoză unite în poziția 1-4, fiind organizată sub formă de microfibre. Structura cristalină, rezistentă a acesteia este întreruptă pe alocuri de zone amorfe. Hemiceluloza este formată dintr-o varietate de monozaharide C5 și C6 (xiloză, glucoză, arabinoză, ramnoză, manoza,

¹ Indirect Land Use Change

² Different species of wood, cereal straw, corn stover, sunflower stalks, cellulose wastes, herbaceous biomass etc.

arabinose, rhamnose, mannose, galactose), have an amorphous structure and are linked to the cellulose fibrils by hydrogen bonds [1]. Lignin – a biopolymer with a highly disordered structure - confers mechanical strength to the cell wall. There are also hydrogen bonds between cellulose and lignin molecules, while chemical bonding is present between hemicelluloses and lignin [4]. Both lignin and hemicelluloses protect cellulose fibrils by forming a matrix around them.

Therefore, the efficiency of the enzymatic hydrolysis process is determined by a pretreatment step that (1) disrupts this matrix and exposes cellulose and hemicellulose to enzymes, (2) reduces the cellulose crystallinity and (3) increases the material's pores size and surface area, thus offering enzymes maximum access to carbohydrates [30]. Other important key factors to be considered for an optimum pretreatment method are energy and water consumption, minimum formation of fermentation inhibitors, low environmental and technological risks, feedstock versatility, potential for by-products, and economic feasibility.

A first usual pretreatment operation is mechanical grinding, which destroys the binding layer of lignin, hemicellulose, and cellulose, decreases the crystallinity of cellulose [5], and also increases the biomass specific area, thus exposing cellulose as much as possible to enzymatic attack. A subsequent thermo-chemical stage will promote hydrolysis and further degrade the feedstock structure at molecular level. The most common thermal and/or chemical methods are steam explosion, acid pretreatment, LHW (liquid hot water), AFEX (ammonia fiber explosion), wet oxidation, CO₂ explosion, ozonolysis, and more. They have achieved varying levels of success, but they still have technical and economic barriers to overcome before commercialization like equipment corrosion, high pressure or temperature requirement, high energy consumption, the necessity of hydrolyzate neutralization, low rate of cellulose conversion, expensive routes for chemicals recovery, high capital cost, etc. [14], [34], [35], [38], [45], [49]. These inefficiencies make them inappropriate for commercial application.

SPORL PRETREATMENT

In case of biomass with high lignin content, most of the existing pretreatment methods are not efficient; however, SPORL³ and Organsolv can achieve more than 90% conversion of cellulose. Both of them are effective against hardwood and softwood but, when compared with SPORL, Organsolv has some major drawbacks: low concentration of hemicellulosic sugar, use of organic solvents that are hazardous to environment and health, complexity and cost of the recycling process of organic solvents that can inhibit enzymatic hydrolysis and fermentation, and high capital investment [7], [25], [39].

SPORL is reported to be the most energy efficient pretreatment method in terms of sugar production per unit of consumed energy. The first step consists of chipping woody biomass in large pieces of up to 38 mm length/width and a thickness of about 6 mm. Wood chips are then reacted for 10-30 minutes and at 160-190°C, with a solution of 1-8% bisulfate and 0.5-2.2% sulfuric acid (on oven dry wood), depending on wood type [14], [44], [53]. The substrate is created by means of a disk-refiner that separates the pretreated softened chips at a fiber interface level. In most of the pretreatment methods, the lower the particle size after the preliminary biomass mechanical grinding, the higher the enzymatic hydrolysis

galactoză). Are o structură amorfă, fiind legată de fibrele de celuloză prin legături de hidrogen [1]. Lignina este un biopolimer cu o structură dezordonată, care conferă rezistență mecanică peretelui celular, fiind legată chimic de moleculele de hemiceluloză și celuloză [4]. Este dificil de degradat și formează, împreună cu hemiceluloza, o structură spațială amplasată în jurul fibrelor de celuloză, protejându-le.

În acest context, eficiența procesului de hidroliză enzimatică este determinată de etapa de pretratare care (1) expune celuloza și hemiceluloza acțiunii enzimelor prin dezintegrarea acestei structuri de protecție, (2) reduce gradul de cristalinitate al celulozei și (3) crește suprafața specifică și dimensiunile porilor la nivel molecular, maximizând accesibilitatea enzimelor asupra carbohidraților [30]. Nu mai puțin importanți din punct de vedere al eficienței pretratării sunt și consumul de energie și apă, nivelul inhibitorilor de fermentație, riscul tehnologic și de mediu, adaptabilitatea la tipurile de materie primă, generarea de produse secundare și fezabilitatea economică.

În general, prima operație a procesului de pretratare constă în măcinarea biomasei. Procesul contribuie la distrugerea stratului de lignină, celuloză și hemiceluloză, reducerea cristalinității celulozei [5] și creșterea suprafeței specifice a biomasei, expunând în bună măsură celuloza în vederea atacului enzimatic. O etapă ulterioară de tratare termo-chimică inițiază procesul de hidroliză și contribuie la degradarea suplimentară a biomasei la nivel molecular. La ora actuală, cele mai comune procedee termice și/sau chimice sunt explozia de aburi, explozia fibrelor cu amoniac, explozia cu CO₂, tratarea cu catalizator acid sau alcalin, tratarea hidrotermică, ozonoliza și multe altele. Acestea au atins diferite rate de succes, însă există bariere tehnice sau economice specifice fiecărei metode, care trebuie depășite, cum ar fi corozivitatea, presiunile și temperaturile înalte de lucru, consumul ridicat de energie, necesitatea neutralizării hidrolizatului, rata scăzută de conversie a celulozei, cheltuielile mari de capital etc. [14], [34], [35], [38], [45], [49]. Momentan, aceste ineficiențe le fac inadecvate aplicării comerciale.

METODA SPORL DE PRETRATARE

Majoritatea metodelor de pretratare existente au eficiență redusă în cazul biomasei cu conținut ridicat de lignină. Se remarcă metodele SPORL³ și Organsolv, cu o rată de conversie a celulozei de peste 90%. Ambele sunt eficiente pentru orice esență de material lemnos însă, comparativ cu SPORL, Organsolv are dezavantaje importante: concentrație scăzută de zaharuri hemicelulozice, utilizarea solvenților organici cu risc de mediu și sănătate, cost ridicat și complexitate a procesului de reciclare a solvenților, care altfel pot inhiba hidroliza enzimatică și fermentația, cheltuieli ridicate de capital [7], [25], [39].

Din punct de vedere al producției de zaharuri pe unitatea de energie consumată, SPORL are cea mai ridicată eficiență. Primul pas al procesului constă în tocarea biomasei la dimensiuni mari, de până la 38 mm lungime/lățime și aproximativ 6 mm grosime. Fragmentele de lemn reacționează apoi cu o soluție de 1-8% bisulfat și 0,5-2,2% acid sulfuric (raportat la substanța uscată - SU), timp de 10-30 minute, la 160-190°C, în funcție de tipul de lemn [14], [44], [53]. Fragmentele, devente maleabile datorită tratamentului termo-chimic, sunt apoi dezintegrate prin defibrare într-o moară cu discuri. În cazul majorității metodelor de

³ Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocelluloses

yields. However, mechanical size reduction usually accounts for 50-60% of the total pretreatment cost, mostly due to its high energy requirements [5]. The SPORL approach of making the size-reduction process in two stages, namely before and after thermochemical treatment, led to important energy savings. Typical energy consumption in the process of mechanical disk-milling of wood is 200-600 Wh/od kg wood, which represents 10-30% of the ethanol energy obtained at a usual rate of 300 L/t wood [42], [53]. Using SPORL, a specific energy of less than 50 Wh/kg od wood was reported for size reduction when lodgepole pine was treated for 30 minutes at 180°C, with 2.21% sulfuric acid charge. Keeping the substrate for 48 h at a cellulase loading of 15 FPU/od g resulted in more than 90% enzymatic cellulose saccharification efficiency, with glucose yields of 370 g/kg od wood [53].

Besides energy efficiency and excellent results for cellulose recovery, there are several other features that make SPORL a potential solution for commercial implementation. The process parameters can be set up to generate negligible amounts of fermentation inhibitors like furfural and hydroxymethylfurfural (HMF). By weakening the hydrophobic links between enzymes and lignin, the process of cellulose saccharification is improved, which results in increased fermentation yields. Lignosulfonate is a byproduct of the thermo-chemical treatment with potential economic value that can be used as raw material by other industries like the production of dispersants, emulsifiers and adhesives. Most of the equipment and technology used for pulp making, disk milling, chemical recovery, and wastewater treatment is on the market for decades, being used in the pulp and paper industry. Current disk-refining technology can handle throughputs of up to 1,000 t/day. These last aspects lower the initial capital costs and increase the process scalability, allowing SPORL implementation on an industrial scale, in particular by integration into pulping mills [33], [53]. Figure 1 shows an example of cellulosic ethanol production technology using SPORL.

pretratare, eficiența hidrolizei enzimatică este invers proporțională cu dimensiunea particulei obținută prin măcinare. Datorită consumului de energie, reducerea dimensiunii reprezintă 50-60% din costul total al pretratării [5]. În cazul SPORL, reducerea dimensiunii în două etape, înainte și după tratarea termo-chimică, aduce economii semnificative de energie. Consumul tipic în procesul de măcinare a lemnului este de 200-600 Wh/kg lemn (SU), adică 10-30% din energia etanolului produs, considerând o productivitate uzuală de 300 l/t lemn [42], [53]. Aplicând metoda SPORL, s-a determinat un consum specific de 50 Wh/kg lemn (SU) pentru reducerea dimensiunii lemnului de pin. Acesta a fost pretratată 30 min. la 180°C, în soluție de 2,21% acid sulfuric. Substratul a fost supus acțiunii celulezelor (15 FPU/g SU) timp de 48 ore, hidroliza având o eficiență de peste 90%, cu o producție de 370 g/kg lemn SU [53].

Pe lângă eficiența energetică și rezultatele deosebite în ceea ce privește conversia celulozei, există și alte caracteristici care promovează SPORL ca metodă cu înalt potențial comercial. Parametrii de proces pot fi configurați astfel încât să fie produse cantități neglijabile de inhibitori de fermentație, cum ar fi furfuralul și hidroximetilfurfuralul (HMF). Prin slăbirea legăturile hidrofobe dintre enzime și lignină se îmbunătățește procesul de zaharificare a celulozei, ceea ce are ca rezultat creșterea randamentului fermentării. Lignosulfonatul este un produs secundar al tratamentului termo-chimic, cu valoare economică, putând fi utilizat ca materie primă pentru producția de agenți de dispersie, emulgatori și adezivi. Majoritatea echipamentelor și tehnologia în sine, inclusiv procesele de recuperare a produselor chimice și de tratare a apei uzate, se află pe piață de decenii, fiind specifice industriei hârtiei și celulozei. Tehnologia actuală de defibrare cu mori cu discuri poate asigura capacități de prelucrare de 1000 t/zi. Aceste aspecte se traduc prin reducerea cheltuielilor de capital și prin scalabilitate, procesul putând fi integrat în fabricile de celuloză [13], [53]. Figura 1 prezintă un exemplu de tehnologie de producere a etanolului celulozic folosind SPORL.

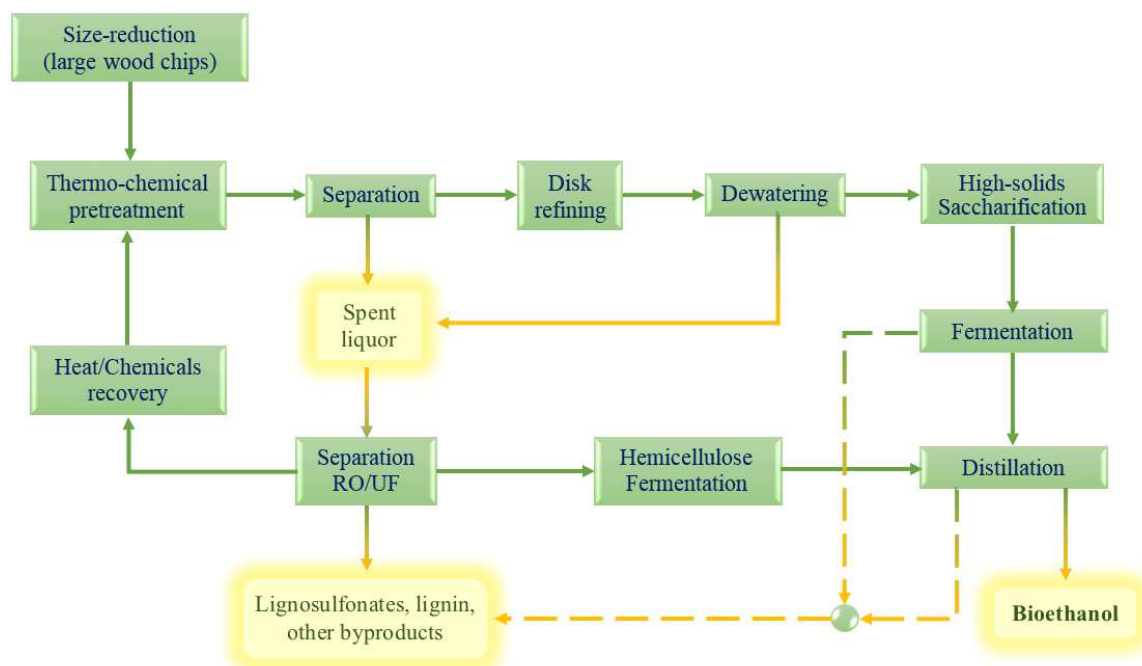


Fig. 1 – Example of a technological flow for cellulosic ethanol production, using SPORL pretreatment

PRETREATMENT BY EXTRUSION

Continuous pretreatment by means of extrusion is a new biomass deconstruction process in the area of cellulosic ethanol production, in which biomass undergoes chemical and physical changes through continuous crushing, mixing, heating and shearing [22], [35], [51]. Results consist of biomass defibrillation, fibrillation and shortening of the fibers, increased surface area, reduction of cellulose crystallinity, and cellulose swelling, providing good accessibility of carbohydrates to enzymatic activity [2], [27], [46], [48]. This process can be developed in a very large range of temperatures, with or without acid or base addition [30].

The main industrial applications of extrusion are the manufacture of polymeric products and certain areas of food industry. The two main types of extrusion equipment are single-screw and twin-screw extruders. Single-screw extruders have the advantage of simplicity, lower cost and ease of use in the production process. Moreover, they can be designed to take higher torsional loads during processing. Twin-screw extruders allow high-quality mixing and better defined biomass processing times. Currently, the twin-screw technology has achieved the capacity to handle considerably increased torque loads that makes them appropriate for high-capacity applications. The twin-screw extrusion technology can further be divided into non-intermeshing and fully intermeshing technologies, both with co-rotating or counter-rotating screws. Taking as reference the polymer industry, the current output levels of extruders can exceed 4,000 kg/h [36]. A typical screw design consists of a single-screw flight with three sections (feed, transition, and metering zone), that rotates inside a barrel (Figure 2). Better performances are obtained using variable pitch, a design that requires CNC manufacturing.

PRETRATAREA PRIN EXTRUDARE

Pretratarea prin extrudare este un proces nou de destructurare a biomasei pentru producerea de etanol lignocelulozic, în care biomasa suferă modificări chimice și fizice printr-un proces continuu de strivire, amestecare, încălzire și forfecare [22], [35], [51]. Se obține defibrarea biomasei la nivelul microfibrilelor, însoțită de scurtarea acestora, creșterea suprafeței specifice, reducerea cristalinității celulozei, asigurând astfel condiții foarte bune pentru hidroliza enzimatică [2], [27], [46], [48]. Procesul se poate desfășura într-o gamă largă de temperaturi, cu sau fără adăugare de acizi sau baze [30].

Extrudarea este specifică fabricării produselor polimerice și anumitor subdomenii ale industriei alimentare. Există două categorii principale de extrudere: cu unul, respectiv cu două șuruburi de extrudare. Extruderele cu un șurub sunt simple din punct de vedere constructiv, au cost redus și sunt ușor de utilizat în procesul de producție. În plus, pot fi proiectate pentru a prelua sarcini de torsiune mari. Extruderele cu dublu șurub au avantajul calității superioare a amestecării și controlul mai precis al timpului de procesare. În prezent, tehnologia cu dublu șurub poate face față unor sarcini de torsiune considerabile, devenind astfel adecvate pentru prelucrarea unor debite mari de material. Echipamentele cu dublu șurub pot fi cu și fără împăntrundere, ambele categorii putând avea șuruburi care se rotesc în același sens sau în sensuri contrare. Luând ca referință industria polimerilor, în prezent extruderele pot asigura debite de peste 4000 kg/h [36]. Un extruder tipic cu un singur șurub pentru prelucrarea biomasei, constă într-un transportor elicoidal cu o spiră, cu trei secțiuni (alimentare, tranziție și evacuare), care se rotește în interiorul unui cilindru (figura 2). Un pas variabil asigură performanțe superioare, însă necesită fabricarea pe mașini CNC.

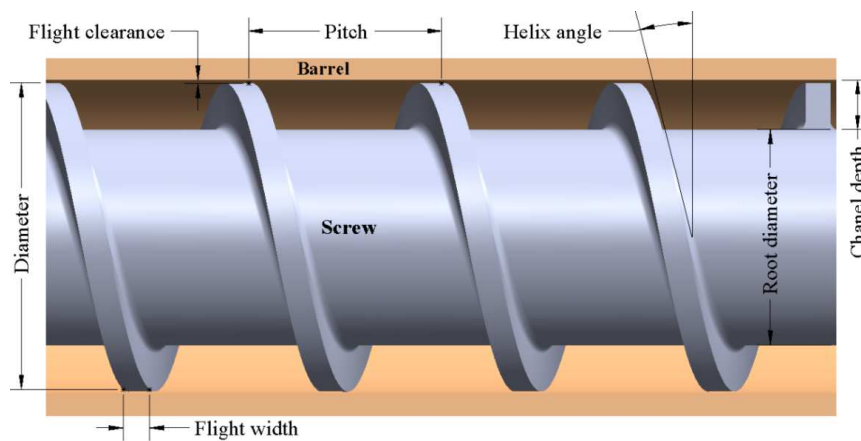


Fig. 2 – The main constructive parameters of an extruder [30]

Modern screw and barrel components are both modular, particularly in case of twin screws. Barrel length can be adjusted by adding or removing barrel sections. Each screw can be composed of a number of individual elements combined strategically for better performances and in accordance with the functional parameters of the process (Figure 3). The constructive features of each element type (length, pitch, helix angle) correspond to a specific role within the process [6], [30]:

- Forward or reverse blocks of elements are designed to transport bulk material, without significant mixing or shearing effect; reverse screws can be used to convey the material backwards for improved shearing and mixing effects [41];
- Kneading elements intensify shear and mixing in order

Cilindrii și șuruburile actuale sunt modulare, cu deosebire în cazul extruderelor cu dublu șurub. Lungimea cilindrului se reglează prin adăugarea sau eliminarea unor secțiuni. Șuruburile pot fi formate dintr-un număr variabil de elemente individuale, combinate strategic pentru performanțe superioare și în concordanță cu parametrii procesului (figura 3). Caracteristicile constructive ale fiecărui tip de element (lungimea, pasul și unghiul spirei) corespund rolului lor în proces [6], [30]:

- Elementele pentru transport înainte sau înapoi deplasează materialul, fără a produce amestecarea sau forfecarea semnificativă a acestuia; transportul în sens invers are rolul de a îmbunătăți procesele de forfecare și amestecare [41];
- Elementele de malaxare intensifică forfecarea și

to achieve a higher degree of pulverization of the material, but have lower transport effect; they are in forward, reverse or neutral orientations;

- Compression blocks;
- Combing blocks for granulation, if necessary.

amestecarea pentru o pulverizare superioară a materialului, însă cu efect redus de transport; pot fi cu deplasarea materialului înainte, înapoi, sau neutră;

- Elemente de compresiune;
- Elemente de granulare, dacă procesul o impune.



a)

b)

Fig. 3 – Example of screw elements: a) transport element;

b) kneading module, showing the five elements and the rotation with 45° of each element

Channel depth directly influences the work applied to the biomass along the screw. It has the largest value in the feed area, and then progressively decreases along the compression zone. The ratio between the channel depth in the feed zone and the discharge zone defines the compression ratio – a parameter that affects both material flow and shear development inside the barrel [23].

Extruded material experiences a range of residence times and rates of shear development based on the type of twin-screw extruder, screw design and speed, and ratio between the length L and diameter D of the extruder (known as L/D ratio). Moisture content has similar effects as it influences the friction coefficient developed between the material and the surfaces of screw and barrel. Moisture degree also changes when feed ports, which can be added in any location along the barrel, are used for the addition of chemicals in liquid phase. Similar ports can be used downstream to remove liquor, vent gases, or extract samples of material. Cast heaters are used to adjust barrel temperature in order to meet the pretreatment requirements. Due to its influence on the degree of feed melting/softening, it indirectly affects the flow pattern and residence time. Both the diversity of extruder profiles that can be obtained by using different types of screw and barrel elements, and the possibility to easily set up process conditions (residence time, temperature, moisture, etc.), give the extrusion system high flexibility in searching for optimum pretreatment performance [30], [36], [46]. Extrusion equipment can be used with or without chemical catalyst. Table 1 exemplifies some experimental results in terms of sugar yield, obtained with no catalyst, and with alkali or acid catalysts.

Adâncimea canalului (figura 2) influențează direct efectul asupra biomasei. Aceasta are cea mai mare valoare în zona de alimentare, apoi scade progresiv de-a lungul zonei de compresie. Raportul dintre adâncimea canalului în zona de alimentare și cea din zona de descărcare definește raportul de compresie - un parametru care afectează atât curgerea materialului cât și efectul de forfecare asupra acestuia [23].

Durata și intensitatea procesării depind de tipul extruderului cu dublu-șurub, de tipul și turația șurubului și de raportul dintre lungimea L și diametrul D al extruderului. Umiditatea are efecte similare întrucât influențează coeficientul de frecare a materialului cu suprafețele șurubului, respectiv cilindrului. Valoarea umidității se modifică și atunci când porturile de alimentare, care pot fi amplasate oriunde de-a lungul cilindrului, sunt folosite pentru adăugarea de aditivi lichizi. Extragerea fracțiilor lichide, evacuarea eventualelor gaze, sau extragerea de mostre de material, se pot face cu porturi similare celor de alimentare. Temperatura cilindrului poate fi reglată în conformitate cu cerințele tehnologice. Datorită efectului asupra viscozității materialului, temperatura influențează indirect durata procesului și comportarea materialului din punct de vedere al curgerii. Diversitatea extruderelor, obținută prin combinații variate de elemente de șurub și de cilindru, precum și posibilitatea de a regla cu ușurință parametrii tehnologici, conferă acestor sisteme flexibilitatea necesară optimizării pretratării [30], [36], [46]. Extruderile pot fi utilizate cu sau fără catalizator chimic. În tabelul 1 sunt exemplificate câteva rezultate experimentale, în diverse condiții de procesare.

Table 1

Examples of experimental results performed with various types of extruders, obtained with no catalyst, and with alkali or acid catalysts

Biomass	Type of extruder	Pretreatment	Screw speed/ Barrel temperature	Glucose yield	Other data	References
Corn cobs	Single-screw	Physical; no catalyst	75 rpm/125°C	75%	49% xylose recovery	[21]
Switchgrass	Single-screw	Physical + NaOH (0.02g/g)	118 rpm/180°C	90.5%	81.5% xylose recovery; 88% combined sugar recovery	[19]
Soybean hulls	Twin-screw	Physical; no catalyst	350 rpm/80°C	95%	Moisture: 40%	[26]
Wheat straw	Extrusion type mixer	Physical + NaOH	35 rpm/98°C	92%	43% pentosans recovered; 72% removed lignin	[3]
Rice straw	Twin-screw	Physical + H ₂ SO ₄ (3 wt%)	40 rpm/120°C	no data	Xylose yield: 83.7%	[6]

Information regarding energy consumption during the extrusion process is extremely scarce. A report on the extrusion of rice straw with a twin-screw extruder to prepare high monomeric xylose hydrolysate showed that

Informațiile privind consumul de energie în procesul de extrudare sunt extrem de rare. Un raport științific privind procesarea paielor de orez cu un extruder cu dublu șurub pentru a obține substrat cu conținut ridicat de xiloză, a

best performances were achieved at 30 rpm and 120°C, with a specific mechanical energy consumption of 191.8 Wh/kg wood [6]. This value should not be compared with results from other mechanical size-reduction processes due to the fact that the biomass delivered by the extruder is disrupted at a level that cannot be achieved by other mechanical methods; resulting material is ready for enzymatic hydrolysis and this performance requires higher energy levels. In addition, very promising results were obtained at temperatures around 100°C (table 1), with residence periods of the order of minutes, which results in lower specific consumption of thermal energy than in case of other pretreatment methods. Research on micro/nanofibrillation of woody biomass through extrusion revealed that power consumption linearly decreases on a logarithmic scale when the discharge capacity of the extruder increases, demonstrating additional energy savings for industrial scale applications [27].

This novel technology has numerous advantages that make it a very promising alternative to existing pretreatment methods: continuous operation, availability of commercial systems of various capacities, simplicity in operation and maintenance, adaptability to various feedstocks, short processing times, effective mixing and deconstruction of biomass, low-to-moderate optimal process temperatures (50-130°C) [2], rapid transfer of heat, little or no washing of pretreated material leading to lower inputs in terms of water and energy, easy to scale-up in industrial application, no solid loss or effluent disposal. Due to its advantages this technique can also be integrated in small-scale applications.

PASS-THROUGH DISTILLATION

In chemical industry, distillation is used for around 95% of all fluid separation, this process being considered as responsible for 3% of the world energy consumption [7]. In bioethanol plants, fouling of thin stillage evaporators and reboilers is a common problem at temperatures above 80°C. This issue translates in maintenance and redundant equipment. The plant cooling water temperature limits the condensing temperature at about 45...50°C during summer, and consequently the minimum boiling temperature at minimum 70°C. These temperatures destroy both the expensive enzymes that are denaturated above 60°C, and yeasts that start to die at more than 30°C. One solution to address this limitation, moving the temperature down to a safe 30°C, would be the use of refrigerated condensers. However, due to high capital costs and costs related to the refrigeration process, this solution is appropriate for small production volumes with high selling price, but not for large scale production of price competitive biofuels. Cost and energy problems are also experienced if vacuum pumps are intended to be used to reduce the pressure and initiate evaporation at low temperature, at the same time extracting the ethanol vapors from the evaporator. In industrial applications the vacuum pumps should be very large and would come with infeasible energy costs. The use of expensive ethanol-selective membrane based separation methods poses the same problem of fouling, which restricts the permeation rate and is difficult or impossible to remove.

Pass-through is a very new concept developed by Drystill – a Canadian technology provider company - that performs distillation at room temperature with half of the energy requirements when compared to current conventional distillation methods available on the market. It is based on a combination of existing, mature processes that have now being put together. A pilot plant based on

arătat că performanța optimă s-a obținut la 30 rot/min și 120°C, cu un consum specific de energie mecanică de 191,8 Wh/kg lemn [6]. Această valoare nu trebuie comparată cu rezultatele aferente proceselor uzuale de măcinare, întrucât biomasa furnizată de extruder este dezintegrată la un nivel care nu poate fi obținut prin alte metode mecanice; materialul rezultat este pregătit pentru hidroliza enzimatică, această performanță necesită un nivel mai ridicat de energie. În plus, s-au obținut rezultate foarte promițătoare la temperaturi de aproximativ 100°C (tabelul 1), cu perioade de procesare de ordinul minutelor, ceea ce conduce la un consum specific de energie termică mai mic decât în cazul altor metode de pretratare. Cercetările privind dezintegrarea biomasei lemnoase la nivel de micro și nano fibrile prin extrudare au arătat că puterea necesară scade liniar pe o scară logaritmică cu creșterea debitului extruderului, demonstrând economii suplimentare de energie pentru aplicațiile industriale [27].

Această nouă tehnologie are numeroase avantaje care o promovează ca alternativă la metodele de pretratare existente: funcționarea continuă, existența sistemelor comerciale de diferite capacități, simplitate în operare și întreținere, adaptabilitate la diverse tipuri de biomasă, durată scurtă de procesare, eficiență în amestecarea și dezintegrarea biomasei, temperaturi de procesare scăzute sau moderate (50-130°C) [2], transfer rapid de căldură, spălarea ușoară sau lipsa etapei de spălare a materialului pretratat, ceea ce se traduce prin economie de apă și energie, scalabilitate la nivel industrial, lipsa efluenților și a pierderilor de materie solidă. Datorită avantajelor sale aceasta tehnica poate fi de asemenea integrată și în aplicații la scară redusă.

DISTILAREA PASS-THROUGH

În industria chimică, separarea fluidelor se face în proporție de 95% prin distilare, acest proces fiind responsabil pentru 3% din consumul de energie la nivel mondial [7]. O problemă comună o reprezintă ancrasarea echipamentelor de distilare la temperaturi de peste 80°C, ceea ce se traduce în operații de întreținere și echipament redundant. Temperatura apei de răcire limitează temperatura de condensare la aproximativ 45...50°C în timpul verii și, în consecință, temperatura minimă de fierbere la cel puțin 70°C. La aceste valori sunt distruse atât enzimele (care rezistă până la maxim 60°C) cât și drojdiile (rezistente până la maxim 30°C). O alternativă prin care se poate reduce temperatura procesului la 30°C ar putea consta în utilizarea sistemelor de condensare cu refrigerare. Această soluție presupune însă cheltuieli de capital ridicate și costuri mari cu energia consumată pentru refrigerare, ceea ce o face adecvată pentru procese care implică volume mici de producție și preț ridicat al produsului final, însă nu și pentru producția pe scară largă și prețuri competitive, cum este și cazul biocombustibililor. Problemele ar fi similare și în cazul utilizării pompelor de vacuum pentru reducerea presiunii și inițierea evaporării la temperaturi joase, pompa având și rolul de a extrage vaporii de etanol din evaporator. În aplicațiile industriale pompa de vacuum ar avea dimensiuni foarte mari și consumuri energetice nefezabile. O altă variantă ar consta în aplicarea procedeelor de separare bazate pe utilizarea membranelor, care sunt însă caracterizate de prețul ridicat și de problema încă nerezolvată a ancrasării.

Tehnologia "pass-through" are la bază un concept nou, pus la punct de compania canadiană Drystill, prin care distilarea se face la temperatura camerei, cu jumătate din energia necesară procesului convențional. Metoda îmbină o serie de tehnici existente pe piață, mature tehnologic. O instalație pilot a fost deja construită

this method was built by the chemical recycler Fielding Chemical Technologies Inc. in order to process complex hazardous high-solids aqueous waste streams without the use of self-sustaining combustion [12].

Pass-through distillation uses gas absorption technology, which makes use of a recirculating absorbent fluid in order to perform distillation at room temperature. An absorption step and a desorption one are introduced in order to perform evaporation and condensation at different pressures (Figure 4). The evaporator and the absorber operate at low pressure and temperature that, in an application for water distillation, were 30 torr and 30°C. In the absorber, a lithium bromide brine is sprayed to absorb the vapors, while the vacuum pump removes only the relatively small amounts of air and non-condensable gases that were captured within the feed, thus maintaining the low operating pressure. During the absorption, the latent heat of evaporation achieved within the evaporator and the heat of mixing are released by the absorbing vapors, adding mass and energy to the brine. As a result, the brine becomes diluted and its temperature raises.

de compania de reciclare a deșeurilor chimice Fielding Chemical Technologies Inc., în vederea procesării fluxurilor de ape uzate complexe, cu concentrație mare de compuși solizi periculoși [12].

Distilarea „pass-through” face apel la tehnologia cu absorbție de gaze, care utilizează un fluid absorbant recirculat între zona de evaporare și cea de condensare. Pentru a efectua evaporarea și condensarea la presiuni diferite, sunt introduse etapele de absorbție și desorbție a vaporilor (figura 4). În zonele de evaporare și absorbție procesul se desfășoară la temperaturi și presiuni mici. În faza de experimentare, sistemul a produs apă distilată la 30 torr și 30°C. În spațiul de absorbție este pulverizată soluție de bromură de litiu (LiBr), care absoarbe vaporii proveniți de la evaporator. Pompa de vacuum are rolul de a menține presiunea scăzută, prin eliminarea unor cantități mici de gaze necondensabile aflate în materia primă. Căldura latentă de vaporizare acumulată de vaporii în evaporator este cedată soluției de LiBr în timpul absorbției. În consecință, temperatura soluției de LiBr crește, aceasta devenind totodată mai diluată.

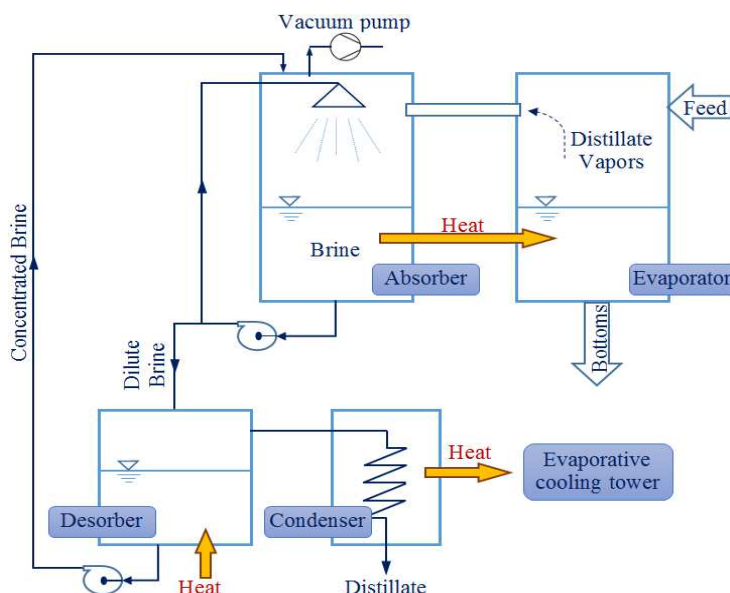


Fig. 4 – Simplified diagram of a pass-through distillation system (adapted from [32])

In order to maintain the operating temperature, a heat-pipes based heat exchanger is used to move heat from the absorber to the evaporator, providing the latter the necessary thermal energy to drive the evaporation process (Figure 5). This circular flow of heat between the absorber and evaporator, where the heat of evaporation is re-used for evaporation, defines a passive system that can perform at no additional external thermal energy. This is the first step of the equipment in achieving energy savings. In order to maximize the absorption process, vapors travel counter-current to the absorbent brine.

Heat pipes technology involves liquid-vapor phase change, offering high thermal conductivities (5,000 ... 200,000 W/mK), low cost, as well as simple and reliable operation. Each heat pipe is vacuumed, filled with a working fluid and sealed. A metallic wick structure saturated with the working fluid is distributed over the entire inner surface of the pipe. The side of the pipe placed in the higher temperature area acts as an evaporator, while the other side is the condenser. The working fluid in the evaporator area takes up latent heat and evaporates. In the condenser the vapors transfer their heat and change into the liquid phase. Due to the capillary action of the wick, the working fluid is then

Pentru a menține constantă temperatura de lucru, un schimbător de căldură pasiv cu tuburi termice transferă căldura de la incinta de absorbție către evaporator, furnizându-i acestuia din urmă energia termică necesară evaporării (figura 5). Această recirculare a căldurii între incinta de absorbție și evaporator, unde căldura de vaporizare este reutilizată pentru evaporare, definește un sistem pasiv care poate funcționa fără o sursă externă de energie termică. Este o primă realizare în materie de economie de energie a echipamentului. Pentru a maximiza absorbția, vaporii și soluția de LiBr circulă în contracurent.

Funcționarea tuburilor termice se bazează pe schimbarea stării unui agent termic fluid. Aceste sisteme sunt caracterizate de conductivități termice de 5.000 ... 200.000 W/mK, preț scăzut, simplitate constructivă și fiabilitate. Fiecare tub este vidat, umplut cu agent termic și sigilat. Pereții interiori sunt căptușiți cu o structură metalică poroasă. Porțiunea de tub amplasată în zona mai caldă are rol de evaporator, iar cea din zona mai rece – rol de condensator. Agentul termic din zona de evaporare primește căldură, trece în stare de vaporii și migrează către zona rece a tubului, unde cedează căldura latentă și trece din nou în stare lichidă. Ulterior, datorită efectului capilar al structurii poroase, lichidul

returning from the condenser to the evaporator.

revine în zona de evaporare.

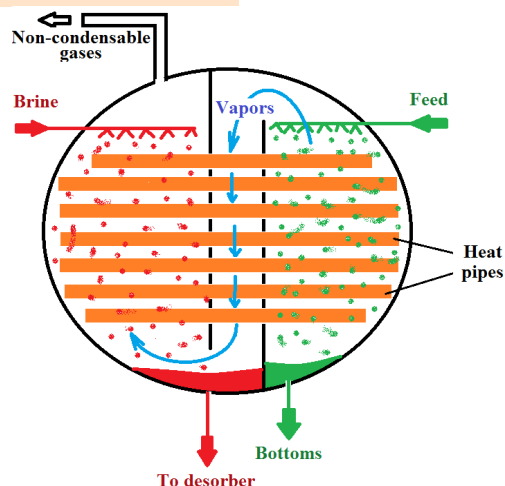


Fig. 5 – Material and vapors flow within the evaporator-absorber module (adapted from [32])

The last step takes place in the desorber and consists of separating the distillate from the diluted brine, thus restoring the brine concentration. The clean, thermally stable diluted brine, makes possible the use of multiple effect distillation (MED) through externally supplied heat (Figure 6). In MED, each evaporator vessel reuses the energy from the previous one. To make this process possible, distillation is performed at progressively lower temperatures and pressures. A typical reduction in energy consumption is 50% when compared to conventional distillation [10], performance ratio being proportional with the number of effects [9].

Etaşa de desorbţie constă în separarea distilatului din soluţia diluată de LiBr. Puritatea şi stabilitatea termică a soluţiei fac posibilă utilizarea sistemelor de distilare cu efect multiplu (DEM), care folosesc abur primar ca sursă de energie termică şi sunt caracterizate prin faptul că fiecare evaporator utilizează energia de la evaporatorul anterior (figura 6). Funcţionarea DEM este condiţionată de utilizarea unor presiuni şi temperaturi care scad progresiv de la un evaporator la următorul. Comparativ cu distilarea clasică, se obţine o reducere de aproximativ 50% a consumului de energie [10], această performanţă fiind proporţională cu numărul efectelor [9].

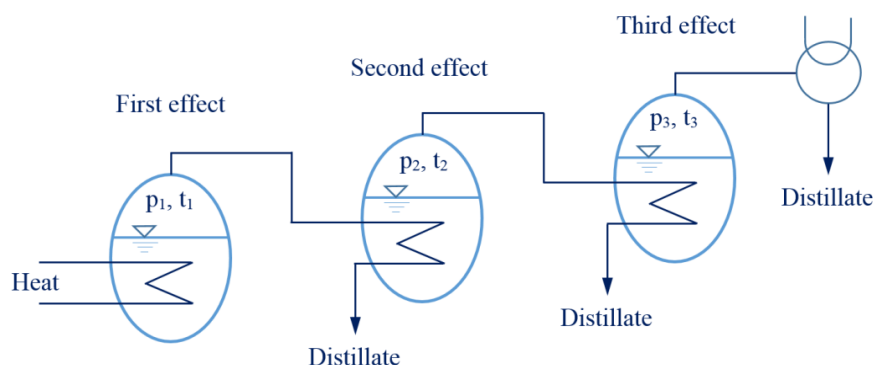


Fig. 6 – The operating principle of multiple-effect distillation (adapted from [31])

The pass-through distillation system has a very good chance to become a new standard among separation technologies due to the following main advantages [9], [24], [33]:

- Depending on system configuration, this technology can perform with up to 60% of the energy required by conventional distillation;
- Room-temperature operation in the evaporator-absorber module offers a solution towards the recovery of biocatalysts and enzymes;
- Water lost through evaporation in cooling tower is proportional to the energy that it should remove from the system. In pass-through distillation, up to 80% reduction in water consumption can be achieved due to the less energy used and also because of the replacement of energy-inefficient equipment (distillation columns, evaporators, rectifier columns, etc.);
- Possibility to work with high solids fermentable broth;
- Overall reduction in energy consumption proportionally translates into GHG reduction;

Tehnologia „pass-through” poate deveni o referinţă în domeniul metodelor de separare, datorită avantajelor care o caracterizează [9], [24], [33]:

- În funcţie de modul de configurare a echipamentului, se pot obţine reduceri ale consumului energetic de până la 60%, comparativ cu distilarea convenţională.
- Evaporarea şi absorţia la temperaturi scăzute reprezintă un punct de pornire în vederea recuperării biocatalizatorilor, în special a enzimelor.
- Pierderea de apă în turnul de răcire este proporţională cu energia care trebuie eliminată din sistem. În distilarea „pass-through” consumul de apă se poate reduce cu până la 80%, datorită atât consumului mai mic de energie, cât şi înlocuirii echipamentelor ineficiente energetic (coloane de distilare, evaporatoare clasice, coloane de rectificare etc.).
- Evaporarea la temperaturi mici face posibilă distilarea borhotului concentrat.
- Reducerea consumului de energie se traduce şi într-o reducere proporţională a gazelor cu efect de seră.

- Lower maintenance and capital expenditure.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Although there are few LCA studies on second generation bioethanol, the existing data show that the energy ratio is higher than one [28], [43], [44]. This means that second generation bioethanol provides more renewable energy in the form of ethanol than the fossil energy used for producing, transporting and processing the biomass [8], [15]. However, even if basic conversion technologies of lignocellulosic biomass into bioethanol are not new, market uptake is still burdened due to various factors, one of the most important being the operational and investment costs. In spite of these costs, some technologies are currently tested worldwide in pilot plants, but in the meantime new improved approaches and methods are developed for each intermediate technological step. Usually, these new breakthroughs are investigated individually or tested on an already existing, not yet mature, technological flow. As presented before, the new solutions provided in this paper are reported to be cost-effective, resource efficient, economically viable, and they address the efficiency of most energy-expensive technological steps: pretreatment and distillation. The experimental findings that support these conclusions lead to the idea that, if combined in the same technological flow and properly adjusted, these processes would significantly improve energy balance and, consequently, GHG emission levels, as follows:

- Usually pretreatment is preceded by biomass size-reduction. SPORL method achieves a reduction in energy consumption by up to 80% [38], [53] due to the very coarse chopping before thermo-chemical pretreatment followed by a fiberization of pretreated, softened material, as well as because lower energy levels are necessary for mixing chemicals and pulp during pretreatment. Thermal energy recovery from thermo-chemical process should also be considered. According to current practices from the paper industry, where pulping process is similar to that of the lignocellulosic ethanol production using SPORL, 50% of thermal energy can be recovered [52].
- In case of extrusion pretreatment, energy economies could be achieved directly or indirectly due to rapid heat transfer, short residence time, moderate temperature, no formation of fermentation inhibitors (which eliminates energy consumption for detoxification and water decontamination), no need for effluent disposal and no solid loss (in case of simple physical extrusion that works without liquid fraction) [20]. Using the recovered residual lignin for fueling the conversion process will further improve the overall energy balance.
- On the separation step, up to 60% energy economies can be achieved by replacing conventional distillation with multiple effect, pass-through distillation. This solution also triggers other indirect energy savings due to both lower water consumption and replacement of existing energy-inefficient equipment, as well as because ethanol can now be extracted from high-solids fermentable broth without the fouling related issues.

In the context of an increased worldwide trend towards new developments in cellulosic ethanol industry, the main key to make biorefineries economically viable and sustainable is the optimization of a technology made up of high efficiency, close-to-market individual processes.

- Întreținere simplă și cheltuieli de capital reduse.

DISCUȚII ȘI CONCLUZII

Deși puține, studiile LCA⁴ privind bioetanolul de generația a doua demonstrează că raportul energetic este supraunitar [28], [43], [44]. Acest aspect arată că produsul final generează mai multă energie regenerabilă decât energia de natură fosilă consumată pentru producerea, transportul și procesarea biomasei [8], [15]. Cu toate acestea, deși tehnologiile consacrate de conversie a biomasei lignocelulozice în bioetanol nu sunt noi, introducerea lor pe piață este încă afectată de diverși factori, unul dintre cei mai importanți fiind costurile operaționale și cheltuielile de capital. Ritmul rapid de evoluție a cercetărilor în acest domeniu face ca, în timp ce la nivel mondial sunt testate în instalații pilot cele mai promițătoare tehnologii, laboratoarele să furnizeze abordări și metode noi, îmbunătățite, pentru anumite etape tehnologice. De obicei aceste noi descoperiri sunt investigate individual sau testat pe un flux încă imatur din punct de vedere tehnologic. Soluțiile noi prezentate aici sunt raportate ca fiind rentabile, eficiente din punct de vedere al consumului de resurse, viabile economic, ele abordând procesele cu cel mai mare consum de energie: pretratarea și distilarea. Determinările experimentale care susțin aceste concluzii conduc la ideea că, dacă ar fi integrate în același flux tehnologic și ajustate corespunzător, aceste procese ar îmbunătăți semnificativ bilanțul energetic și emisiile de gaze de seră întrucât:

- Ușual, pretratarea este precedată de reducerea mecanică a dimensiunilor biomasei. Din acest punct de vedere, metoda SPORL reduce consumul energetic cu până la 80% [38], [53] datorită tocării grosiere înainte de tratarea termo-chimică, urmată de defibrarea materialului devenit maleabil în urma tratării, dar și ca urmare a nivelului scăzut de energie consumată pentru amestecarea în timpul tratării a substanțelor chimice și a pastei lemnoase. În plus, conform practicilor curente din industria hârtiei, care uzează de un proces similar cu SPORL, există posibilitatea recuperării a 50% din energia termică utilizată în procesul termo-chimic [52].
- În cazul pretratării prin extrudare, reducerea consumului energetic se poate obține direct sau indirect datorită transferului rapid de căldură către biomasă, perioadei scurte de pretratare, temperaturii moderate, lipsei inhibitorilor de fermentație (se elimină consumul de energie pentru detoxificare și pentru decontaminarea apei utilizate în acest proces), lipsei efluenților și a pierderilor de material (în cazul extrudării mecanice simple care nu necesită fracție lichidă) [20]. Recuperarea ligninei reziduale și utilizarea acesteia pentru producerea de energie termică necesară pretratării va furniza economii suplimentare de energie.
- Prin înlocuirea procesului convențional de distilare cu tehnologia „pass-through” cu efect multiplu, se pot obține economii de energie de până la 60%. Indirect, se obțin economii și datorită consumului redus de apă, înlocuirii echipamentelor convenționale ineficiente, dar și posibilității de extragere a etanolului din borhot concentrat fără pericol de ancrasare.

În contextul tendințelor actuale de implementare de noi tehnologii în industria etanolului celulozic, soluția eficientizării economice a biorafinăriilor în condiții de funcționare sustenabilă constă în optimizarea tehnologiilor care includ procese de înaltă eficiență, cu potențial de piață.

⁴ Life Cycle Assessment

REFERENCES

- [1] Baeyens J., Kang Q., Appels L., Dewil R., Lv Y., and Tan T., "Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 47, pp. 60-88, 2015.
- [2] Bensaha E., Kemausuorb F., Miezhac K., Kádár Z., and Mensahe M., "African perspective on cellulosic ethanol production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 49, pp. 1-11, 2015.
- [3] Carr M., and Doane W., "Modification of wheat straw in a high-shear mixer," *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 26, pp. 1252-1257, 1984.
- [4] Chen H., "Chapter 2 - Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose," in *Biotechnology of Lignocellulose - Theory and Practice*, Springer Netherlands, 2014, pp. 25-71.
- [5] Chen H., "Chapter 4 - Pretreatment and Primary Refining of Lignocelluloses," in *Biotechnology of Lignocellulose - Theory and Practice*, Springer Netherlands, 2014, pp. 143-185.
- [6] Chen W., Xu Y., Hwang W., and Wang J., "Pretreatment of rice straw using an extrusion/extraction process at bench-scale of producing cellulosic ethanol," *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 10451-10458, 2011.
- [7] Cybulska I., Brudecki G., Rosentrater K., Julson J., and Lei H., "Comparative study of organosolv lignin extracted from prairie cordgrass, switchgrass and corn stover," *Bioresource Technology*, Vol. 118, pp. 30-36, 2012.
- [7] Hewitt G., Quarini J., and Morell M., "More efficient distillation," *Chemical Engineer*, Vol. 690, pp. 16-18, 1999.
- [8] Davis S., Anderson-Teixeira K., and DeLucia E., "Life-cycle analysis and the ecology of biofuels," *Trends Plant Science*, no. 14, pp. 140-146, 2008.
- [9] Drystill, "Distillation Technology," 2014. [Online]. Available: <http://drystill.ca/distillation-technology/>.
- [10] Engelién H., Larsson T., and Skogestad S., "Simulation and optimization of heat integrated distillation columns," in *Proceedings of the 2001 Conference of the Scandinavian Simulation Society, SIMS'2001*, Porsgrunn, 2001.
- [11] EUParliament, "P8_TA-PROV(2015)0100 - Fuel quality directive and renewable energy directive II," 2015. [Online]. Available: http://www.biofuelstp.eu/downloads/iluc-directive/201504_final_version_iluc_directive_en.pdf. [Accessed 2015].
- [12] FieldingChemicalsTechnologies, "Fielding first to apply Pass-through Distillation," 2015. [Online]. Available: <http://www.fieldchem.com/r-d/>.
- [13] Fougere D., Clarke K., Zhao Y., and Li K., "Chemical/mechanical pretreatment of wood: Reducing downsizing energy and increasing enzymatic digestibility," *Biomass and Bioenergy*, Vol. 80, pp. 17-29, 2015.
- [14] Garver M., and Liu S., "Chapter 27 - Development of Thermochemical and Biochemical Technologies for Biorefineries," in *Bioenergy Research: Advances and Applications*, Elsevier, 2014, pp. 457-488.
- [15] Gnansounou E., and Dauriat A., "Energy balance of bioethanol: a synthesis," in *Proceedings of the 14-th European Biomass Conference and Exhibition*, Paris, France, 2005.
- [16] Hamelinck C., Van Hooijdonk G., and Faaij A., "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long term," *Biomass and Bioenergy*, Vol. 28, pp. 384-410, 2005.
- [18] IEA, "Biofuels for transport. An international perspective.," International Energy Agency, France, 2005.
- [19] Karunanithy C., and Muthukumarappan K., "Combined Effect of Alkali Soaking and Extrusion Conditions on Fermentable Sugar Yields from Switchgrass and Prairie Cord Grass," in *ASABE Meeting*, St. Joseph, MI, USA, 2009.
- [20] Karunanithy C., and Muthukumarappan K., "Optimization of alkali soaking and extrusion pretreatment of prairie cord grass for maximum sugar recovery by enzymatic hydrolysis," *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 54, pp. 71-82, 2011.
- [21] Karunanithy C., Muthukumarappan K., and Gibbons W., "Effect of extruder screw speed, temperature, and enzyme levels on sugar recovery from different biomasses," *ISRN Biotechnology*, pp. 1-13, 2013.
- [22] Karunanithy C., Muthukumarappan K., and Julson J., "Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover Pretreated in High Shear Bioreactor," in *2008 ASABE Annual International Meeting*, Providence, Rhode Island, 2008.
- [23] Kelly A., Brown E., and Coates P., "The effect of screw geometry on melt temperature profile in single screw extrusion," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 46, no. 12, pp. 1706-1714, 2006.
- [24] Kiss A., Nobel A., McGregor I., Belchers C., and Furlong S., "Pass-Through Distillation, a new player in separation technology," *NPT Procestechologie*, Vol. 4, December 2014.
- [25] Koo B., Min B., Gwak K., Lee S., Choi J., Yeo H., and Choi I., "Structural changes in lignin during organosolv pretreatment of *Liriodendron tulipifera* and the effect on enzymatic hydrolysis," *Biomass and Bioenergy*, Vol. 42, pp. 24-32, 2012.
- [26] Kumar D., and Murthy G., "Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production," *Biotechnology for Biofuels*, Vol. 4, pp. 1-19, 2011.
- [27] Lee S., Inoue S., Teramoto Y., and Endo T., "Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process II: Effect of hot-compressed water treatment," *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 9645-9649, 2010.
- [28] Luo L., van der Voet E., Huppes G., and de Haes H., "Allocation issues in LCA methodology: a case study of corn stover-based fuel ethanol," *International Journal of Life Cycle Assessment*, no. 14, pp. 529-539, 2009.
- [29] Maican E., "Current state of fuel cells and hydrogen for European road transport sector," in *Proceedings of the 3-rd International Conference on Thermal Equipment, Renewable Energy and Rural Development (TE-RE-RD 2014)*, Mamaia, Romania, 2014.
- [30] Maican E., Coz A., and Ferdeş M., "Continuous Pretreatment Process for Bioethanol Production," in *Proceedings of the 4th International Conference on Thermal Equipment, Renewable Energy and Rural*

- Development (TE-RE-RD 2015)*, Vidraru, Romania, 2015.
- [31] McGregor I., "Pass-through Distillation Part 3," 2013. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?t=175&v=vn-QGIY5veA>. [Accessed 2015].
- [32] McGregor I., "Pass-through Distillation Part 4," 2013. [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=C5xUA_AkesI. [Accessed 2015].
- [33] McGregor I., "Pass-through Distillation - Zero Water Consumption," 2014. [Online]. Available: <http://datatrend.ca/wordpress/?p=340>.
- [34] Monavari S., Galbe M., and Zacchi G., "Impact of impregnation time and chip size on sugar yield in pretreatment of softwood for ethanol production," *Bioresource Technology*, Vol. 100, no. 24, pp. 6312-6316, 2009.
- [35] Mood S., Golfeshan A., Tabatabaei M., Jouzani G., Najafi G., Gholami M., and Ardjmand M., "Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 27, pp. 77-93, 2013.
- [36] Mount E., "Chapter 15 - Extrusion Processes," in *Applied Plastics Engineering Handbook - Processing and Materials*, William Andrew Publishing, 2011, pp. 227-266.
- [37] Olivier G., Janssens-Maenhout G., and Peters J., "Trends in global CO₂ emissions," PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Institute for Environment and Sustainability of the European Commission's Joint Research Centre, 2012.
- [38] Pan X., and Zhu J., "An update on sulfite pretreatment (SPORL) of lignocellulosic biomass for effective production of cellulose ethanol," in *Proceedings of the 16th international symposium on wood, fiber and pulping chemistry*, Tianjin, China, 2011.
- [39] Pan X., Xie D., Gilkes N., Gregg D., and Saddler J., "Strategies to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 121, pp. 1069-1079, 2005.
- [40] "Parc Auto Survey 2009," Global Insight 2010; study analysis.
- [41] Rigal L., "Twin-screw extrusion technology and the fractionation of vegetable matter," in *Proceedings of the CLEXTRAL Conference*, Firminy, France, 8-10 October, 1996.
- [42] Schell D., and Harwood C., "Milling of lignocellulosic biomass: results of pilotscale testing," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, pp. 159-168, 1994.
- [43] Schmer M., Vogel K., Mitchell R., and Perrin R., "Net energy of cellulosic ethanol from switchgrass," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, no. 105, pp. 464-469, 2008.
- [44] Shuai L., Yang Q., Zhu J., Lu F., Weimer P., Ralph J., and Pan X., "Comparative study of SPORL and dilute-acid pretreatments of spruce cellulosic ethanol production," *Bioresource Technology*, no. 101, pp. 3106-3114, 2010.
- [44] Uihlein A., and Schebec L., "Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: an assessment," *Biomass Bioenergy*, no. 33, pp. 793-802, 2009.
- [45] R. Sierra, C. Granda and M. Holtzapple, "Short-Term Lime Pretreatment of Poplar Wood," *Biotechnology Progress*, Vol. 25, no. 2, pp. 323-332, 2009.
- [46] Tomás-Pejó E., Alvira P., Ballesteros M., and Negro M., "Chapter 7 – Pretreatment Technologies for Lignocellulose-to-Bioethanol Conversion," in *Biofuels - Alternative Feedstocks and Conversion Processes*, Academic Press, 2011, pp. 149-176.
- [48] Um B., Choi C., and Oh K., "Chemicals effect on the enzymatic digestibility of rape straw over the thermo-mechanical pretreatment using a continuous twin screw-driven reactor (CTSR)," *Bioresource Technology*, Vol. 130, pp. 38-44, 2013.
- [49] Wyman C.E., Dale B.E., Elander R.T., Holtzapple M., Ladisch M.R., Lee Y.Y., Mitchinson C., and Saddler J.N., "Comparative sugar recovery and fermentation data following pretreatment of poplar wood by leading technologies," *Biotechnology Progress*, Vol. 25, no. 2, pp. 333-339, 2009.
- [50] *XVI of Public Law 110-140 (H.R.6). Energy Independence and Security Act of 2007*, USA, 2007.
- [51] Yoo J., Alavi S., Vadlani P., and Amanor-Boadu V., "Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars," *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 7583-7673, 2011.
- [52] Zhu J., and Pan X., "Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: technology and energy consumption evaluation," *Bioresource Technology*, no. 101, pp. 4992-5002, 2010.
- [53] Zhu W., Zhu J., Gleisner R., and Pan X., "On energy consumption for size-reduction and yields from subsequent enzymatic saccharification of pretreated lodgepole pine," *Bioresource Technology*, no. 101, pp. 2782-2792, 2010.

Edited by: *INMA Bucharest*

6 Ion Ionescu de la Brad Blvd., sect. 1, Bucharest

Tel: +4021.269.32.60; Fax: +4021.269.32.73

Print: ISSN 2344 - 4118; CD-ROM: ISSN 2344 - 4126
ISSN-L 2344 - 4118