



Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO Y ANÁLISIS DE
CICLO DE VIDA DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL A
PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA POR LA
VÍA TERMOQUÍMICA

Tesis Doctoral
Carmen María Reyes Valle
Sevilla, 2015

Tesis Doctoral
Ingeniería Química

Estudio Técnico-económico y Análisis de Ciclo
de Vida de la Producción de Etanol a partir de
Biomasa Lignocelulósica por la Vía
Termoquímica

Autor:

Carmen María Reyes Valle

Directores:

Ángel Luis Villanueva Perales

Fernando Vidal Barrero

Dep. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2015

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dar mi agradecimiento a los directores de esta tesis, Ángel Luis Villanueva Perales y Fernando Vidal Barrero. Han sido innumerables los consejos que he recibido por vuestra parte y muchas las horas que habéis dedicado a la dirección de este trabajo. Me habéis dado vuestro apoyo y vuestro ánimo en todo momento. Gracias por la confianza que habéis depositado en mí.

También me gustaría agradecer a mis compañeros del departamento, en especial a Pedro, Mercedes y Esmeralda, su gran apoyo en la primera etapa de esta tesi y a mis compañeros de ABNT (Yolanda, Rocío, Ana Rosa y M^a Luisa, entre otros), lo que he aprendido de vosotros en lo personal y en lo profesional me ha permitido culminar este trabajo con éxito. Quiero hacer un agradecimiento especial a Blanca María Pedregal Solano, su ayuda ha sido una parte fundamental de este trabajo.

Pero sobre todo debo agradecer este trabajo a mi familia: a mis padres por su apoyo incondicional, nunca me habéis fallado; a mi hermano porque siempre está dispuesto a aconsejarme y ayudarme en lo que haga falta; a mi marido Pablo, porque siempre has creído en mí y me has dado lo más grande que tengo; y a mis hijos, Elena y el bebé que está en camino, sin saberlo habéis sido mi verdadera motivación para acabar este trabajo. A todos ellos les estaré siempre agradecida.

RESUMEN

El control del consumo energético y la utilización de energía procedente de fuentes renovables son aspectos prioritarios para la Comunidad Europea, como refleja la Directiva Europea sobre Energía Renovables 2009/28/CE aprobada en el año 2009. Dentro de las medidas presentadas en dicha normativa para mejorar la eficiencia y aumentar el ahorro energético, cobra especial importancia el uso de las energías renovables en el transporte, fijándose como objetivo a 2020 que el 10% del combustible consumido en Europa en dicho sector proceda de los biocombustibles o de otros combustibles renovables. En el año 2013, el consumo de biocombustibles a nivel mundial alcanzó los 116,5 miles de millones de litros, de los cuales el bioetanol fue el más demandado (75%), seguido del biodiésel (23%). El bioetanol se mezcla con gasolina o se transforma en aditivos para la misma, mientras que el biodiésel es mezclado con diésel de origen fósil, ambos para ser empleados en motores de combustión interna.

El bioetanol se puede generar por dos rutas principalmente. La primera es la ruta bioquímica basada en la hidrólisis y fermentación de la materia prima de partida, que puede ser cultivos de azúcar y almidón, biomasa lignocelulósica o residuos sólidos urbanos. La segunda ruta es la termoquímica y consiste en la gasificación de biomasa lignocelulósica o de residuos sólidos urbanos para generar un gas de síntesis que posteriormente es convertido mediante síntesis catalítica en bioetanol. La conversión catalítica de gas de síntesis a etanol puede realizarse en un paso (rutas directas) o en varios pasos (rutas indirectas). También existe otra opción para la producción de etanol que sería la combinación de las dos rutas indicadas anteriormente, en primer lugar la biomasa es convertida termoquímicamente a gas de síntesis y en segundo lugar, este gas de síntesis es fermentado a etanol mediante procesos bioquímicos.

La mayor parte de la producción de bioetanol a nivel mundial es de primera generación, es decir, empleando como materia prima cultivos alimenticios como la caña de azúcar o el maíz. Sin embargo, estos biocombustibles vienen creando desde años una gran polémica entre organizaciones no gubernamentales y asociaciones de agricultores, por el efecto en el precio de las materias primas. Este problema no existe con el bioetanol de segunda generación, ya que se fabrica a partir de materia prima que puede ser transformada en celulosa como, por ejemplo, desechos de cultivos de maíz, paja o biomasa lignocelulósica. Aunque su número es más limitado, actualmente existen plantas produciendo etanol de segunda generación por la ruta bioquímica, pero no existe ninguna por la ruta termoquímica.

En el presente trabajo se proponen diferentes configuraciones de planta para la producción de etanol termoquímico a partir de biomasa lignocelulósica mediante síntesis directa. En cuanto a la síntesis de etanol, existen catalizadores homogéneos y heterogéneos. Los primeros son caros y operan en condiciones muy extremas y los segundos tienen producciones y selectividades bajas. En esta tesis se han seleccionado tres catalizadores heterogéneos de síntesis de directa de etanol, un catalizador de rodio desarrollado por Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) y dos catalizadores de sulfuro de molibdeno, uno desarrollado por Dow Chemical y el otro por Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías (ABNT). Además, se ha optado por comparar dos tecnologías de gasificación, un gasificador de lecho de arrastre operando a elevada presión (EF) y otro gasificador de doble lecho fluido indirecto operando a presión atmosférica (iCFB). A su vez, para el gasificador iCFB se han identificado

dos opciones de eliminación de alquitranes (absorción mediante solvente orgánico y reformador de alquitranes o TR) y cuatro opciones de reformado de hidrocarburos ligeros (reformado autotérmico-ATR, oxidación parcial-POX, reformado con vapor-SMR y reformado de alquitranes-TR). Para el gasificador EF las opciones de reformado seleccionadas han sido dos, reformado autotérmico y oxidación parcial.

Las configuraciones que se obtienen como resultado de dicha selección de catalizadores y tecnologías de gasificación, limpieza y acondicionamiento del gas, han sido simuladas mediante el simulador de procesos Aspen Plus. En todas se ha considerado la misma escala de planta, 500 MWth basados en el poder calorífico superior de la madera de chopo que se emplea como alimentación. Además, la planta se ha diseñado con el criterio de autosuficiencia energética, es decir, sin importación de energía fósil. Los balances de materia y energía obtenidos han permitido calcular las eficiencias a productos y evaluar económicamente cada configuración, calculando el precio mínimo de venta de etanol o PMVE, definido como el precio de venta de etanol que permite recuperar la inversión realizada en la planta con una rentabilidad del 10% en el plazo de amortización de 20 años.

Los resultados obtenidos indican que los procesos basados en catalizadores de rodio no son competitivos con respecto a los basados en catalizadores de sulfuro de molibdeno, debido al elevado precio del metal de rodio. Al considerar cualquiera de las configuraciones de proceso propuestas para los catalizadores de sulfuro de molibdeno, se obtienen menores PMVE para el catalizador desarrollado por ABNT que para el desarrollado por Dow Chemical. Al comparar todas las configuraciones evaluadas, el PMVE obtenido oscila entre 0,75 – 1,25 \$/L etanol. La configuración con la que se obtiene menor precio de venta es la opción del gasificador de doble lecho con oxidación parcial y catalizador de S_2Mo desarrollado por ABNT, y la de mayor precio corresponde al gasificador de lecho de arrastre con reformador autotérmico y catalizador de rodio. Sin embargo, si se consideran mejoras a largo plazo en aspectos críticos de la planta (mejora del catalizador de síntesis de S_2Mo , sistema de alimentación a presión para gasificador de lecho de arrastre y mayor capacidad de procesamiento para los gasificadores de doble lecho), el rango de precios de venta de etanol se reduce considerablemente (0,59 – 0,65 \$/L etanol). Bajo estas consideraciones a largo plazo, las configuraciones con gasificadores de lecho de arrastre serían competitivas con las del gasificador de doble lecho.

Por último, se ha realizado el análisis de ciclo de vida de las diferentes configuraciones, para determinar las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al sistema de producción de etanol, y así poder comprobar que se cumple la reducción mínima de emisiones de estos gases impuesta por la Directiva 2009/28/CE, para que un biocombustible o biolíquido sea certificado como tal. Dicha reducción mínima de emisiones es del 60% a partir del 1 de enero de 2018. Al evaluar las distintas configuraciones de proceso, todas alcanzan una reducción de emisiones superior al 90%, comparado con las emisiones asociadas al combustible de referencia (gasolina), determinado por la Directiva Europea. Por lo tanto, el etanol producido puede ser certificado como biocombustible.

Este exceso de reducción de emisiones sobre el mínimo impuesto por la normativa permite plantear dos escenarios adicionales: (1) importar energía fósil en forma de gas natural

y electricidad, manteniendo la escala de la planta hasta alcanzar el mínimo del 60% de reducción de emisiones impuesto por la normativa; (2) vender el exceso de reducción de emisiones en el mercado europeo de CO₂. Este segundo escenario es hipotético ya que en la actualidad las plantas de producción de bioetanol no están incluidas dentro de dicho mercado. Para las configuraciones evaluadas, los resultados muestran que la producción de etanol se incrementa significativamente cuando se reemplaza parte de la biomasa con gas natural. Sin embargo, la ventaja económica de dicho escenario depende de los precios de la biomasa y del gas natural. Este escenario se ha evaluado mediante diferentes análisis de sensibilidad teniendo en cuenta la evolución histórica de los precios. Se llega a la conclusión de que la venta de derechos de emisión no es competitiva con respecto a la importación de gas natural, siempre que los precios de CO₂ en el mercado europeo se mantengan en valores similares a los de los últimos años. Sería necesario que el mayor precio alcanzado para el CO₂ se duplicara, o incluso se cuadruplicara en los casos más desfavorables, para que este escenario fuese una opción competitiva. No obstante, independientemente de los precios de la biomasa, del gas natural y del CO₂, la opción que resulta más rentable para la producción de etanol es la configuración con gasificador de doble lecho y reformado con oxidación parcial, tanto para el escenario autosuficiente como para el escenario de importación de gas natural.

ÍNDICE

Resumen.....	viii
Índice.....	xii
Índice de tablas.....	xvi
Índice de figuras.....	xx
1. Introducción.....	1
1.1 Marco legislativo de biocarburantes.....	2
1.2 Producción de biocombustibles: vías de producción y mercado mundial.....	4
1.3 El uso del etanol como biocombustible.....	9
1.4 Ruta termoquímica para la producción de etanol a partir de biomasa.....	12
1.4.1 Síntesis directa de etanol y alcoholes superiores.....	16
1.4.1.1 Reacciones de síntesis.....	20
1.4.1.2 Tipos de catalizadores para la síntesis directa de etanol.....	23
1.4.2 Producción de gas de síntesis.....	30
1.4.2.1 Gasificadores de lecho fijo.....	31
1.4.2.2 Gasificadores de lecho fluido.....	32
1.4.3 Limpieza y acondicionamiento del gas síntesis.....	35
1.4.3.1. Eliminación de partículas.....	35
1.4.3.2. Eliminación de alquitranes.....	38
1.4.3.3. Eliminación de NH ₃	41
1.4.3.4 Eliminación de H ₂ S.....	41
1.4.3.5 Reformado de hidrocarburos ligeros.....	42
1.4.3.6 Ajuste de la relación H ₂ /CO.....	45
1.4.3.7 Eliminación de CO ₂	48
2. Objetivos.....	55
3. Metodología.....	57
3.1 Selección y discusión de tecnologías.....	58
3.1.1 Selección del catalizador.....	58
3.1.2 Selección de la tecnología de gasificación.....	59

3.1.3 Selección de la tecnología de eliminación de partículas.....	60
3.1.4 Selección de la tecnología de eliminación de alquitranes.....	61
3.1.5 Selección de la tecnología de eliminación de NH ₃	61
3.1.6 Selección de la tecnología para la eliminación de H ₂ S.....	62
3.1.7 Selección de la tecnología para reformado de hidrocarburos ligeros.....	62
3.1.8 Selección de la tecnología para el ajuste de la relación H ₂ /CO.....	63
3.1.9 Selección de la tecnología para la eliminación de CO ₂	64
3.2 Descripción de configuraciones.....	64
3.2.1 Configuraciones con gasificador de lecho de arrastre.....	66
3.2.1.1 Pre-tratamiento y gasificación de la biomasa.....	66
3.2.1.2 Limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis.....	71
3.2.1.3 Lazo de síntesis.....	72
3.2.1.4 Sección de separación.....	74
3.2.2 Configuraciones con gasificador de doble lecho fluido indirecto.....	75
3.2.2.1 Pre-tratamiento y gasificación de la biomasa.....	75
3.2.2.2 Limpieza del gas de síntesis.....	78
3.2.2.3 Acondicionamiento del gas de síntesis.....	78
3.2.2.4 Lazo de síntesis.....	79
3.2.2.5 Tren de separación.....	80
3.3 Aspectos del modelado.....	80
3.3.1 Modelado en Aspen Plus.....	80
3.3.2 Métodos termodinámicos.....	83
3.3.3 Integración energética.....	83
3.3.4 Evaluación económica del proceso.....	85
3.4 Análisis de ciclo de vida del proceso.....	89
3.4.1 Definición del sistema y la unidad funcional.....	90
3.4.2 Evaluación de impactos.....	91

3.4.3 Inventario del análisis de ciclo de vida.....	91
3.4.3.1 Cultivo de la biomasa.....	92
3.4.3.2 Transporte de la biomasa.....	95
3.4.3.3 Conversión de la biomasa.....	95
3.4.3.4 Transporte y distribución de etanol.....	97
4. Resumen global de resultados y discusión.....	99
4.1 Evaluación de catalizadores.....	100
4.1.1 Eficiencia energética a productos y balance de potencia de la planta.....	101
4.1.2 Evaluación económica.....	102
4.2 Comparación de las configuraciones propuestas para catalizadores de sulfuro de molibdeno.....	106
4.2.1 Eficiencia energética a productos y balance de potencia en la planta.....	107
4.2.2 Resultados económicos.....	109
4.2.3 Comparación con otros trabajos.....	113
4.3 Resultados del análisis de ciclo de vida del proceso.....	115
4.3.1 Escenario autosuficiente.....	115
4.3.2 Escenario con importación de energía fósil.....	117
4.3.3 Escenario con venta de emisiones de CO ₂	123
4.3.4 Comparación con otros trabajos.....	124
5. Conclusiones.....	127
5.1 Estudios futuros.....	129
6. Referencias.....	131
7. Publicaciones.....	147

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Capacidad de producción de etanol de los principales productores europeos en 2.013 [BAR14].....	7
Tabla 1.2. Plantas comerciales de producción de etanol de segunda generación [RFA14, NOV13, BAR14, ECO13].....	8
Tabla 1.3. Propiedades características de combustibles para gasolina y alcoholes [AND15].....	10
Tabla 1.4. Legislación y especificaciones para los motores de gasolina en la Unión Europea [FQD09].....	11
Tabla 1.5. Catalizadores más importantes para la síntesis de alcoholes [AND15].....	17
Tabla 1.6. Estado del arte de las plantas de producción de alcoholes superiores [WU12].....	18
Tabla 1.7. Selección de catalizadores de base Rh empleados en la síntesis directa de etanol [SUB08].....	24
Tabla 1.8. Catalizadores de síntesis de metanol de baja y de alta temperatura empleados en la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes [SUB08].....	25
Tabla 1.9. Selección de catalizadores con base CuCo patentados por el IFP para la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes [SUB08].....	26
Tabla 1.10. Selección de catalizadores de Mo no sulfurados empleados en la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes [SUB08].....	27
Tabla 1.11. Selección de catalizadores de sulfuro de molibdeno empleados en la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes superiores [SUB08].....	28
Tabla 1.12. Principales tipos de gasificadores [BRI95].....	30
Tabla 1.13. Conversiones alcanzadas en un reformador de alquitranes con tecnología FCC (Fluid Catalytic Cracking) [PHI07].....	41
Tabla 1.14. Características de los catalizadores para WGS [WEI06].....	46
Tabla 1.15. Medida de la adsorción de las impurezas típicas [HIG03].....	47
Tabla 1.16. Permeabilidad relativa de los compuestos típicos de la corriente de gas de síntesis [KOH97].....	47
Tabla 1.17. Guía para la selección del proceso de eliminación de CO ₂ [KOH97].....	54
Tabla 3.1. Catalizadores para la síntesis de mezcla de alcoholes [VIL11].....	59
Tabla 3.2. Ventajas e inconvenientes de diferentes tecnologías de reformado [REY13].....	63
Tabla 3.3. Configuraciones de planta para la producción de etanol a partir de biomasa.....	65

Tabla 3.4. Propiedades de la biomasa alimentada [VIL11].....	66
Tabla 3.5. Planta de pirólisis: modelado y resultados [VIL11].....	68
Tabla 3.6. Parámetros de operación y composición del gas a la salida del gasificador.....	70
Tabla 3.7. Mejora a largo plazo estimada para el catalizador de S ₂ Mo desarrollado por ABNT [VIL11].....	73
Tabla 3.8. Composición del condensado procedente del separador G-L para los dos tipos de catalizadores cuando se usa un reformador autotérmico como tecnología de reformado [VIL11].....	75
Tabla 3.9. Gas producto y condiciones de operación del gasificador de doble lecho fluido indirecto [REY13].....	77
Tabla 3.10. Modelado de equipos en Aspen Plus.....	81
Tabla 3.11. Datos económicos para el cálculo de los flujos de caja.....	85
Tabla 3.12. Factores para estimación de costes directos de los equipos como un porcentaje del coste de compra de cada equipo (%CCE).....	86
Tabla 3.13. Coeficiente global de intercambio de calor para el cálculo del área de los intercambiadores.....	87
Tabla 3.14. Factores para estimación de costes indirectos de los equipos como un porcentaje del coste total de la instalación (%CTI).....	87
Tabla 3.15. Datos para el cálculo de los costes de capital de los principales equipos de la planta.....	88
Tabla 3.16. Datos para el cálculo de los costes de operación considerando 8000 horas de operación al año.....	89
Tabla 3.17. Trabajos realizados y consumos de combustibles, fertilizantes, fungicidas, insecticidas y herbicidas en la plantación durante la el ciclo completo de cultivo [MAA07].....	94
Tabla 3.18. Factores de emisión para las fuentes de emisión presentes en el proceso de producción de etanol.....	98
Tabla 4.1. Configuraciones evaluadas para la producción de etanol a partir de biomasa.....	106
Tabla 4.2 Costes fijos de capital en M\$ ₂₀₁₀ para cada caso evaluado.....	111
Tabla 4.3 Comparación entre las condiciones de operación y las productividades de los catalizadores usados en el presente trabajo y en el trabajo desarrollado por NREL.....	113
Tabla 4.4. Comparación del estado del arte de las tecnologías de producción de etanol por la vía bioquímica [KAZ10] y por la vía termoquímica evaluada en el presente trabajo (basado en millones de \$ de 2010).....	114

Tabla 4.5. Emisiones de la cuna al tanque de las diferentes configuraciones evaluadas para el escenario de autosuficiencia.....116

Tabla 4.6. Comparación de emisiones para las etapas de cultivo, transporte y conversión de biomasa entre [MU10] y [REY15].....124

Tabla 4.7. Comparación de los resultados de emisiones para las etapas de la producción termoquímica de etanol a partir de residuos de madera y de cultivos forestales [DAY12, IEA13, REY15].....126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Procesos de producción de biocarburantes líquidos y gaseosos para distintos tipos de materia prima [GUE10].....	4
Figura 1.2. Evolución de la producción mundial de biocombustibles entre 2.000-2.013 [REN14].....	5
Figura 1.3. Producción anual en 2.013 de los 16 principales productos de biocombustibles a nivel mundial [REN14].....	6
Figura 1.4. Rutas para la producción de productos químicos y combustibles a partir de gas de síntesis [SPA03].....	12
Figura 1.5. Esquema general de la producción de químicos o combustibles por la ruta termoquímica.....	13
Figura 1.6. Rutas termoquímicas indirectas para la producción de combustibles y productos químicos a partir de gas de síntesis [HAR13a].....	14
Figura 1.7. Cambios de la energía libre de Gibbs en la conversión de gas de síntesis a metano, metanol y etanol [SUB08].....	22
Figura 1.8. Composiciones de equilibrio para la síntesis directa de etanol [SUB08].....	24
Figura 1.9. Tipos de gasificadores de lecho fijo [BRI95].....	31
Figura 1.10. Gasificadores de lecho fluido burbujeante y circulante [BRI95].....	33
Figura 1.11. Gasificador de doble lecho fluido [BRI95]	34
Figura 1.12. Lavador de partículas tipo venturi.....	38
Figura 1.13. Esquema de la configuración del sistema de eliminación de alquitranes OLGA.....	39
Figura 1.14. Reactor de reformado autotérmico [AAS04].....	44
Figura 1.15. Esquema del diseño típico de membranas [KOH97].....	48
Figura 1.16 Equilibrio de absorción [HIG03].....	49
Figura 1.17. Esquema del proceso de absorción con carbonato potásico caliente.....	51
Figura 1.18. Diagrama típico del sistema de absorción física de CO ₂ [NRL06b].....	52
Figura 1.19. Adsorción a diferentes temperaturas y presiones [HIG03].....	53
Figura 1.20. Selección del proceso de eliminación de CO ₂ [HIG03].....	54
Figura 3.1. Diagrama de bloques de la planta de pirólisis rápida [VIL11].....	68
Figura 3.2. Configuración general de las alternativas planteadas para gasificador de lecho de arrastre [VIL11].....	69

Figura 3.3. Configuraciones de planta para gasificador de doble lecho fluido indirecto [REY13].....	76
Figura 3.4. Representación anual del estado del cultivo.....	93
Figura 4.1. Eficiencia energética a productos para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.....	101
Figura 4.2. Demanda de potencia eléctrica en la planta para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.....	102
Figura 4.3. Generación de potencia eléctrica en la planta para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.....	102
Figura 4.4. Mínimo precio de venta de etanol (PMVE) para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.....	103
Figura 4.5. Costes de operación para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.....	103
Figura 4.6. Costes de capital fijo para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.....	104
Figura 4.7. Efecto del precio de biomasa sobre el precio mínimo de venta de etanol para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR, con precio del rodio de 70,5 \$/g.....	104
Figura 4.8. Evolución del precio de rodio desde el año 2000 hasta el año 2011 [HER10].....	105
Figura 4.9. Efecto del precio del rodio sobre el precio mínimo de venta de etanol para la configuración EF-ATR, con precio de la biomasa 66 \$/T seca.....	105
Figura 4.10. Eficiencia energética a etanol y alcoholes totales de los casos evaluados.....	107
Figura 4.11. Consumo de potencia eléctrica para cada configuración (MWe).....	108
Figura 4.12. Distribución de la potencia generada para las diferentes configuraciones evaluadas.....	109
Figura 4.13. Precio Mínimo de Venta de Etanol (\$/L) para las diferentes tecnologías estudiadas.....	110
Figura 4.14. Costes de operación de las diferentes configuraciones evaluadas.....	110
Figura 4.15. Análisis de sensibilidad al precio de venta de etanol (PMVE) con una incertidumbre en los costes de capital de +/-30% para las configuraciones evaluadas.....	111
Figura 4.16 Precio Mínimo de Venta de Etanol (\$/L) y eficiencia energética a etanol (%PCS basado en la biomasa alimentada) en un escenario a largo plazo.....	112
Figura 4.17. Efecto en la reducción de emisiones al reemplazar parte de la biomasa por gas natural.....	117

Figura 4.18. Efecto en la eficiencia energética a alcoholes (%PCS) al reemplazar parte de la biomasa por gas natural.....118

Figura 4.19. Efecto de la importación de gas natural sobre la electricidad exportada o importada en cada configuración de planta.....118

Figura 4.20. Variación de la inversión total en capital con la cantidad de gas natural importado para cada configuración de planta.....119

Figura 4.21. Análisis Análisis de sensibilidad del PMVE sobre el precio de la biomasa para el escenario de autosuficiente energética. Precio de biomasa húmeda basada en el PCI.....120

Figura 4.22. Análisis de sensibilidad del PMVE sobre el precio de la biomasa para el escenario de alimentación de biomasa y gas natural. Precio de gas natural de 9\$/GJ (basado en PCI).....120

Figura 4.23. Configuración POX: intersecciones de la curva de PMVE para el escenario de autosuficiencia energética con las curvas de PMVE para el escenario de alimentación de gas natural cuando se alcanza el mínimo de emisiones permitidas (60% de reducción de GHG).....121

Figura 4.24. Frontera entre los escenarios de autosuficiencia energética y alimentación de gas natural para cada configuración de la planta.....122

Figura 4.25. Relación entre el PMVE y el precio de las emisiones de CO₂ considerando la venta del ahorro de emisiones de GHG. (Precios: biomasa 5 \$/GJ; gas natural 9 \$/GJ).....123

1. INTRODUCCIÓN

En primer lugar, se describe la importancia de la normativa en la regulación de la producción de los biocombustibles y en el establecimiento de unos criterios de sostenibilidad, con el objeto de reducir las emisiones de gases de efecto de invernadero asociadas al sector transporte. A continuación, se indican las principales rutas de producción de biocombustibles, en general, y del bioetanol, en particular. También se describe cómo ha evolucionado la producción y el consumo de bioetanol en los últimos años. Además, se detallan las variaciones que el consumo de etanol y otros alcoholes han tenido a lo largo de la historia.

Una vez presentada una visión general sobre los biocombustibles y el uso de los alcoholes en el sector transporte, la introducción se centra en la producción de etanol por la ruta termoquímica. En primer lugar, se realiza una descripción general de dicha ruta y de las distintas opciones que engloba para la producción de etanol, tanto de forma directa como indirecta. A continuación, se describe en detalle la ruta directa de producción de etanol a partir de biomasa. Se comienza con una breve introducción sobre la evolución histórica y los avances que ha tenido esta ruta, para después entrar en detalles sobre la síntesis catalítica de etanol como tipos de reacciones y catalizadores. Además de describir la etapa de síntesis de etanol también se describen otras etapas fundamentales de la ruta termoquímica como son la producción de gas de síntesis y la limpieza y acondicionamiento del mismo.

1.1 Marco Legislativo de Biocarburantes

La sociedad actual tiene una creciente preocupación por las emisiones de gases de efecto invernadero y por el control de su consumo energético, afectando a aspectos como la procedencia de la energía que consumen, la eficiencia energética o el ahorro energético. Las autoridades, tanto europeas [DIR09] como de otros países [RFS15], se han hecho eco de esta demanda y han puesto en práctica medidas que permitan la reducción de estas emisiones. Además, estas actuaciones ayudarán a fomentar la seguridad del abastecimiento energético, el desarrollo tecnológico y la innovación, y ofrecer oportunidades de empleo y desarrollo regional, especialmente en zonas rurales y aisladas.

En materia de transporte, los países con reducidos o nulos recursos de origen fósil pueden reducir su dependencia de las importaciones de petróleo e influir en el mercado de los combustibles mediante la producción de biocombustibles. Por estos motivos es muy importante que exista una legislación que regule su uso, establezca requisitos de sostenibilidad y fije ayudas o incentivos, para poder desarrollar las mejores tecnologías que permitan su producción de forma competitiva.

En Estados Unidos, la Agencia de Protección del Medioambiente (United States Environmental Protection Agency, EPA) es responsable de desarrollar e implementar la normativa que asegure que el combustible vendido en Estados Unidos tiene un contenido mínimo de combustible renovable. Por este motivo, ha desarrollado un programa de medidas denominado "Renewable Fuel Standard (RFS)" en colaboración con refinerías, productores de combustibles renovables y otros interesados en el sector [RFS15]. Este programa fue creado en 2.005 y estableció la primera mezcla obligatoria en este país, fijando como objetivo nacional en 2.012 (RFS1), mezclar 28.400 millones de litros de combustible renovable con gasolina. En 2.007 el RFS amplió sus objetivos mediante una serie de actuaciones:

- Se amplió la normativa para considerar las mezclas con diésel además de la mezclas con gasolina ya contempladas.
- Se incrementó el volumen de combustibles renovables a mezclar en el transporte en 35.000 millones de litros en 2.008 y 136.300 millones de litros en 2.022.
- Estableció nuevas categorías de combustibles renovables y fijó requerimientos de volúmenes de mezcla diferentes para cada uno de ellos.
- Se requirió realizar un análisis de ciclo de vida al proceso productivo de los biocombustibles, considerando las emisiones de gases de efecto invernadero, con objeto de asegurar que cada categoría de combustible renovable establecida, tiene una reducción de emisiones con respecto al combustible derivado del petróleo al que sustituye.

La Comunidad Europea también se ha preocupado por el uso de energías renovables en general y de los biocombustibles en particular durante más de una década. La primera normativa sobre el uso de energía renovable en el sector transporte es la Directiva 2003/30/CE relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte, donde se definieron como objetivos, para toda la Unión Europea, un consumo de biocarburantes de un 2% para 2.005 y un 5,75% para 2.010 sobre el total del combustible consumido. En 2.007, la Comisión Europea realizó una comunicación sobre las energías renovables en el siglo XXI [PER07] donde definió como factible establecer un objetivo del 20 % para la cuota global de energía procedente de fuentes renovables y un objetivo del 10 % para las energías procedentes de fuentes renovables en el transporte. El Consejo Europeo en 2.008 centró su interés en la sostenibilidad de este tipo de combustibles y, más concretamente, en los biocarburantes de segunda generación. Se puso de manifiesto la necesidad de desarrollar y cumplir criterios de sostenibilidad eficaces para los biocarburantes y garantizar la disponibilidad comercial de biocarburantes de segunda generación. También destacó la necesidad de evaluar las posibles repercusiones de la producción de biocarburantes en los productos alimenticios agrícolas y de tomar medidas, en caso necesario, para paliar las deficiencias. Además, declaró que debería realizarse una evaluación ulterior de las consecuencias medioambientales y sociales de la producción y el consumo de biocarburantes.

Para dar respuesta a todas estas demandas se publicó la directiva 2009/28/CE [DIR09] que establece un marco común para el fomento de la energía procedente de fuentes renovables. Además de fijar los objetivos nacionales obligatorios ya mencionados por la Comisión en 2.007 [PER07], define criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y biolíquidos. Dicha normativa establece, en su artículo 17, que para que un biocombustible sea considerado como tal debe cumplir los siguientes requisitos:

- 1) Una reducción mínima del 35% de las emisiones de efecto invernadero derivadas del uso del biocarburante. Ampliándose dicho valor al 50% como mínimo a partir del 1 de enero de 2.017 y al 60% como mínimo a partir del 1 de enero de 2.018.
- 2) La materia prima para su producción no puede proceder de tierras consideradas de elevado valor en cuanto a biodiversidad, ni de tierras con elevadas reservas de carbono, ni de turberas.
- 3) Las materias primas se obtendrán de acuerdo a los requisitos fijados en el Reglamento (CE) nº 73/2009 del Consejo, sobre buenas prácticas agrarias y medioambientales.

Además en dicha normativa, en el artículo 18, se establece el modo de verificar que dichos requisitos se cumplen y en el artículo 19 el procedimiento de cálculo de las emisiones de efecto invernadero derivadas del uso de biocombustibles. En dicho cálculo se considera, por una parte, que contribuyen al cómputo global de emisiones las generadas en el cultivo y la extracción de la materia prima, en el proceso de transformación a combustible final, en el proceso de transporte y distribución del producto y en el modo de consumirlo. Por otra parte, se considera una reducción de las emisiones globales del combustible si ha habido una mejora de las prácticas agrarias, una mejora en la captura y retención del carbono o en la captura y sustitución del carbono, y si se produce un excedente de electricidad procedente de la cogeneración. Una vez calculadas las emisiones asociadas al uso del biocombustible se comprobará, al compararlo con las emisiones asociadas a un combustible fósil de referencia, si cumple con los requisitos mínimos de reducción y, por tanto, puede ser comercializado como tal.

1.2 Producción de biocombustibles: vías de producción y mercado mundial.

El proceso de producción de los biocombustibles varía en función de la materia prima de partida o del combustible que se pretenda generar, existiendo una gran variedad de rutas como queda de manifiesto en la figura 1.1.

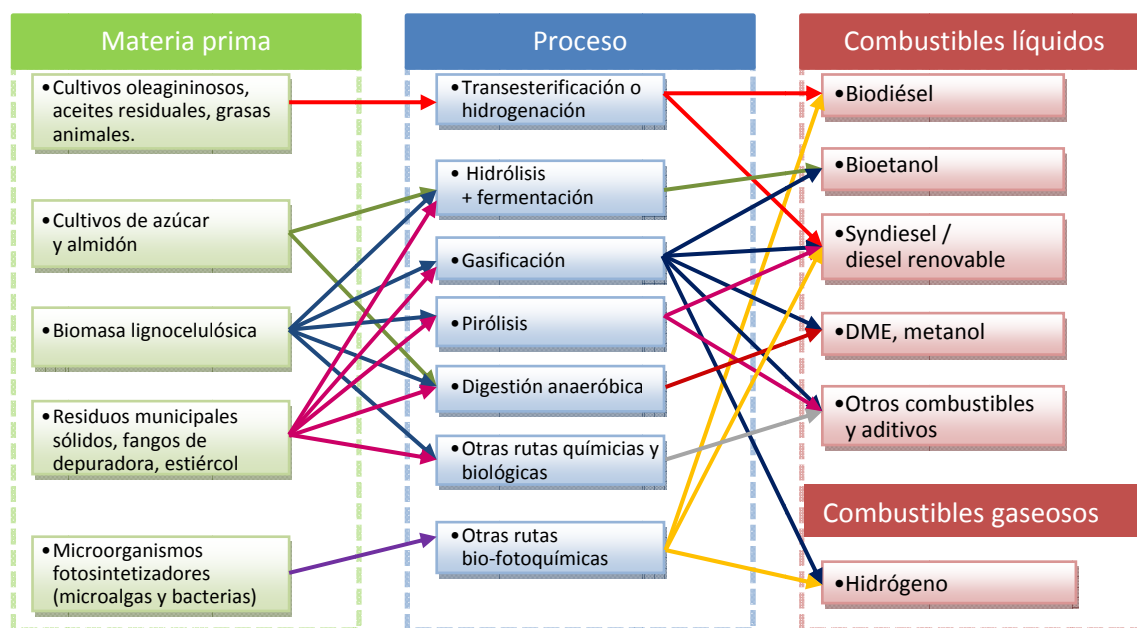


Figura 1.1. Procesos de producción de biocombustibles líquidos y gaseosos para distintos tipos de materia prima [GUE10].

Los biocombustibles líquidos cuentan con la mayor demanda para el sector transporte dentro de los combustibles de origen renovable, entre los que destacan el bioetanol y el biodiésel. Juntos alcanzan el 3% de la demanda mundial de combustible en transporte por carretera y el 2,3% de la demanda global de combustibles líquidos [REN14]. En algunos países de Europa, así como en Brasil y Estados Unidos estos porcentajes se incrementan

notablemente. La evolución de la producción de biocombustibles no ha sido uniforme en los últimos años. No obstante en el año 2013 ha vuelto a crecer después de un periodo de ligero descenso o estancamiento como se observa en la figura 1.2.

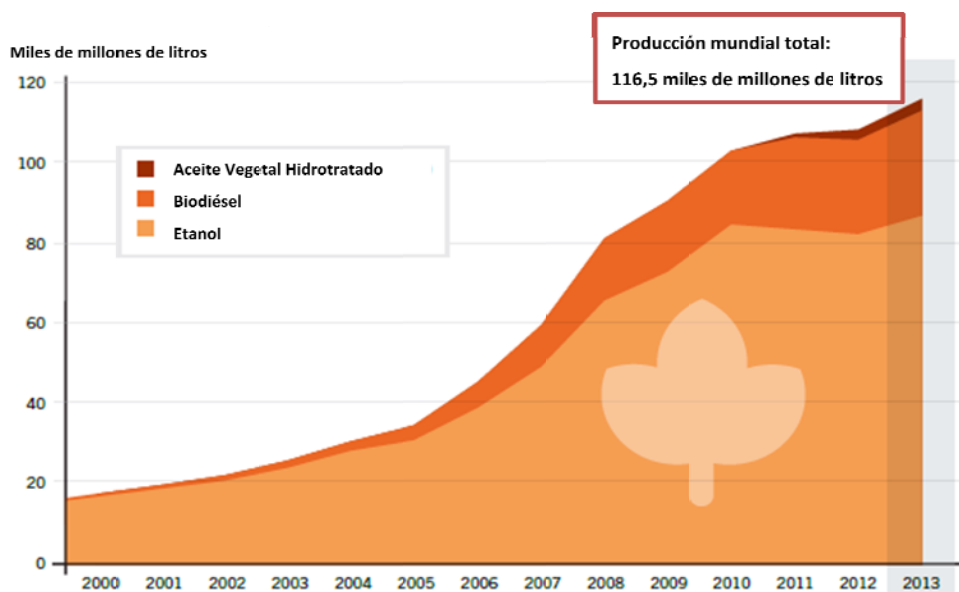


Figura 1.2. Evolución de la producción mundial de biocombustibles entre 2000-2013 [REN14].

Según la American Society for Testing and Material Standard (ASTM) el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores diésel o motores de ignición por compresión. La definición establecida por la Directiva Europea [DIR09] para biodiésel es “éster metílico producido a partir de un aceite vegetal o animal de calidad similar al gasóleo, utilizado como biocarburante”. Las propiedades del biodiésel son muy similares a las del gasóleo de automoción en cuanto a densidad y número de cetano. Además, presenta un punto de inflamación superior. Por todo ello, el biodiésel puede mezclarse con el gasóleo para su uso en los motores ya indicados e incluso sustituirlo totalmente si se adaptan éstos convenientemente. La ASTM ha especificado distintas pruebas que se deben realizar a estos biocombustibles para asegurar su correcto funcionamiento en los motores convencionales.

El bioetanol o alcohol etílico puede emplearse en los motores de combustión interna al ser mezclado con la gasolina convencional. Se trata del biocombustible con mayor producción mundial, 87.200 millones de litros (58.000 MW_{PCI}) en 2013 frente a los 26.300 millones de litros de biodiésel (27.500 MW_{PCI}) [REN14]. Como se puede observar en la figura 1.1, se puede generar a partir de dos rutas principalmente. La primera consiste en la hidrólisis y fermentación de los azúcares contenidos en la materia prima de partida y es denominada ruta bioquímica. Para esta opción la materia prima puede ser cultivos de azúcar y almidón, biomasa lignocelulósica o residuos sólidos urbanos. La otra ruta consiste en la gasificación de biomasa lignocelulósica o de residuos sólidos urbanos para generar un gas de síntesis que posteriormente es convertido mediante síntesis catalítica en bioetanol, a esta ruta se la conoce como ruta termoquímica. La conversión catalítica de gas de síntesis a etanol puede realizarse en un paso (rutas directas) o en varios pasos (rutas indirectas) [SUB08, SPI07].

También existe otra opción no contemplada en la figura 1.1 que consistiría en la combinación de ambas vías, la biomasa es en primer lugar convertida termoquímicamente a gas de síntesis mediante gasificación y en segundo lugar este gas de síntesis es fermentado a etanol mediante procesos bioquímicos [DAT04, SPA03].

En la actualidad, Norte América es la región con la mayor producción y consumo mundial de etanol, seguida de Latinoamérica (ver figura 1.3). Estados Unidos y Brasil son los mayores productores a nivel mundial ya que generan el 87% de la producción total. El primero produjo en 2.013 alrededor de 50.000 millones de litros de etanol procedentes en su mayoría de maíz y su consumo a nivel nacional supuso el 10% de la demanda de gasolina dicho año. El segundo incrementó en 2013 un 18% su producción de etanol a partir de caña de azúcar llegando a los 25.500 millones de litros anuales.

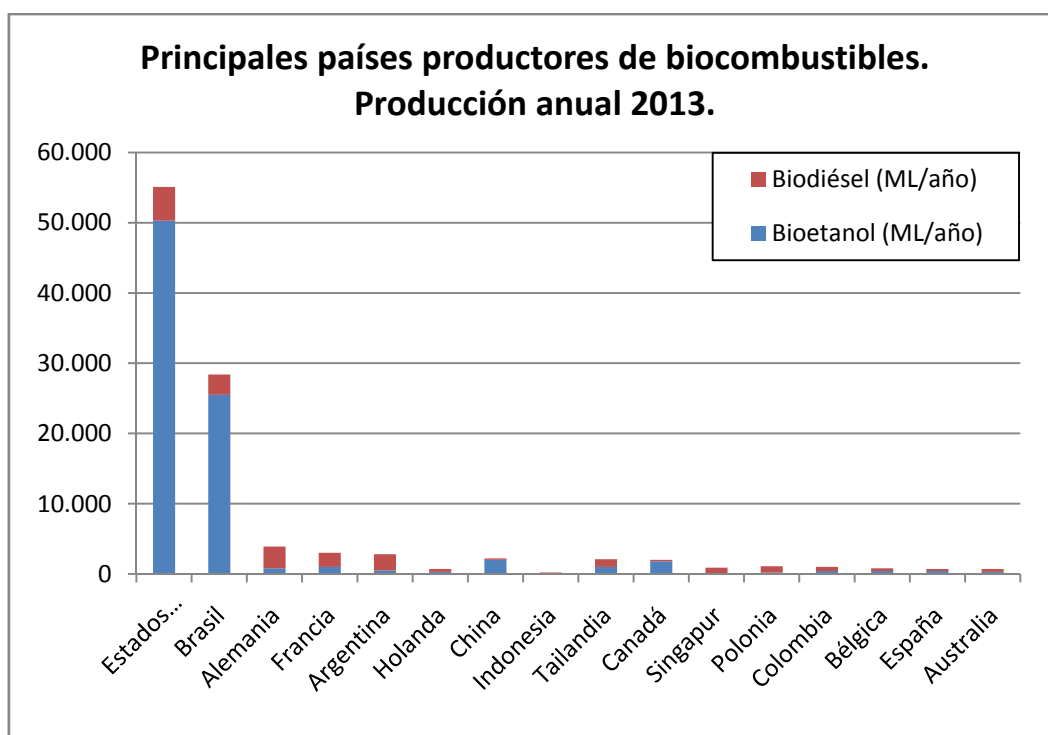


Figura 1.3. Producción anual en 2.013 de los 16 principales productos de biocombustibles a nivel mundial [REN14].

Estados Unidos cuenta con 210 plantas distribuidas en 28 de sus estados, con una capacidad instalada de 56.000 millones de litros, de las cuales 192 estuvieron en funcionamiento en el año 2.013, lo que supuso una capacidad de producción de 53.000 millones de litros [REN14]. A comienzos de 2.014, otras siete plantas se encontraban en construcción o ampliación. En cuanto a la rentabilidad, en el año 2.013 mejoró con respecto al año anterior ya que el precio del maíz bajó (en 2.012 una intensa sequía provocó una subida del precio de la materia prima que conllevó la parada de muchas de las plantas). No obstante a comienzos de 2.014 los productores estadounidenses contaban con cierta incertidumbre debido a posibles cambios en la normativa que reduciría el tanto por ciento de mezcla con la gasolina y la posible eliminación de los incentivos a los biocombustibles por parte del gobierno [REN14]. En Brasil, en el año 2.013, operaron 367 plantas de etanol que utilizaron caña de azúcar como materia prima [REN14]. En Argentina, Promaíz S.A. comenzó a producir etanol a

partir de maíz en una nueva planta de 130 millones de litros [REN14]. Es la mayor planta del país e incorpora un sistema de fermentación en continuo. El objetivo de esta planta es ayudar a alcanzar el objetivo de utilizar E5 en los vehículos argentinos.

En la Unión Europea (EU-28) el consumo de biocombustibles ha caído en 1 millón de toneladas (6,8%) entre los años 2.012 y 2.013, según lo publicado por EurObserv'ER [BAR14], llegando a un consumo total de 13,6 millones de toneladas. Sin embargo, el consumo de biocombustibles certificado ha subido ligeramente un 1,1% con un total de 11,8 millones de toneladas. Del consumo total de biocombustibles un 20% es bioetanol lo que supone un total de 2,7 millones de toneladas o 3.442 millones de litros [BAR14]. En la tabla 1.1 aparece la capacidad de producción de las principales plantas de producción de etanol en Europa. La suma total de la capacidad de producción de estas plantas es 5.661 millones de litros, siendo esta cantidad el 10% de la capacidad total instalada en Estados Unidos en 2.013.

Compañía	País	Localización	Producción en 2.013 (10 ⁶ L)	Materia prima
Abengoa Bioenergía	España	España (4), Holanda (1), Francia (1).	1.281	Cebada, trigo, cereales, maíz, lignocelulosa.
Tereos	Francia	Francia (6), República Checa (3), Bélgica (1), Reino Unido (1).	1.260	Azúcares refinados, remolacha, cereales, trigo.
CropEnergies	Alemania	Alemania (1), Bélgica (1), Francia (1), Reino Unido (1).	1.200	Azúcares refinados, remolacha, trigo.
Cristanol	Francia	Francia (4).	550	Azúcares refinados, remolacha, glucosa.
Vivergo	Reino Unido	Reino Unido (1).	420	Trigo.
Agrana	Austria	Austria (1), Hungría (1).	400	Trigo, maíz.
Verbio	Alemania	Alemania (2).	340	Azúcares refinados, cereales.
Agroetanol	Suecia	Suecia (1), República Checa (1).	210	Cereales.

Tabla 1.1. Capacidad de producción de etanol de los principales productores europeos en 2.013 [BAR14].

Todas las plantas mencionadas hasta el momento producen etanol de primera generación, es decir, empleando como materia prima cultivos alimenticios como la caña de azúcar o el maíz. Sin embargo, estos biocombustibles vienen creando desde años una gran polémica entre organizaciones no gubernamentales y asociaciones de agricultores, que ha llegado recientemente a enfrentar a la Comisión Europea y al Parlamento a la hora de fijar qué porcentaje de biocarburantes utilizados en la Unión Europea debía pertenecer a los de primera generación y cuál a los de segunda [EUR13]. Es necesario indicar que los biocarburantes de segunda generación se fabrican a partir de materia prima que puede ser transformada en celulosa como, por ejemplo, desechos de cultivos de maíz, paja o biomasa lignocelulósica. Aunque su número es más limitado, actualmente existen plantas produciendo etanol de segunda generación, como las que se encuentran en Estados Unidos, basadas en la ruta

bioquímica o de hidrólisis enzimática (ver tabla 1.2). Una de ellas pertenece a Abengoa, se encuentra situada en Huboton (Kansas) y está operando desde octubre de 2.014 con una producción de 95 millones de litros/año. La segunda pertenece a POET/DSM y está produciendo 76 millones de litros/año desde septiembre de 2.014 en Emmetsburg (Iowa) [RFA14]. La planta que DuPont pondrá en marcha en Nevada (Iowa) a lo largo de 2.015 cuenta con la misma tecnología pero es mayor que las dos anteriores, con una capacidad de producción de 114 millones de litros/año [RFA14]. También en Estados Unidos, concretamente en Florida, se encuentra una planta de la empresa INEOS-bio que emplea la ruta mixta entre bioquímica y termoquímica (gasificación y fermentación de gas de síntesis) con una capacidad de 8 millones de galones/año pero que actualmente no se encuentra en plena producción [RFA14].

En Europa está operando desde octubre de 2.013 la mayor planta europea de producción de etanol de segunda generación por la ruta bioquímica, se encuentra en Crescentino, en el norte de Italia, y tiene una capacidad de 50 millones de litros/año [NOV13, BAR14]. La planta pertenece a Beta Renewables y fue fundada en 2.011 por la unión de la firma italiana Biochemtex y la americana TPG (Texas Pacific Group). A finales de 2.012 se unió un tercer socio, la empresa Novozymes de Dinamarca especializada en la producción de enzimas. Emplea enzimas para conversión de biomasa a etanol y su proceso se denomina Proesa™ [BAR14]. La empresa Beta Renewables ha anunciado nuevos proyectos para los próximos años en Europa, Brazil, Estados Unidos y China [BAR14] empleado su tecnología enzimática. Concretamente en Europa, se van a construir tres nuevas plantas en el sur de Italia cada una con una capacidad aproximada de 100 millones de litros y que utilizarán como materia prima cultivos no alimentarios y paja [BAR14].

Compañía	Ruta	Localización	Capacidad (ML/año)
Abengoa	Bioquímica	Kansas (EE.UU.)	95
POET/DSM	Bioquímica	Iowa (EE.UU.)	76
Dupont	Bioquímica	Nevada (EE.UU.)	114
Beta Renewables	Bioquímica	Italia	50
INEOS-bio	Mixta ¹	Florida (EE.UU.)	30
KiOR	Termoquímica	Mississippi (EE.UU.)	50

Tabla 1.2. Plantas comerciales de producción de etanol de segunda generación [RFA14, NOV13, BAR14, ECO13].

La única planta a nivel comercial de producción de etanol por la ruta termoquímica pertenece a KiOR. Está situada en Columbus, Mississippi y tiene una capacidad de 50 millones de litros (ver tabla 1.2). Su tecnología se basa en un cracking catalítico fluido similar al que existe en muchas refinerías pero con un catalizador propiedad de KiOR que permite transformar las astillas de madera en etanol y otros bioproductos [ECO13]. Sin embargo a finales de 2.013 la planta no se encontraba operando a plena producción y a comienzos de 2.014 se produjo una parada de la misma hasta conseguir la inversión necesaria para realizar una serie de mejoras que permitieran dar mayor competitividad al producto. Finalmente, la

empresa ha sido declarada en bancarrota a comienzos de 2.015 y la planta de Columbus se encuentra parada [BFD15].

Mientras comienza a aparecer las primeras plantas a escala comercial de etanol de segunda generación, nuevas plantas piloto o demostración se continúan anunciando o poniéndose en marcha. El grupo finlandés St1 Biofuels Oy, anunció en 2.014, que iba a construir una planta de 5 millones de litros de etanol a partir de residuos de proceso y desechos de la industria maderera. La planta comenzaría a operar en 2.015. En junio de 2.013 la empresa española Abengoa puso en marcha una planta demostración de 1,5 millones de litros/año de etanol a partir de residuos urbanos. Esta planta emplea la tecnología W2B (Waste-to-Biofuels) basada en la fermentación y en la hidrólisis enzimática [BAR14].

De lo anterior se deduce que existen algunas plantas a nivel comercial produciendo etanol bioquímico a partir de biomasa lignocelulósica, pero no existe ninguna produciéndolo mediante la vía termoquímica y es que son numerosas las limitaciones que deben superarse para que ambas vías alcancen el nivel de competitividad en el que se encuentra el etanol de primera generación. La vía bioquímica debe mejorar factores relativos al propio proceso, como la degradación de la biomasa en el pretratamiento, la reducción del coste de la hidrólisis enzimática y la mejora de la eficiencia de los microorganismos para la co-fermentación de los azúcares hexosa y pentosa [LIN06, ZAL01, SAC09, MAT09]. La vía termoquímica parte de tecnologías maduras como los sistemas de limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis, pero es necesario desarrollar catalizadores eficientes para la conversión del gas de síntesis a etanol. Existen catalizadores homogéneos y heterogéneos, que se explicarán más adelante. Los primeros son caros y operan en condiciones muy extremas y los segundos tienen producciones y selectividades muy bajas [SUB08]. Por todo ello, se puede concluir que es necesario seguir investigando para conseguir que las plantas de etanol a partir de biomasa lignocelulósica sean competitivas, tanto por la vía termoquímica como por la bioquímica.

1.3 El uso del etanol como biocombustible

La utilización del etanol como combustible ha pasado por varias etapas a lo largo de la historia. El primer coche fabricado por Henry Ford en 1.896 con un motor de ciclo Otto consumía etanol puro. Otro modelo posterior "Ford T" (1.908 - 1.927) trabajaba con tres posibles carburantes etanol, queroseno o gasolina. En una entrevista realizada en 1.925 el propio Henry Ford afirmaba que etanol era el combustible del futuro. Sin embargo, en aquellos años la industria petroquímica estaba en auge y los fabricantes de motores se decantaron por el uso de la gasolina de origen fósil como combustible para sus motores. No fue hasta después del embargo petrolífero de 1.973 cuando se volvió a invertir en el desarrollo del etanol y otros alcoholes como combustibles.

Hasta los años 80 la principal motivación para la producción de etanol fue su uso como combustible alternativo para la automoción, y así disminuir la dependencia de las importaciones de crudo y minimizar el impacto que las fluctuaciones del mercado ocasionan en los precios del combustible final. A partir de mediados de los 80, a esta motivación se unieron las políticas de mejoras medioambientales, principalmente en lo relativo a emisiones gaseosas. El creciente interés que han generado en los últimos años los problemas derivados del cambio climático, producido por las emisiones de gases de efecto invernadero, ha hecho

que se busquen combustibles más respetuosos con el medio ambiente aumentando así el interés por el bioetanol.

Para utilizar alcoholes como carburantes, tanto puros como mezclados entre sí o con otros combustibles, es necesario tener en cuenta una serie de propiedades que afectan tanto al diseño como a la eficiencia de motores. En la tabla 1.3 aparecen una serie de propiedades de la gasolina y de los principales alcoholes. El número de octano es una propiedad de los combustibles que mide la capacidad que tienen para resistir la autoignición o denotación. Esta propiedad afecta al diseño, la operación y la eficiencia de los motores de combustión interna o motores de gasolina. Todos los alcoholes tienen un elevado número de octano al compararlo con el de la gasolina, lo que les convierte en combustibles aptos para su uso en este tipo de motores tanto puros como mezclados con gasolina. Tanto la relación del número de octano como el calor de vaporización son mayores para los alcoholes que para la gasolina y esto hace que se pueda incrementar la relación de compresión en el motor sin provocar problemas de autoignición [AND12]. Este incremento de la relación de compresión supone una mejora de la eficiencia global del motor, así como una reducción en el consumo del combustible y de las emisiones de CO₂. El diseño de motores que trabajen con mezclas enriquecidas en alcoholes, permitiría aprovechar mejor todas estas ventajas con respecto a los motores que trabajan con mezclas de alcoholes bajas o que operan tanto con gasolina como con alcohol [AND12].

Combustible	Gasolina	Metanol	Etanol	1-propanol	1-pentanol
Número octano investigado (RON)	91-99	109	108	105	86
Número octano motor (MON)	81-89	89	88	88	76
Valor de mezcla de octano - RON		127-136	120-135		
Valor de mezcla de octano – MON		99-104	110-106		
Contenido en oxígeno (%p/p)	0 - 4	49,9	34,7	26,6	18,1
Punto de ebullición (°C)	38 – 204	64,7	78,3	97,2	138
Relación Aire/combustible (pp/pp)¹	14,7	6,5	9,0	10,3	11,7
Calor de combustión, PCI (MJ/L)	32,8	15,7	21,0	24,6	28,4
Calor de vaporización (MJ/L)	0,20-0,28	0,9	0,7	0,6	0,5
Presión de vapor neta (kPa)²	55-56	32	16	6,2	
Presión de vapor mezcla (kPa)³		84	68	60	

¹ Relación estequiométrica de aire combustible en % en peso.

² Presión de vapor Reid (RVP) a 37,8°C

³ Contenido de la mezcla: 10% (v/v) alcohol y 90% gasolina. Presión de vapor de gasolina (RVP) 60 kPa.

Tabla 1.3. Propiedades características de combustibles para gasolina y alcoholes [AND15].

Mezclar alcoholes con gasolina incrementa el número de octano de la mezcla hasta un valor superior al número de octano de ambos compuestos por separado, esta propiedad es el número de octano de la mezcla y aparece en la tabla 1.3. En dicha tabla también se puede observar que cuanto mayor es la longitud de cadena del alcohol menor es su número de octano y mayor es su densidad energética. Por otra parte, mezclar metanol con gasolina puede dar problemas de operación si el agua entra en contacto con la mezcla por la formación de dos fases inmiscibles, una de metanol-agua y otra de hidrocarburos. No obstante este problema se

puede solventar con la adición de otros alcoholes superiores para estabilizar la mezcla (co-solventes) como etanol [OWE95].

La volatilidad es otra propiedad a tener en cuenta de un combustible. Una volatilidad adecuada de la mezcla alcohol-gasolina es muy importante para evitar la formación de burbujas de vapor en zonas de alta temperatura o condensaciones en zonas de baja temperatura. Aunque tanto el etanol como la gasolina tienen bajas presiones de vapor la mezcla de ambos compuestos resulta en un incremento de esta presión debido al comportamiento no ideal de la mezcla.

En la actualidad la mayor parte del etanol producido es mezclado en pequeñas proporciones con gasolina para que pueda ser usado por motores de gasolina convencionales. En numerosos estados de los Estados Unidos es obligatorio mezclar con la gasolina un 10% de etanol (v/v). Además en el mercado estadounidense están disponibles otras mezclas como E15 para vehículos fabricados a partir de 2.001 o el E85 para vehículo denominados como flexibles [EPA14].

Parámetro ¹	Unidades	Límites	
		Mínimo	Máximo
Número octano investigado		95	-
Número octano motor		85	-
Contenido en oxígeno	%m/m		3,7
Oxigenados			
Metanol	%v/v	-	3,0
Etanol	%v/v	-	10,0
Isopropil alcohol	%v/v	-	12,0
Terc-butil alcohol	%v/v	-	15,0
Iso-butil alcohol	%v/v	-	15,0
Eteres (+C ₅)	%v/v	-	22,0
Otros mono-alcoholes y eteres ²	%v/v	-	15,0
Análisis de hidrocarburos			
Olefinas	%v/v	-	18,0
Aromáticos	%v/v	-	35,0
Benceno	%v/v	-	1,0
Contenido en azufre	mg/kg	-	10,0
Contenido en plomo	g/l	-	0,005 ³
Destilación			
Porcentaje evaporado a 100°C	%v/v	46	-
Porcentaje evaporado a 150°C	%v/v	75	-

¹Según métodos especificados en EN 228:2004.

²Otros mono-alcoholes y eteres con punto de ebullición inferior al indicado en EN 228:2004.

³No está permitida la adición intencionada.

Tabla 1.4. Legislación y especificaciones para los motores de gasolina en la Unión Europea [FQD09].

En Europa son varios los países que mantiene mezclas obligatorios del 4 - 5% v/v de etanol con gasolina, estando permitidas mezclas hasta el 10% v/v [FQD09]. En la tabla 1.4 se presenta la regulación europea para las mezclas de etanol, metanol y otros alcoholes con gasolina.

También existen combustibles desarrollados para su uso en motores diésel especialmente diseñados para ellos. Se trata del ED95, una mezcla de etanol hidratado con un 5% de polietilenglicol para mejorar su poder de ignición. En Suecia 800 autobuses con motor diésel usan ED95 [SEK14]. Pero es necesario aclarar que el primer país trabajó con mezclas importantes de etanol y gasolina, del orden de 22:78, fue Brasil. En 1.975 Brasil impulsó el uso de etanol como combustible con el programa Proalcohol y desde entonces la gasolina del país contiene entre un 20% y un 25% de bioetanol. El lanzamiento en 2.003 del vehículo flex-fuel, adaptado para funcionar tanto con el etanol como con la gasolina, fue un nuevo incentivo para la producción del bioetanol. Se estima que hoy un 90% de los coches nuevos brasileños son de este tipo. Esta flota impulsó las ventas de un combustible 100% etanol [EXP13].

1.4 Ruta termoquímica para la producción de etanol a partir de biomasa

La ruta termoquímica consiste en la gasificación completa de la biomasa, incluidas hemicelulosa y lignina, en gas de síntesis seguido de la conversión catalítica de dicho gas en combustibles o productos químicos en general. Como se muestra en la figura 1.4 existen numerosas rutas para la conversión del gas de síntesis. En función del producto deseado, se emplean los catalizadores más adecuados en una o varias etapas de síntesis.

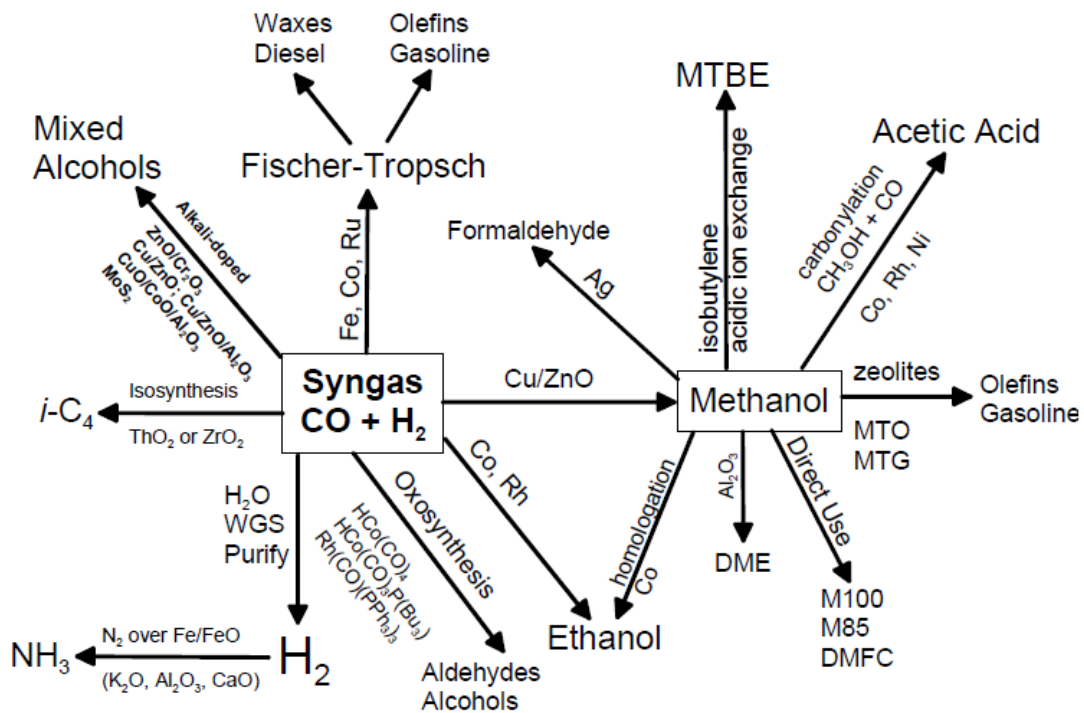


Figura 1.4. Rutas para la producción de productos químicos y combustibles a partir de gas de síntesis [SPA03].

En esta ruta la biomasa es primero gasificada para producir un gas de síntesis sucio que contiene principalmente H₂ y CO. El gas de síntesis es limpiado mediante distintas tecnologías de limpieza para eliminar contaminantes como H₂S, alquitranes, álcalis o NH₃. A continuación se somete a un proceso de acondicionamiento para dar al gas las características de presión, temperatura y composición requeridas por el catalizador o catalizadores que vayan a ser empleados. La siguiente etapa es la de síntesis o conversión del gas de síntesis en los

productos deseados. Después, se separa el gas no reaccionado de los productos generados. La corriente gaseosa es recirculada al proceso y los productos son enviados a un sistema de separación. Finalmente, los productos se acondicionan para su venta en el mercado, ya sean productos químicos o combustibles. Parte del gas de síntesis no reaccionado puede ser empleado en la generación de calor o electricidad, en función del tipo de integración energética que se emplee en la planta. Todo el proceso aparece esquematizado en la figura 1.5.

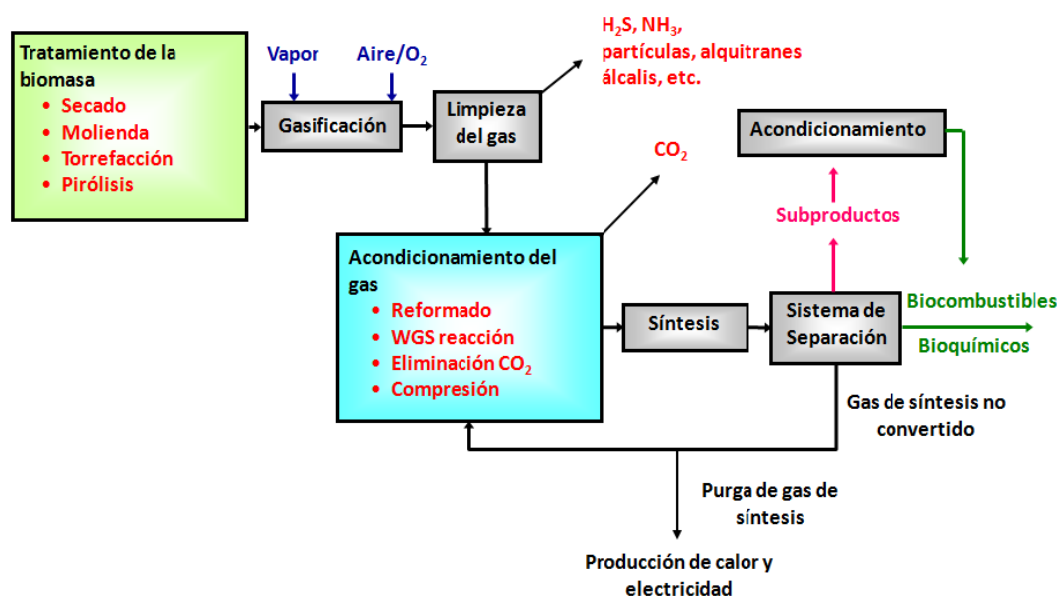


Figura 1.5. Esquema general de la producción de químicos o combustibles por la ruta termoquímica.

El número de productos y subproductos que se pueden obtener por esta ruta es muy amplio dando lugar al concepto de generación múltiple (“polygeneration” en inglés) empleado en las biorefinerías. Además el tipo de biomasa que pueden tratar es muy amplio (residuos forestales, residuos agrícolas, madera, residuos sólidos urbanos, etc.) lo que permite reducir su dependencia estacional de aquellas plantas que sólo pueden trabajar con tipos biomasa que sólo están disponibles en determinadas épocas del año.

Desde el punto de vista energético este tipo de plantas puede diseñarse para ser autosuficientes energéticamente, es decir, sin importación de energía. En estos casos se llevará a cabo un integración energética del proceso, de forma que los puntos de la planta que ofertan calor se integren con aquellos puntos que lo demandan. Cuando sea necesario, parte del gas de síntesis se empleará en la producción de calor y/o electricidad (ver figura 1.5), lo que implica una reducción de la producción total de combustibles o productos químicos. Otra opción para diseñar estas plantas, es la importación de gas natural, carbón o electricidad con objeto de satisfacer la demanda térmica y/o eléctrica de la planta. Esto permite maximizar la producción de combustibles o químicos pero también suben las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al proceso.

Atendiendo a la etapa de conversión del gas de síntesis, esta puede llevarse a cabo en una sola etapa (ruta directa), o en varias etapas (ruta indirecta). La ruta directa convierte el gas

de síntesis en el producto o productos deseados en una sola etapa catalítica. Esta ruta requiere de catalizadores muy selectivos a los productos deseados ya que no existen otras etapas para convertir los productos no deseados. Las rutas indirectas emplean varias etapas catalíticas para conseguir los productos deseados a partir de gas de síntesis. Son rutas más complejas que las rutas directas pero la selectividad global del proceso a los productos deseados es mayor. Las rutas indirectas se caracterizan por la producción de, al menos, un intermedio de reacción generado a partir de gas de síntesis. Dicho intermedio puede ser convertido directamente en productos o en un nuevo intermedio de reacción. La figura 1.6 muestra las rutas indirectas de producción de combustibles y productos químicos. La mayor parte de estas rutas tienen como productos intermedios di-metil éter (DME) o metanol. Como el metanol se puede deshidratar fácilmente a DME ambos compuestos se pueden considerar el mismo intermedio de reacción según [HAR13a].

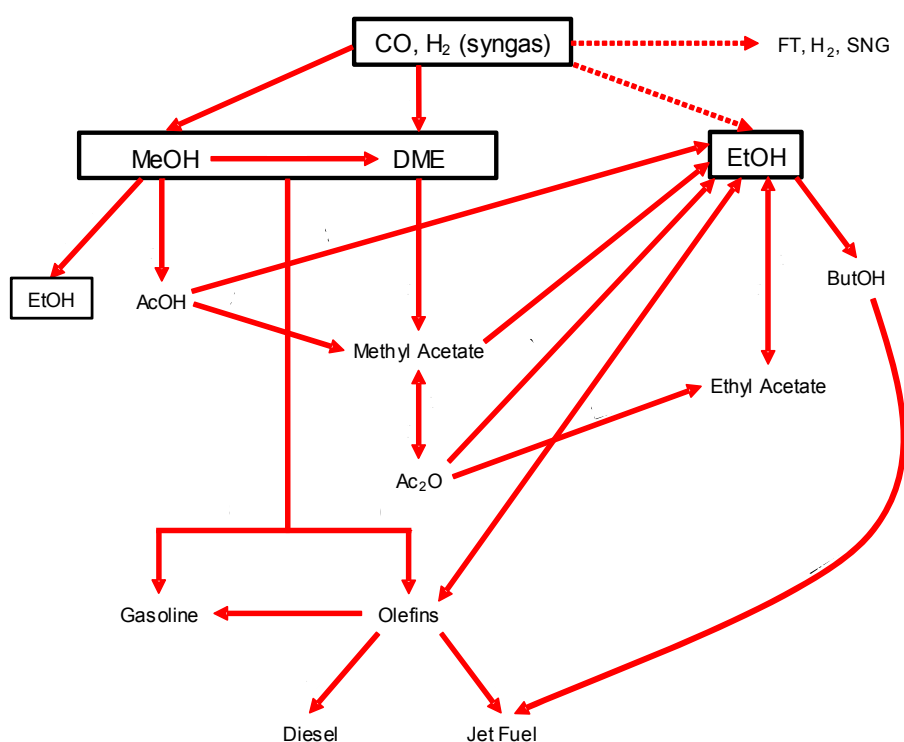


Figura 1.6. Rutas termoquímicas indirectas para la producción de combustibles y productos químicos a partir de gas de síntesis [HAR13a].

Dentro de todos los productos que pueden generarse a partir de gas de síntesis, el presente trabajo se centra en la producción de etanol. Por este motivo a continuación se describen las principales rutas de producción de etanol que aparecen en la figura 1.6.

- **Homologación de metanol:** La homologación de metanol, o carbonilación reductiva de metanol, fue la primera ruta indirecta analizada (1.951) para la producción de etanol a partir de gas de síntesis. A pesar del gran interés que despertó esta ruta en los años ochenta, la homologación de metanol está casi abandonada y no se ha construido ninguna planta de escala piloto o demostración basada en esta ruta [HAR13a]. Para poder emplear esta ruta sería necesario el desarrollo de un catalizador homogéneo no

tóxico que pueda ser recuperado fácilmente o catalizadores heterogéneos con producciones similares a las alcanzadas por los homogéneos [HAR13a]. Esta ruta consiste en la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis en una primera etapa de reacción, seguida de la homologación de metanol en una segunda etapa donde reaccionaría el metanol generado en la primera etapa con el gas de síntesis no reaccionado.

- **Hidrogenación de ácido acético:** En esta ruta el gas de síntesis es convertido a metanol en una primera etapa. A continuación, el metanol reacciona con CO (procedente del gas de síntesis) para dar ácido acético. Por último, el ácido acético es hidrogenado para producir etanol (H_2 procedente del gas de síntesis). Esta ruta también fue desarrollada en los años ochenta. Cuenta con la ventaja, con respecto a la homologación de metanol, de que el catalizador de hidrogenación de ácido acético es heterogéneo. Al igual que en la homologación, el final de la crisis del petróleo hizo que se abandonara esta ruta, no obstante también cuenta con una desventaja muy importante, la mezcla de reactivos es corrosiva y afecta negativamente a la vida del catalizador [HAR13a].
- **Esterificación de ácido acético:** cuando un mol de ácido acético es esterificado con un mol de alcohol da un mol del correspondiente éster. El éster generado puede ser fácilmente hidrogenado a alcoholes (hidrogenólisis), produciendo dos moles de alcohol por cada mol de éster. Un mol de alcohol es usado para la esterificación de ácido acético mientras que el otro mol es considerado producto. Si se emplea metanol en la esterificación se produce metil acetato y al hidrogenarlo da metanol, que es recirculado, y etanol, que sería el producto. Si se emplea etanol en la esterificación se produce etil acetato y al hidrogenarlo da dos moléculas de etanol [HAR13a]. Aunque esta ruta fue desarrollada en los años ochenta, ha sido recientemente cuando se ha empleado en procesos de escala comercial, como el desarrollado por Enerkem Inc. que utiliza residuos sólidos urbanos [HAR13a].
- **Hidrocarbonilación de DME:** en primer lugar se produce metanol a partir de gas de síntesis. A continuación, el metanol se deshidrata para formar DME. El siguiente paso consiste en la carbonilación de DME (CO procedente del gas de síntesis) a metil acetato. Por último, el metil acetato es hidrogenado a etanol y metanol, siendo este último recirculado al proceso. La hidrocarbonilación de DME se ha estudiado en un reactor con dos lechos catalíticos en serie, en el primero se produce de la hidrocarbonilación de DME y en el segundo la hidrogenación de metil acetato [HAR13a]. Algunos estudios han analizado tecno-económicamente esta ruta y los resultados demuestran que es competitiva para la producción de etanol a partir de biomasa, debido a las condiciones de operación moderadas y a la elevada selectividad global [HAR12, HAR13b].
- **Esterificación de acético anhidro:** La producción de etanol a partir de metanol vía esterificación de acético anhidro es una ruta propuesta por Halcon SD en los años ochenta [HAR13]. Esta ruta pone de manifiesto la capacidad de acético anhidro para producir acetatos vía esterificación con alcoholes. Se pueden aplicar diferentes

configuraciones de proceso a esta vía, sin embargo, ninguna ha sido comercializada o investigada en profundidad. Una configuración posible sería comenzar con la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis. A continuación, reacciona el metanol con ácido acético (subproducto recirculado) para dar metil acetato, que es convertido a acético anhidro por carbonilación con CO. El acético anhidro es esterificado con etanol para producir etil acetato y ácido acético. El ácido acético es recirculado al proceso y el etil acetato es hidrogenado a etanol. Un parte de etanol generado es recirculado al proceso.

- **Síntesis directa de etanol:** La síntesis directa de etanol se puede realizar a partir de gas de síntesis mediante la hidrogenación selectiva de CO o mediante la hidrogenación de CO₂. Como subproductos aparecen alcoholes superiores (+C₂). En el siguiente apartado se describe en profundidad esta ruta de obtención de etanol.

1.4.1 Síntesis directa de etanol y alcoholes superiores

Se han estudiado tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos para la producción de etanol a partir de gas de síntesis. En el caso de los homogéneos se obtienen mejores selectividades pero son catalizadores caros, que operan a altas presiones y cuya puesta en marcha es complicada ya que la separación del catalizador para su regeneración y posterior recirculación al proceso hace que no sea interesante para aplicaciones comerciales. Los catalizadores heterogéneos tienen producciones y selectividades bajas debido a la cinética lenta de formación del enlace inicial C-C y al rápido crecimiento de cadena de los intermedios de C₂. En este apartado se describen la química y termodinámica del proceso de producción de alcoholes superiores, en especial etanol, además de los tipos de catalizadores desarrollados, los reactores usados y el estado actual de la tecnología.

Las investigaciones para la conversión de gas de síntesis a alcoholes superiores comenzaron a principios del siglo 20 [SPA03, HUB06, ROB04]. Originariamente estaban orientadas a la producción de una mezcla de metanol e isobutanol ya que son los precursores de metil ter butil éter (MTBE) que a su vez es el aditivo empleado para la mejora del número de octano de la gasolina. Sin embargo, este compuesto ha sido sustituido por el etanol y el interés ahora está centrado en producir este alcohol a partir de gas de síntesis.

Los alcoholes fueron los primeros productos del proceso de Fischer Tropsch, sin embargo, el descubrimiento de los catalizadores con base hierro y cobalto que predominantemente producen hidrocarburos monoxigenados para combustibles desvió la atención de los alcoholes. El único proceso de producción de alcoholes superiores que alcanzó comercialización antes de los años 50 pertenece a Farbenindustrie (procesos Synol) [SYN45]. Después del descubrimiento de los campos de petróleo de la península arábiga a finales de los años cuarenta, emergió la tecnología de producción alcoholes pesados a partir del petróleo. La crisis del petróleo de los años setenta hizo que se retomara el interés por la producción de alcoholes pesados para mezclarlos con la gasolina. En los años ochenta y comienzos de los noventa se presentaron un gran número de patentes para la síntesis de etanol y alcoholes pesados, las más importantes: la de Union Carbide y Sagami Chemical Company sobre catalizadores con base de rodio, Süd-Chemie sobre catalizadores con base de cobre y zinc,

Dow Chemical presentó catalizadores con base sulfurada de molibdeno y el Instituto Francés del Petróleo (IFP) formuló catalizadores con base de cobre y cobalto [XIA87, VER99, CAT83].

En la tabla 1.5 se muestran los principales tipos de catalizadores para la producción de alcoholes superiores. Sin embargo, ninguno de los catalizadores mencionados son lo suficientemente activos y/o selectivos para motivar la comercialización del proceso. Como consecuencia, no existen plantas comerciales hasta la fecha para la producción de alcoholes pesados, aunque sí existen plantas de pequeña escala operando con tecnologías patentadas (Tabla 1.6) que se describen a continuación.

Tipo de Catalizador	Composición de catalizador	Composición del producto
Metanol de alta temperatura ¹	ZnCrO, MnCrO, ZnMnCrO + álcali	} MeOH + i BuOH ² (EtOH+PrOH)
Metanol de baja temperatura ¹	Cu/ZnO, Cu/ZnO/M ₂ O ₃ (M=Al, Cr) + álcali	
Basados en Molibdeno	MoS ₂ , Ni-S ₂ Mo, Co-MoS ₂ , MoC + álcali	} Alcoholes de cadena lineal (C ₁ - C ₅) ³
Fischer Tropsch	Cu-Co, Cu-Ni + álcali	
Basado en Rh	Li-Mn-Rh, Rh-ZrO ₂	C ₂ oxigenados ⁴

¹HT=alta temperatura, LT=baja temperatura.

²Alcoholes primarios ramificados especialmente isobutanol además de metanol y pequeñas cantidades de etanol y propanol.

³Alcoholes primarios lineales con una distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF).

⁴Acetaldehído, etanol y acetatos.

Tabla 1.5. Catalizadores más importantes para la síntesis de alcoholes [AND15].

El IFP posee patentes sobre la producción de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis en las cuales se utiliza un amplio rango de mezcla de catalizadores oxidados que contienen entre otros metales Cu, Al, Cr, Mn, Fe y Co, promovidos por cationes alcalinos como Li, Na, K, Cs y Ca. La planta piloto de IFP-Idemitsu en Chiba (Japón) utiliza catalizadores de Cu-Co que alcanzan una producción de 7.000 bbl/año [COU78]. El proceso utiliza el reformado con vapor de gas natural seguido de una serie de reactores de síntesis y tres columnas de destilación: separación de metanol, destilación extractiva con dietilenglycol (DEG) y destilación de DEG para su regeneración. El proceso produce alcoholes lineales de C₁-C₇ que pueden ser mezclados con gasolina. Se pueden obtener alcoholes más pesados en un rango del 20 - 70% p/p modificando las condiciones de operación. La pureza de la fase de alcoholes obtenida es muy elevada. Además el IFP también ha probado otros catalizadores de base Cu/Ni para la síntesis de etanol mediante hidrogenación de CO/CO₂ [COU90].

1. INTRODUCCIÓN

Compañía	Catalizadores			Condiciones de operación					Estado de desarrollo ¹
	Elementos clave	Promotores	Otros	GHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	H ₂ /CO (v/v)	Eliminación de CO ₂	
Enichem-Snamprogetty-Haldor Topsøe	Zn, Cr, Cu	K, Na	Mn, Al, Mo, Ti, La, V, Ce	3000-15000	350-420	120-160	0,5-3,0	No	Planta industrial, 15.000 T/año (Italia)
Lurgi	Cu, Al, Zn	K, otros	No	2000-4000	270-300	70-100	1-1,2	Sí (1% en el lazo)	Escala bench, (2 T/día)
IFP y Idemitsu Kosan	Cu, Co	Na K	Al, Cr, Zn y otros	3000-6000	260-320	60-100	1-2	Sí (0,5-3% en el lazo)	Planta de demostración (20 bbl/día), 70-80% selectividad alcoholes
	Cu, Ni	K	Ti, Mn, Zn						
Dow Chemicals (Union Carbide)	Mo, Co, S	K	H ₂ S	5000-7000	290-310	120-140	1,1-1,2	Sí	Escala bench, 80-85% selectividad alcoholes
C1 Chemistry Group (Japan)	Rh, Mn, Cu, Zn	Li	No	30000-45000	260-280	50	1,4	No	Escala laboratorio, 80-85% selectividad alcoholes
PEFI-Ecalene	Mo, S	K	-	-	200-300	35-207			1,5 T/día (reactor tanque agitado)
Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences	Cu, Fe	-	-	-	200-260	40-60	-	-	Escala bench, 1.200 h de pruebas, con 50% de selectividad a alcoholes superiores.
Haldor Topsøe A/S	Cu, Zn	K	Al	2000-15000	280-320	80-100	0,5-1,1	Sí	Escala Laboratorio.

¹Todas estas plantas se han cerrado.

Tabla 1.6. Estado del arte de las plantas de producción de alcoholes superiores [WU12].

Snamprogetti, Enichem y Haldor Topsoe (SEHT) se unieron para desarrollar un proceso con un catalizador de metanol modificado [SPA03]. Construyeron y operaron una planta piloto de 400 T/día entre 1.982 y 1.987. El gas de síntesis era producido por oxidación parcial de gas natural. La mezcla de alcoholes se generaba en una serie de reactores de lecho fijo adiabáticos que operaban en un rango de temperaturas entre 260-420°C y presiones entre 180-260 bar. La mezcla de alcoholes tenía un 20% de agua que era depurada en tres destilaciones. La primera destilación separaba el metanol y el etanol, la segunda destilación separaba el agua y la tercera recuperaba una mezcla de alcoholes más pesados que el etanol por destilación azeotrópica con ciclohexano. El contenido final de agua de la mezcla era inferior al 0,1% y se mezclaba al 5% con gasolina que era vendida como gasolina de alta calidad. Sin embargo el abaratamiento de los precios del petróleo hizo que se abandonara esta vía [SUB08].

Lurgi desarrolló el proceso Octamix que utiliza un catalizador de metanol modificado, operando a 350°C y 100 bar [SPA03, XIA87]. El catalizador contiene CuO, Al₂O₃, ZnO y promovido por óxidos de Cr, Ce, La, Mn y Th. La conversión por paso era del 21 - 28% y la selectividad a etanol de 1 - 9%. El gas de síntesis era generado por reformado de gas natural y el producto contenía tan sólo 1 - 2% de agua. En mayo de 1.990 se construyó una planta de demostración de 2.500 L/día de etanol en el centro de investigación Julich (Alemania). El producto fue autorizado por la agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos (EPA) para ser empleado como aditivo de gasolina.

La empresa Dow Chemical hizo público en 1.984 su proceso de producción de alcoholes superiores, después de completar dos años de operación en una planta piloto de 250 L/día de etanol, situada en Michigan (EE.UU.). El proceso utilizaba un catalizador de S₂Mo dopado con álcali, que había sido patentado por dicha compañía [SUB08].

Después de la crisis del petróleo de los años setenta los precios del petróleo bajaron y se abandonaron las rutas de síntesis de alcoholes como alternativa a la gasolina. Sin embargo, en los últimos años se ha retomado el interés por la producción de combustibles renovables, siendo la síntesis de alcoholes una opción a desarrollar.

En 2.001 Power Energy Fuels (PEFI) patentó el proceso Ecalene que utilizaba un nanocatalizador basado en MoS₂ desarrollado por PowerEnerCat, Inc. [JAC01, SPA03]. Construyeron un reactor a escala laboratorio en las instalaciones de Wester Research Institute y lo operaron durante tres años para dar soporte al diseño de una planta de 1.900 L/día de etanol. Sin embargo la planta no fue construida por falta de financiación. Las condiciones de operación están en el rango de 200 - 300°C y 35 - 200 bar [WRI05].

En 2.007 la empresa Range Fuels anunció la construcción de una planta de 76 millones de litros de etanol/año basada en la conversión de gas de síntesis procedente de la gasificación de biomasa. La empresa recibió ayudas del Departamento de Energía de Estados Unidos en 2.007 y 2.009 además de inversión privada. En febrero de 2.010 la planta estaba finalizada al 85% y su puesta en marcha estaba planeada para mediados de 2.010. En una primera etapa del proceso emplearían catalizador de síntesis de metanol produciendo 15 millones de litros de metanol/año, y en una segunda fase, que comenzaría en 2.012, emplearían un catalizador de

síntesis de alcoholes para producir etanol. Finalmente, la planta se paró en febrero de 2.011 sin producir etanol [CER10, CER11].

Una vez explicada la evolución histórica de la síntesis de etanol y alcoholes superiores, se procede a describir en mayor detalle dicha ruta. En primer lugar, se indican las reacciones que tienen lugar en la síntesis directa de etanol y las condiciones de operación que la favorecen, para después explicar los distintos tipos de catalizadores que pueden emplearse.

1.4.1.1. Reacciones de síntesis.

El sistema de reacción que tiene lugar en la síntesis de etanol es complejo y está formado por numerosas reacciones controladas por constantes cinéticas y termodinámicas. Para reflejar la complejidad del sistema se muestran algunas de las reacciones más importantes:

Síntesis directa de etanol:	$2 \text{ CO} + 4 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (ec. 1.1) $\Delta H^\circ_{298} = -253,6 \text{ kJ/mol de etanol}$
Síntesis de metanol:	$\text{CO} + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (ec. 1.2) $\Delta H^\circ_{298} = -90,5 \text{ kJ/mol de etanol}$
Desplazamiento de agua:	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (ec. 1.3) $\Delta H^\circ_{298} = -41,1 \text{ kJ/mol de etanol}$
Metanación:	$\text{CO} + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (ec. 1.4) $\Delta H^\circ_{298} = -205,9 \text{ kJ/mol de etanol}$
Adición de CO:	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (ec. 1.5) $\Delta H^\circ_{298} = -206,2 \text{ kJ/mol de etanol}$
Homologación de metanol:	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (ec. 1.6) $\Delta H^\circ_{298} = -165,1 \text{ kJ/mol de etanol}$
Homologación de alcoholes superiores:	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (ec. 1.7)
Condensación:	$2 \text{ CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (ec. 1.8) $\Delta H^\circ_{298} = -74,6 \text{ kJ/mol de etanol}$
Hidrogenación ácido acético:	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (ec. 1.9) $\Delta H^\circ_{298} = -41,7 \text{ kJ/mol de etanol}$

Como se puede comprobar, además de las reacciones de síntesis de etanol y alcoholes superiores, están presentes una serie de reacciones secundarias que deben ser evitadas, mediante el diseño del catalizador y las condiciones de operación, si se pretende maximizar la producción de etanol y alcoholes. Una de estas reacciones es la metanación mediante hidrogenación de CO que es altamente exotérmica y consume una cantidad significativa de H₂ [SUB08]. Otra reacción lateral que ocurre en este tipo de procesos es la reacción de desplazamiento de agua o “water-gas shift” (WGS) ya que suele estar promovida por el tipo de catalizadores empleados en la síntesis de alcoholes [SUB08].

La formación de metanol está favorecida a baja temperatura y elevada presión; sin embargo, a elevadas presiones, se incrementa la formación de alcoholes superiores a medida que se incrementa la temperatura a expensas de reducir la formación de metanol y aumentar la de hidrocarburos.

El ratio H_2/CO estequiométrico para formación de alcoholes es 2. Sin embargo, cuando se empleen catalizadores que sean activos a la WGS, como los de S_2Mo , dicha relación debe ser próxima a 1 para favorecer la formación de alcoholes. Como se verá más adelante, al analizar cada tipo de catalizador, el ratio H_2/CO estará dentro del rango 1-2. Fuera de este rango, si el ratio es superior la inserción de CO y el crecimiento de cadena del enlace C-C [SUB08] se encuentran desfavorecidos dando lugar a bajas producciones de alcoholes y si el ratio H_2/CO es muy inferior a 1 da lugar a la deposición de carbón sobre el catalizador y por tanto a su desactivación.

La velocidad espacial es otra variable de operación muy importante. Cuanto mayor sea la velocidad espacial menor será la influencia de reacciones secundarias lo que incrementará la producción de alcoholes. Esto ocurrirá a expensas de reducir la conversión por paso [COU78]. Para reducir el efecto negativo de la bajada de conversión, se puede recircular el gas de síntesis no reaccionado subiendo así la conversión global de proceso, como se hace en la síntesis comercial de metanol [SUB08].

Además de H_2 y CO, el gas de síntesis tiene otros compuestos que también pueden influir en las reacciones de síntesis. Por una parte, están los contaminantes traza que actúan como venenos del catalizador y que deben ser eliminados a nivel de ppb: alquitranes, partículas, clorhídrico, amoníaco y metales pesados. El H_2S es un compuesto que debe ser eliminado para todos los tipos de catalizadores de síntesis de etanol excepto para los basados en S_2Mo (ver apartado 1.4.1.2). El CO_2 y el H_2O son compuestos que afectan al desarrollo de las reacciones de formación de alcoholes. En la síntesis comercial de metanol se ha demostrado que la presencia de cierta cantidad de CO_2 en la alimentación favorece la formación de metanol. En la síntesis de alcoholes aún no está claro el papel de este compuesto y depende del tipo de catalizador que la presencia de algo de CO_2 sea favorable a la síntesis de etanol.

En cuanto a la termodinámica de las reacciones en la síntesis directa, Subramani realizó estudios de los cambios en la entalpía, energía libre de Gibbs y constantes de equilibrio para un rango de temperaturas entre 25 y $400^\circ C$ [SUB08]. Desde el punto de vista de la entalpía quedó de manifiesto que la reacción de síntesis de directa de etanol es altamente exotérmica con cambios de entalpía entre -260 y -270 kJ/mol de etanol.

En la figura 1.7 se muestran los cambios en la energía libre de Gibbs de la síntesis de metanol, la síntesis directa de etanol y la reacción de metanación. Los resultados para la síntesis directa de etanol (línea 2) indican que la reacción no es termodinámicamente favorable para temperaturas superiores a $280^\circ C$ porque requeriría de elevadas presiones para incrementar la producción de etanol. La reacción de metanación esta favorecida termodinámicamente en todo el rango de temperaturas estudiadas y la de síntesis de metanol está limitada a partir de $150^\circ C$.

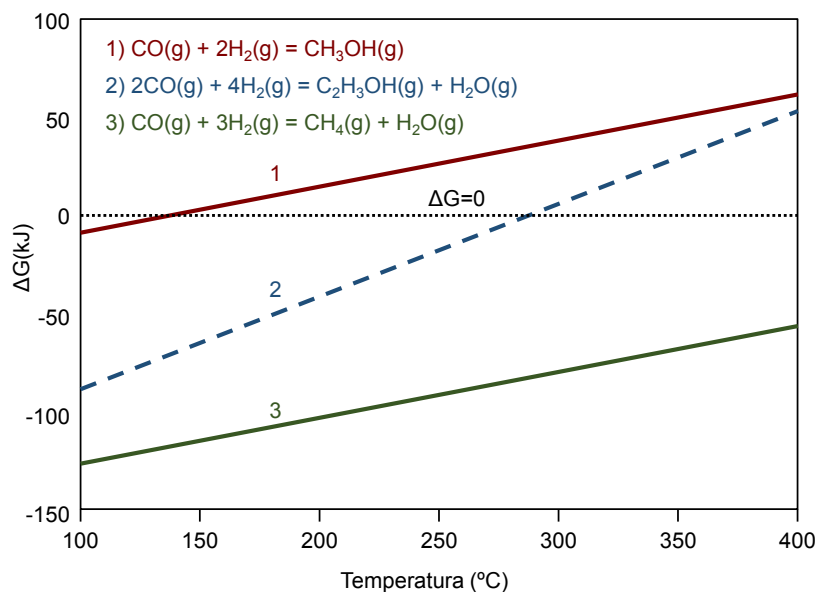


Figura 1.7. Cambios de la energía libre de Gibbs en la conversión de gas de síntesis a metano, metanol y etanol [SUB08].

Por último, se analizaron las concentraciones en equilibrio y la conversión de CO para la hidrogenación de CO a etanol y se comprobó que tanto la conversión como la composición de etanol se reducían con la temperatura (figura 1.8). Los datos fueron obtenidos a 42 bar, una relación H_2/CO de 2 y un rango de temperaturas entre 100 y 600 $^{\circ}\text{C}$. Los resultados del análisis fueron que la conversión de CO está entre 60 - 70% y la fracción molar de etanol entre 40 - 45% para temperaturas en torno a 350 $^{\circ}\text{C}$. Tanto la conversión de CO como la fracción molar de etanol bajan con la temperatura, lo que lleva a recomendar operar por debajo de 350 $^{\circ}\text{C}$. [SUB08].

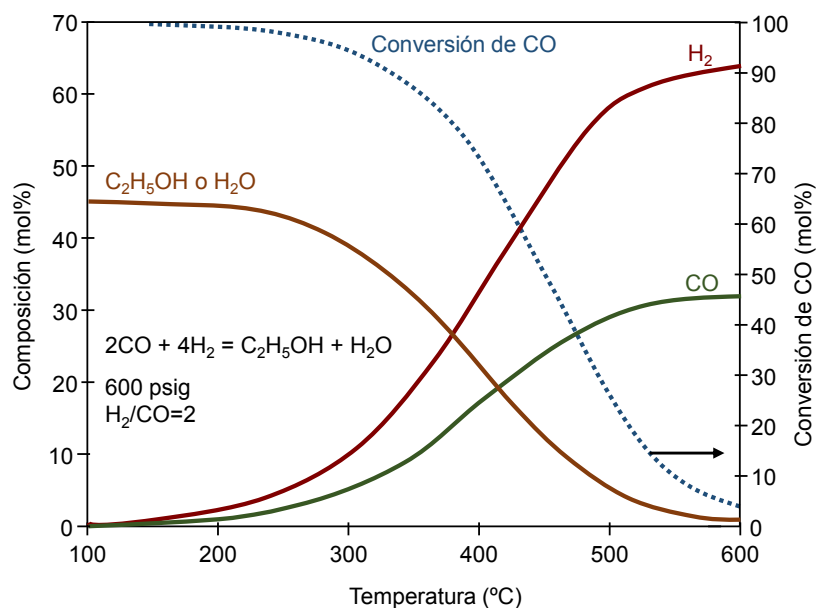


Figura 1.8. Composiciones de equilibrio para la síntesis directa de etanol [SUB08].

1.4.1.2. Tipos de catalizadores para la síntesis directa de etanol

Para la producción de etanol a partir de gas de síntesis mediante la ruta directa, se han empleado catalizadores heterogéneos y homogéneos. Para que sirva como valor de referencia con el que comparar los resultados de los catalizadores que se van a describir a continuación, se presentan los datos alcanzados con el catalizador comercial de producción de metanol a partir de gas de síntesis. Dicho catalizador de Cu-ZnO opera a 220 - 290°C y 40 - 60 atm alcanzando una selectividad del 99% y con una productividad de 1,3 - 1,5 g / (g cat h). Además el catalizador permanece estable 4 años sin necesidad de regeneración [HER00, XIA87].

a) Catalizadores homogéneos

Dentro de la síntesis directa de etanol y oxigenados de dos átomos de carbono (C₂) se han estudiado catalizadores homogéneos que contienen Co, Ru y Rh [MAI03, LIN83]. Se han utilizado como promotores ciertos oxo-solventes, yoduros y líquidos iónicos [SUB08]. Uno de ellos consiste en un catalizador de dodecacarbonil tri-Rutenio disuelto en óxido de triopropilfosfina con yoduro como promotor que alcanza una productividad de 46 g / (L cat h) a 240°C y 276 bar [MAI03]. Otro catalizador de este tipo ha sido presentado por la empresa Texaco, se trata de RuO mezclado con una sal cuaternaria de Bu₂PI que alcanza una selectividad del 60% y opera a 220°C y 436 bar. Sin embargo, los catalizadores homogéneos empleados en la síntesis de alcoholes operan a presiones demasiado elevadas para que puedan emplearse en procesos comerciales debido a los elevados costes de operación asociados a los costes de compresión [SUB08].

b) Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos empleados en la síntesis directa de etanol pueden clasificarse en dos grandes grupos: (1) catalizadores basados en metales nobles y (2) catalizadores sin metales nobles en su formulación. A continuación, se van a describir las características más importantes de estos catalizadores.

1) Catalizadores heterogéneos basados en metales nobles

La empresa Union Carbide desarrolló en 1.975 un catalizador de SiO₂ soportado por Rh y promovido por iones metálicos como Fe, Mo, Mn, W, Th y U [SUB08]. Las condiciones de operación fueron 300°C y 70 bar. La composición molar del gas producto fue 49% de metano, 2,8% de metanol, 31,4% de etanol y 9,1% de ácido acético. Pero su productividad de metanol y etanol era de sólo 50 g / (L cat h) [CAT83, LEE86, EHW91]. Este fue el punto de partida para que posteriores estudios trataran de mejorar estos resultados estudiando el efecto que los promotores y soportes tenían sobre la actividad y la selectividad de etanol [SUB08]. La tabla 1.7 resume los resultados de los principales catalizadores de Rh probados para la producción de etanol a partir de gas de síntesis.

En el año 2007, Hu [HU07a, HU07b] demostró que la temperatura de reacción en los catalizadores de Rh-Mn tiene una fuerte influencia en la selectividad de los productos, mucho más que el efecto de la presión. Además, realizaron estudios reduciendo el ratio H₂/CO de 2 a 1 y la conversión de CO bajó. Esto también redujo la selectividad a etanol e incrementó la de

1. INTRODUCCIÓN

hidrocarburos de C₂₊. Una mejora en el método de dispersión del Rh realizada por estos autores subió la selectividad a etanol hasta 44% con una conversión del 40% y trabajando a 300°C y 54 bar, pero no publicaron datos sobre la productividad de este catalizador. Como se puede observar en la tabla 1.7 este último es el catalizador que ofrece mejores resultados de los presentados hasta el momento y es el empleado en la presente tesis evaluar la producción de etanol a partir de biomasa con catalizadores de metales nobles.

Catalizador	Condiciones experimentales					Selectividad a carbono (%) ²					Ref.
	T (°C)	P (psig)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO	X _{CO} ¹ (%)	HC ³	CO ₂	C ₁ -OH	C ₂ -OH	C ₃₊ -OH	
RhCoFeK/SiO ₂ ⁴	281	900	3000	1,0	6,8	41,9	14,7	8,6	15,8	18,7	[HOL85]
RhCe/SiO ₂	350	15	300	1,7	NA	50,9	NA	3,0	45,0	NA	[YUH87]
RhMo/ZrO ₂ ⁵	210	300	2400	1,0	10	34,0	20,0	NA	16,0	NA	[MAR92]
1%Rh/V ₂ O ₅	220	15	NA	1,0	4,5	50,0	6,0	6,2	37,2	NA	[GRO94]
1%Rh/ZrO ₂	220	15	NA	1,0	2,0	31,5	2,3	15,4	50,8	NA	[GRO94]
1%Rh-SmV/SiO ₂	280	435	13000	2,0	5,4	38,9	NA	10,6	28,9	1,7	[LUO01]
6%Rh1,5%Mn/SiO ₂ ^{5,6}	300	783	3750	2,0	40,5	48,1	3,4	1,9	44,5	NA	[HU07a]

¹X_{CO} = conversión de CO; HC = total de hidrocarburos incluido metano; C₁-OH = metanol; C₂-OH = etanol; C₃₊-OH = todos los alcoholes excepto metanol y etanol; NA = dato no disponible.

² Selectividad a carbono expresada como carbono en los productos con respecto al carbono reaccionado. Si el dato de selectividad a CO₂ no está disponible las selectividades se expresan en base libre de CO₂.

³ HC= selectividad a hidrocarburos calculada a partir de las selectividades a alcoholes. Podría incluir la selectividad a CO₂.

⁴ Otros productos incluye aldehídos C₂-C₆ y ésteres.

⁵ Otros productos son oxigenados.

⁶ En este caso se ha empleado un reactor de microcanales en lugar de lecho fijo como en el resto de casos.

Tabla 1.7. Selección de catalizadores de base Rh empleados en la síntesis directa de etanol [SUB08].

2) Catalizadores heterogéneos sin metales nobles

Este tipo de catalizadores sintetizan una mezcla de alcoholes que suele contener una pequeña cantidad de etanol. Están dopados con metales alcalinos como K o Cs para catalizar la reacción de condensación aldólica [SUB08]. Se pueden clasificar en los siguientes tipos:

- Catalizadores de síntesis de metanol modificados basados en ZnO/Cr₂O₃ (o de alta temperatura) y Cu-ZnO/Al₂O₃ (o de baja temperatura).
- Catalizadores de síntesis de Fischer-Tropsch modificados basados en Co, Fe y Ru.
- Catalizadores de Mo modificados sin sulfurar.
- Catalizadores de Mo modificados sulfurados.
- Catalizadores de hidrogenación de CO₂.

Los cuatro primeros se emplean en la conversión directa de gas de síntesis a etanol y el último en la hidrogenación de CO₂ a etanol.

2.1) Catalizadores de síntesis de metanol modificados.

Existen dos tipos de catalizadores de síntesis de metanol industriales: el de alta temperatura ($\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$) y el de baja temperatura (Cu/ZnO) [SUB08]. En estos catalizadores el etanol y los alcoholes superiores son productos secundarios pero su producción aumenta al incrementar el contenido en álcalis del catalizador. Así los catalizadores de metanol modificados son catalizadores de metanol comerciales a los que se añade promotores alcalinos como Li, Na, K y Cs. Estos catalizadores se han estudiado ampliamente para la síntesis de alcoholes superiores [SUB08] entre 275 - 440 °C y 50 - 70 bar. En la tabla 1.8 se pueden ver los resultados de los más representativos.

Catalizador	Condiciones experimentales				X_{CO}^1 (%)	Productividad a alcoholes (mg/g cat h)			P. HC (mg/g cat h)	Ref.
	T (°C)	P (psig)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO		C ₁ -OH	C ₂ -OH	$\Sigma_{\text{alc.}}$		
$\text{K}_2\text{O-Pd-ZrO}_2\text{-ZnO-MnO}^2$	400	3.636	99.000	1,0	NA	1331	320	2.012	NA	[VER99]
4%mol Cs- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	405	1.100	18.000	0,75	4,5	173,4	2,7	288,1	19,7	[BER96]
3%ppCs- 5,9%ppPd- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	440	1.500	NA	1,0	19,0	60,0	5,0	196,0	228,0	[EPL98]
3%ppK- 5,9%ppPd- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	440	1.500	NA	1,0	14,0	54,0	8,0	221,0	111,0	[EPL99]
3%moCs-Cu- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	325	1.100	5.450	0,75	19,7	268,0	20,0	433,2	24,0	[BER96]
3%moCs-Cu- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	325	1.100	12.000	0,75	13,8	844,5	59,1	1.193	21,3	[BER96]
3%moCs-Cu- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	325	1.100	18.000	0,75	11,7	1.200	68,7	1.547	18,5	[BER96]
4%moCs-Cu- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	275	1.100	3.200	0,45	NA	271	24,6	322,6	NA	[CAM96]
3%moCs-Cu- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	310	1.100	5.450	0,45	20,2	231	22,3	334,7	15,8	[BER96]

¹ X_{CO} = conversión de CO; C₁-OH = metanol; C₂-OH = etanol; $\Sigma_{\text{alc.}}$ = suma total de alcoholes; NA = dato no disponible.

²En este caso se ha empleado un reactor de tanque agitado en continuo en lugar de lecho fijo como en el resto de casos.

Tabla 1.8. Catalizadores de síntesis de metanol de baja y de alta temperatura empleados en la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes [SUB08].

Además de los catalizadores indicados anteriormente Haldor Topsøe A/S [NIE12] ha publicado una patente sobre un proceso de síntesis de etanol y alcoholes superiores empleando un catalizador de síntesis de metanol modificado del tipo Cu/ZnO . En este proceso de síntesis de alcoholes se alimenta al reactor además de gas de síntesis una cierta cantidad de metanol y alcoholes superiores y se observa que la producción global de alcoholes se incrementa.

Como conclusiones generales de la comparación de estos catalizadores se puede extraer que: (i) la presencia de MnO mejora la productividad de etanol y (ii) el Cs es el mejor

promotor alcalino debido probablemente a su mayor aporte de basicidad al catalizador, (iii) elevados niveles de CO₂ inhibe la actividad del catalizador a alcoholes pesados.

Estos catalizadores trabajan en condiciones de presión y temperatura más severas que los que contienen metales nobles como Rh. En cuanto a la productividad de estos catalizadores (0,003-0,320 g/(g cat h)) está muy alejada de los valores de catalizadores comerciales, como el indicado al comienzo de este apartado para catalizadores comerciales de síntesis de metanol (1,3-1,5 g/(g cat h)).

2.2) Catalizadores de síntesis de Fischer-Tropsch modificados.

Los catalizadores tradicionales de Fischer-Tropsch (FT) contienen Co, Fe, Ni o Ru sobre SiO₂ o Al₂O₃ con promotores como Cu, K, etc. Estos catalizadores producen hidrocarburos de cadena larga y una pequeña cantidad de oxigenados incluidos los alcoholes [DAV05, DRY02]. El tipo de promotor y su precursor, y el tipo de catión alcalino empleado afectan significativamente en el control de la producción y de la selectividad de los alcoholes [SUB08].

El Instituto Francés del Petróleo (IFP) desarrolló un elevado número de patentes modificando catalizadores de FT del tipo CuCo [DOA01, SUG78, SUG81, SUG82, COU87a, COU87b, CHA88, COU88]. En la tabla 1.9 se representan las principales patentes del IFP. Sus resultados reflejan producciones de 3 a 6 veces superiores a las de los catalizadores de metanol modificados (tabla 1.8). Sin embargo, estos valores aún quedan lejos de los obtenidos por catalizadores comerciales de síntesis de metanol (1300 - 1500 mg / (g cat h)).

Catalizador	Condiciones experimentales				X _{CO} ¹ (%)	Productividad a alcoholes (mg/g cat h)			P. HC (mg/g cat h)	Ref.
	T (°C)	P (psig)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ / (CO+CO ₂)		C ₁ -OH	C ₂ -OH	Σ _{alc.}		
Cu ₁ Co ₁ Cr _{0,8} K _{0,09} +C ²	250	870	4.000	2.0	NA	76	125	316	NA	[SUG78]
Cu ₁ Co ₁ Cr _{0,8} K _{0,09} +C	250	1740	4.000	2.0	NA	130	244	640	NA	[SUG78]
Cu ₁ Co ₁ Cr _{0,8} K _{0,09} +C	250	1740	8.000	2.0	NA	208	341	729	NA	[SUG78]
Cu ₁ Co ₁ Zn _{0,3} Cr _{0,8} K _{0,09}	250	870	4.000	2.0	NA	81	119	250	NA	[SUG81]
Cu ₁ Co ₁ Cr _{0,5} La _{0,3} K _{0,09}	250	870	4.000	2.0	NA	87	149	376	NA	[SUG81]
Cu ₁ Co ₁ Mn _{0,8} K _{0,12}	250	870	4.000	2.0	NA	79	135	327	NA	[SUG81]
Cu ₁ Co ₁ Fe _{0,8} K _{0,12}	250	870	4.000	2.0	NA	62	128	296	NA	[SUG81]

¹X_{CO} = conversión de CO; C₁-OH = metanol; C₂-OH = etanol; Σ_{alc.} = suma total de alcoholes; NA = dato no disponible.
²C=cemento.

Tabla 1.9. Selección de catalizadores con base CuCo patentados por el IFP para la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes [SUB08].

2.3) Catalizadores de síntesis de molibdeno no sulfurados.

Los catalizadores de molibdeno no sulfurados basados en metales, álcalis y metales nobles han sido muy estudiados para la producción de alcoholes pero es complicado encontrar

1. INTRODUCCIÓN

específicamente resultados de selectividad a etanol. En la tabla 1.10 aparecen los resultados de una selección de este tipo de catalizadores. Las productividades a alcoholes siguen estando lejos de los valores comerciales y aunque las conversiones son aceptables las selectividades a etanol y alcoholes son bajas al compararlas con las correspondientes a hidrocarburos y CO₂.

Catalizador	Condiciones experimentales					Selectividad a carbono (%) ²				P. alc. (mg/g cat h)	Ref.
	T (°C)	P (psig)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ / CO	X _{CO} ¹ (%)	HC ³	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃₊ OH		
1%K-CoMo ₄ ultrafino	300	870	10000	2,	27,5	56,9	21,6	13,1	8,4	390,5	[ZHA01]
1%K-CoMo ₄ ultrafino	300	870	10000	2,0	37,5	51,5	23,4	12,1	13,0	624,4	[ZHA01]
1%K-CoMo ₁₀ ultrafino	300	870	10000	2,0	23,7	59,7	20,7	12,7	6,9	267,0	[ZHA01]
K-β- Mo ₂ C ⁴	300	1160	2.000	1,0	23,4	23,9	9,5	11,1	5,7	NA	[XIA07b]
K-Ni-β-Mo ₂ C ⁴	300	1160	2.000	1,0	73,0	25,8	6,0	9,4	7,2	NA	[XIA07b]
K-Co-β-Mo ₂ C ^{4,5}	300	1160	2.000	1,0	36,7	61,4	11,3	13,9	24,0	134,4	[XIA07a]
K-Ni-β-Mo ₂ C ^{4,6}	300	1160	2.000	1,0	62,9	70,2	8,6	11,5	9,7	145,7	[XIA07b]

¹X_{CO} = conversión de CO; HC = total de hidrocarburos incluido metano; C₁-OH = metanol; C₂-OH = etanol; C₃₊OH = todos los alcoholes excepto metanol y etanol; P. alc=productividad total a alcoholes NA = dato no disponible.

² Selectividad a carbono expresada como carbono en los productos con respecto al carbono reaccionado. Todas son en base libre de CO₂ excepto K-β-Mo₂C (49,6% selectividad a CO₂) y K-Ni-β-Mo₂C (50,9% selectividad a CO₂).

³ Selectividad a HC calculada a partir del dato de selectividad a alcoholes. Podría incluir la selectividad a CO₂.

⁴ Contenido del catalizador K/Mo = 0,2 y se usa K₂CO₃ como promotor de K.

⁵ Mo/Co = 10

⁶ Mo/Co = 4

Tabla 1.10. Selección de catalizadores de Mo no sulfurados empleados en la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes [SUB08].

2.4) Catalizadores de síntesis de molibdeno sulfurados.

Los catalizadores de sulfuro de molibdeno sin dopar producen únicamente hidrocarburos, principalmente metano, pero al dopar estos catalizadores con metales alcalinos la selectividad cambia drásticamente a alcoholes. La empresa Dow Chemical [JAC01, QUA84] y Union Carbide Corporation [KIN85] han demostrado que estos catalizadores dopados pueden llegar a selectividades a alcoholes del rango del 75-90% expresadas en base libre de CO₂.

La tabla 1.11 representa los resultados de algunos de estos catalizadores. La patente de Dow [STE89] proclama una selectividad a etanol del 40% (base libre de CO₂) mientras que otros trabajos sitúan las selectividades entre 10-30% (base libre de CO₂). A la vista de los resultados los catalizadores de sulfuro de molibdeno parecen ser una de las opciones más prometedoras para la producción de alcoholes. Además cuentan con una serie de ventajas adicionales:

- Los catalizadores de S₂Mo son resistentes al sulfhídrico, llegando a operar con 50-100ppm de H₂S en el gas de síntesis para mantener sulfurada la superficie del catalizador [SPA03, CAT83, JAC01]. Esto reduce el riesgo de envenenamiento del catalizador por azufre y el coste de limpieza del gas de síntesis.

1. INTRODUCCIÓN

- La desactivación por deposición de coque es menos severa que en los otros catalizadores estudiados incluso con ratios bajos de H₂/CO, por debajo de 2.
- El catalizador favorece la formación de alcoholes lineales con alta selectividad a etanol.
- El catalizador es menos sensible a la presencia de CO₂ en el gas de síntesis comparado con los otros catalizadores.

Catalizador	Condiciones experimentales					Selectividad a carbono (%) ²				P. alc. (mg/g cat h)	Ref.
	T (°C)	P (psig)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ / CO	X _{CO} ¹ (%)	HC	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃₊ OH		
S ₂ Mo (Dow)	295	1050	1300	1	29,2	14,5	22,7	40,7	17,4	NA	[STE89]
S ₂ Mo (Dow)	305	1450	1300	1	39,0	18,2	16,1	39,9	19,7	NA	[STE89]
S ₂ Mo (ABNT)	300	1305	971	1	35,3	17,7	7,5	35,4	4,2	NA	[PRI11]
KRhS ₂ Mo/ Al ₂ O ₃	327	1450	4800	2	11,1	41,0 ³	11,0	19,0	29,0	174 ⁴	[LI99]
KRhS ₂ Mo/ Al ₂ O ₃	327	1450	14400	2	5,5	17,0 ³	26,0	28,0	28,0	389 ⁴	[LI99]
KCoS ₂ Mo /C ⁶	330	725	4800	2	14,5	72,6 ³	11,1	10,6	5,6	108 ⁴	[LI01]
KCoS ₂ Mo /C ⁷	330	725	4800	2	11,7	58,1 ⁴	18,7	13,2	8,0	150 ⁴	[LI01]
KCoS ₂ Mo /C ⁸	330	725	4800	2	8,7	60,7 ³	19,6	16,1	5,6	96 ⁴	[LI01]
K ₂ CO ₃ Co MoS ₂	270	2100	2546	1,1	10,4	12,7	48,2	29,6	7,8	250	[IRA02]
LaKNiMoS ₂	320	1160	2500	1	33,5	34,0 ³	7,5	18,5	40,0	170 ⁴	[LI04]
K ₂ CO ₃ Ni MoS ₂	320	1160	2500	1	55,6	52,6	6,2	15,4	25,8	153 ⁵	[LI05]
K ₂ CO ₃ Ni MoS ₂	280	1160	2500	1	20,6	36,6	10,8	27,2	25,4	102	[LI05]
Cs ₂ CO ₃ Co MoS ₂	320	2000	4000	1,1	8,6	31,3	10,8	30,3	22,0	NA	[IRA03]
K ₂ CO ₃ Co MoS ₂	320	2000	4000	1,1	31,9	36,0	13,5	23,1	21,6	NA	[IRA03]

¹X_{CO} = conversión de CO; HC = total de hidrocarburos incluido metano; C₁-OH = metanol; C₂-OH = etanol; C₃₊OH = todos los alcoholes excepto metanol y etanol; P. alc=productividad total a alcoholes NA = dato no disponible.

² Selectividad a carbono expresada como carbono en los productos con respecto al carbono reaccionado. Todas son en base libre de CO₂ excepto K₂CO₃CoSMoS₂ con S_{CO2}=1,7% y MoS₂ (ABNT) con S_{CO2}=35,2%.

³ Selectividad a HC calculada a partir del dato de selectividad a alcoholes. Podría incluir la selectividad a CO₂.

⁴ Velocidad espacial en mL/L cat h

⁵ Velocidad espacial en kg/mL cat h

⁶ Mo/Co = 1

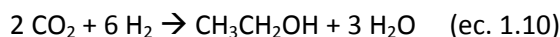
⁷ Mo/Co = 4

⁸ Mo/Co = 16

Tabla 1.11. Selección de catalizadores de sulfuro de molibdeno empleados en la conversión directa de gas de síntesis a etanol y alcoholes superiores [SUB08].

2.5) Catalizadores para la hidrogenación de CO₂

Existe otra vía posible para la producción de etanol que consiste en la hidrogenación de CO₂ según la ecuación 1.10.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -347,2 \text{ kJ/mol of etanol}$$

Innui y otros investigadores [INU96, INU98, INU99] han propuesto un catalizador compuesto para la hidrogenación de CO_2 a etanol. La formación de etanol se lleva a cabo en tres pasos elementales: (1) la reducción de CO_2 a CO , (2) la formación del enlace C-C y (3) la inserción del grupo funcional $-\text{OH}$. Una serie de catalizadores de Rh, de FT con base Fe, de metanol con base Cu y una combinación de todos ellos en diferentes proporciones, han sido ensayados en un reactor de doble lecho. Hu [HU07b] también ha estudiado un catalizador con composición similar y otro de Pd-ZnO/ Al_2O_3 para la hidrogenación de CO_2 . Así como el IFP, que ha probado un catalizador Cu/Ni en condiciones moderadas de presión y temperatura alcanzando buenas producciones [WU12, COU90].

Los resultados obtenidos por esta vía son de buenas producciones de etanol pero con baja selectividad (<20%) y con una gran cantidad de hidrocarburos (50-70%). Además este proceso requiere de hidrógeno puro, que tiene un elevado coste que compromete la viabilidad del proceso, y se generan 3 moléculas de agua por cada molécula de etanol dando lugar a un etanol acuoso diluido lo que requiere de una purificación muy costosa.

Considerando todos los catalizadores presentados y a la vista de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones para la síntesis directa de etanol:

- Los catalizadores homogéneos son los que presentan mayores selectividades a etanol pero requieren de presiones de operación extremadamente elevadas, los procesos de regeneración son muy complejos y son catalizadores caros. Esto hace que su aplicación comercial no sea viable.
- Los catalizadores heterogéneos con base Rh y promovidos por Rh y Mn tienen mayor selectividad a etanol que a otros alcoholes pero los problemas de disponibilidad de Rh y su elevado coste, limitan la aplicación a escala comercial de estos catalizadores.
- Los catalizadores heterogéneos de síntesis de metanol modificados de ZnO/ Cr_2O_3 trabajan a elevadas temperaturas lo que da como resultados elevadas selectividades a hidrocarburos e isobutanol pero no a etanol.
- Los catalizadores heterogéneos de síntesis de metanol modificados de baja temperatura (Cu-ZnO/ Al_2O_3) tienen menor productividad a etanol que otros catalizadores heterogéneos pero podrían llegar a ser interesantes por su mayor selectividad a alcoholes que a hidrocarburos.
- Los catalizadores heterogéneos de síntesis de FT modificados desarrollados por el IFP muestran altas producciones de etanol pero con baja selectividad.
- Los catalizadores heterogéneos de S_2Mo dan como resultados mayores selectividades a etanol pero menores producciones que los catalizadores de FT modificados.

Las limitaciones en cuanto a productividad y selectividad a etanol que presentan estos catalizadores son debidas a que la cinética del crecimiento de cadena de C_1 a C_2 es muy lenta mientras que la formación de moléculas de más de dos átomos de carbono (C_{2+}) es muy rápida. Por lo que son necesarios trabajos de investigación que mejoren la cinética de formación de etanol para aumentar la productividad y la selectividad a etanol.

1.4.2 Producción de gas de síntesis

El gas de síntesis puede ser empleado como materia prima para la fabricación de combustibles y de productos químicos. Este gas se puede generar a partir de cualquier fuente de carbono aunque lo más común es que se produzca a partir de carbón, gas natural o biomasa. Las vías de producción de gas de síntesis pueden ser la gasificación y el reformado, siendo la gasificación la tecnología empleada en el presente trabajo. En el sentido más amplio del término, gasificación engloba la conversión de cualquier combustible con carbono a un producto gas con un determinado poder calorífico [HIG03]. Esta definición excluye la combustión porque el gas producto carece de poder calorífico. Sí incluye las tecnologías de pirólisis, oxidación parcial e hidrogenación. De todas ellas la tecnología dominante en la producción de gas de síntesis es la oxidación parcial, ya que es capaz de convertir un combustible en un gas que contiene principalmente hidrógeno y monóxido de carbono con diferentes relaciones y empleando como agente oxidante oxígeno puro, aire y/o vapor. La oxidación parcial puede aplicarse a sólidos, líquidos y gases, como carbón, biomasa, aceites residuales o gas natural [HIG03].

Lecho fijo	
Isocorriente	Sólido y gas avanzan en el lecho en la misma dirección. Ambos descienden por el lecho del gasificador.
Contracorriente	Sólido y gas avanzan en direcciones contrarias. El sólido desciende y el gas asciende por el lecho.
Lecho fluido	
Reactor único	Baja velocidad del gas, el sólido permanece en el lecho.
Lecho fluido rápido	El sólido inerte es arrastrado por el gas producto y reciclado.
Lecho circulante	El sólido inerte es arrastrado, separado y recirculado. También puede hacer referencia a lecho fluido rápido y a sistemas de doble lecho.
Lecho de arrastre	No suele emplear sólido inerte. Tiene velocidades de gas muy elevadas y puede llegar a funcionar como un reactor ciclónico.
Doble lecho	La gasificación con vapor y/o pirólisis ocurren en el primer reactor; el char es quemado en el segundo reactor para calentar el material del lecho que será recirculado. Puede emplearse cualquier tipo de lecho fluido, aunque el combustor suele ser un lecho fluido burbujeante.
Otros	
Horno rotatorio	Buen contacto gas-sólido. Es necesario un buen diseño para evitar remanente de sólido.
Reactor ciclónico	Velocidades de partícula elevadas que dan velocidades de reacción elevadas
Reactor Vortex	Similar el reactor ciclónico.

Tabla 1.12. Principales tipos de gasificadores [BRI95].

El gas generado en la gasificación, además de hidrógeno y monóxido de carbono, contiene dióxido de carbono y metano, y otros compuestos minoritarios como etano, eteno, agua, nitrógeno (si el agente oxidante es aire) y contaminantes como partículas de char, cenizas, alquitranes o aceites. Las proporciones de dichos compuestos dependen de una serie de parámetros como son el tipo de materia prima alimentada, el agente oxidante empleado, las condiciones de reacción (temperatura y presión) y la tecnología de gasificación utilizada. El proceso de gasificación ocurre en una serie de pasos secuenciales: secado para eliminar la humedad de materia prima, pirólisis para producir gas, vaporizar los alquitranes o aceites y generar un residuo sólido, y gasificación u oxidación parcial del residuo sólido, alquitranes y

gas residual. Existen una gran variedad de diseños de gasificadores pero se pueden clasificar en tres grandes grupos: gasificadores de lecho fijo, de lecho fluidizado y otros tipos. En la siguiente tabla 1.12 aparece una pequeña descripción de cada uno de ellos, aunque más adelante se describirán los más importantes de forma más detallada.

1.4.2.1. Gasificadores de lecho fijo

Los gasificadores de lecho fijo son los que tienen un diseño más simple. En ellos se alimenta el material a gasificar y el agente oxidante, y se obtiene una corriente de gas producto y otra de cenizas. Para describirlos más en detalle es necesario aclarar que existen dos tipos: en isocorriente y en contracorriente (figura 1.9).

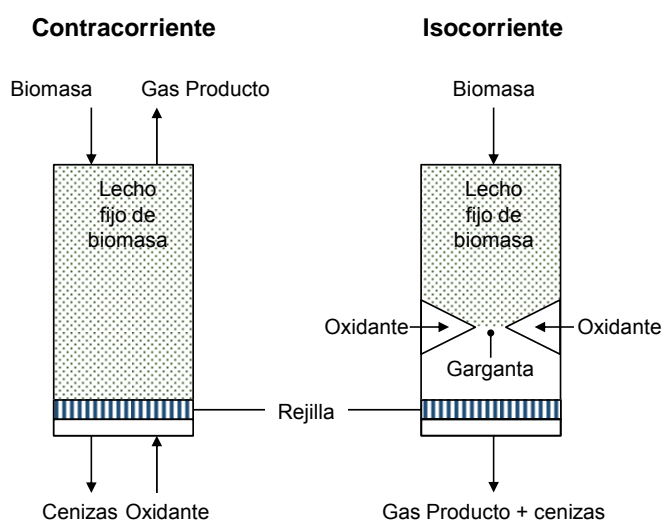


Figura 1.9. Tipos de gasificadores de lecho fijo [BRI95].

a) Gasificador de lecho fijo en isocorriente.

En el gasificador de lecho fijo en isocorriente, tanto la biomasa como el flujo de gas generado en la gasificación descienden por el lecho fijo que queda soportado por un estrechamiento del gasificador que se conoce como garganta, donde se da principalmente la gasificación. Los productos de reacción se mezclan en la región de alta temperatura que se forma cerca de la garganta lo que ayuda al craqueo de los alquitranes. Parte de este craqueo también se da por debajo de la garganta, en un lecho residual de carbón, donde se completa el proceso de gasificación. Con esta configuración se consigue una buena conversión de los productos intermedios de la pirólisis y, por tanto, un gas relativamente limpio.

Este tipo de gasificador es simple y fiable, requiere de biomasa relativamente seca (entre 1 y 30% p/p de humedad) y una fracción de finos reducida (1-3 cm de diámetro). Debido a que genera un gas bastante limpio, esta configuración es adecuada para pequeñas producciones eléctricas con motores de combustión interna. Las limitaciones físicas de diámetro y tamaño de partículas hacen que el tamaño máximo de este tipo de gasificador esté en torno a los 500 kg/h de alimentación o una capacidad de producción eléctrica de 500 kWe [BRI95].

También existen gasificadores de lecho fijo que no tienen el estrechamiento de la garganta que aparece en la figura 1.9 sino que el lecho está soportado por una rejilla. De este tipo es el desarrollado por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) de Estados Unidos [REE87].

b) Gasificador de lecho fijo en contracorriente.

En el gasificador de lecho fijo en contracorriente la biomasa es alimentada por la parte superior del gasificador y desciende por el gasificador mientras que los vapores generados en la gasificación ascienden en sentido contrario al de la biomasa. Los alquitranes generados pueden tanto condensar y descender con el combustible como permanecer en estado vapor y salir con el gas producto aumentando su suciedad. Aproximadamente un 20% del alquitrán generado sale con el gas producto. En cuanto al alquitrán que baja con el combustible es recirculado a las zonas de reacción siendo craqueado a char y gas producto. En la zona final del gasificador, tanto el char producto de la pirólisis como el alquitrán, son parcialmente oxidados a gas producto por el oxígeno que está siendo alimentado por la parte inferior de gasificador. También se puede adicionar vapor para incrementar el contenido en hidrógeno del gas producto.

La principal ventaja de este gasificador es que su construcción es simple y tiene una alta eficiencia térmica, ya que se aprovecha el calor sensible del gas producto para secar, precalentar y pirolizar la biomasa alimentada antes de entrar en la zona de gasificación. En principio no hay limitaciones de escalado pero no existen gasificadores de gran tamaño de este tipo.

1.4.2.2. Gasificadores de lecho fluido

Los gasificadores de lecho fluido (o lecho fluidizado) cuentan con un material fluidizante que mantiene el lecho en movimiento como si de un líquido se tratara. Dicho material suele ser arena con sílice aunque también se han utilizado alúmina y otros óxidos refractarios para evitar sinterización. También es habitual adicionar un catalizador al lecho para reducir la formación de alquitranes y modificar la composición del gas producto [DOE92]. Estos gasificadores son los únicos que trabajan en condiciones casi isotermales en todo el lecho debido a la alta turbulencia en el mismo. Un rango de temperatura de operación habitual para gasificación de biomasa está entre 800-850°C. La mayor parte de la conversión de biomasa a gas producto tiene lugar en interior del lecho aunque fuera del mismo también existe algo de conversión debido a la reacción de pequeñas partículas y al craking térmico de alquitranes. La conversión de la alimentación suele estar muy cercana al 100%, excepto cuando en la alimentación existe una proporción elevada de finos porque son arrastrados sin reaccionar especialmente cuando se alimenta por la parte superior del gasificador.

La pérdida de fluidificación es el principal problema de estos gasificadores debido a la sinterización de los compuestos alcalinos presentes en las cenizas de la biomasa con la sílice presente en la arena del lecho dando lugar eutécticos de bajo punto de fusión. Sin embargo, al trabajar estos gasificadores con temperatura relativamente bajas y el buen control de temperatura que se tiene del lecho fluido hacen que sean adecuados para una gran variedad

de tipos de biomasa, excepto para los residuos sólidos urbanos debido a su elevado contenido en vidrio.

Por otra parte, la pérdida de carbono en las cenizas arrastradas puede llegar a ser significativa por lo que no son económicamente viables para aplicaciones a pequeña escala. Este tipo de gasificador es fácilmente escalable y aunque la buena distribución del combustible, podría ser un problema a grandes escalas, se soluciona introduciendo la alimentación en múltiples puntos. Los gasificadores de lecho fluido cuentan con una serie de ventajas que no están presentes en los reactores de lecho fijo: tienen alta velocidad de transferencia de calor y de materia, así como una buena mezcla de la fase sólida presente en el lecho, lo que implica velocidad de reacción alta y temperatura más o menos constante en todo el lecho. Sin embargo, las cenizas son arrastradas como partículas muy finas con el gas producto y deben ser eliminadas del mismo. En la figura 1.10 se muestran dos de los distintos tipos de gasificadores de lecho fluido que se describen a continuación.

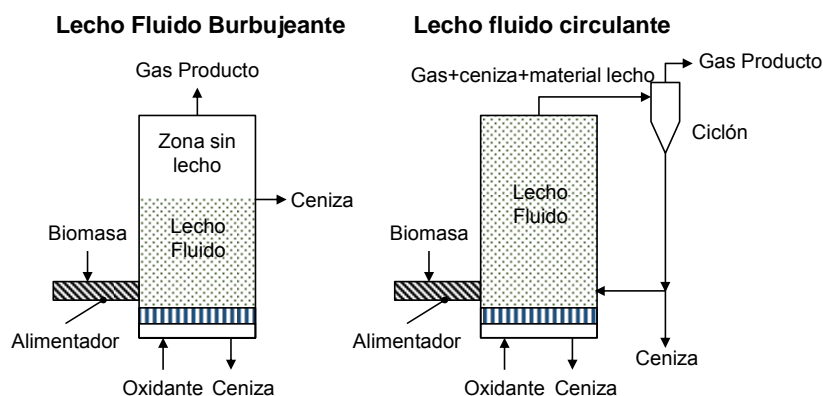


Figura 1.10. Gasificadores de lecho fluido burbujeante y circulante [BRI95].

a) *Gasificador de lecho fluido burbujeante.*

En los gasificadores de lecho burbujeante el agente oxidante se alimenta por la parte inferior y la biomasa por el lateral inferior con un sistema de alimentación. El lecho no ocupa la totalidad del gasificador si no que existe una parte libre donde se completa la gasificación de parte de los alquitranes generados. El gas producto se obtiene por la parte superior y las cenizas se extraen por dos puntos, por la parte inferior del lecho y por el lateral del gasificador, justo encima del lecho. Este tipo de gasificadores producen un gas con un contenido en cenizas intermedio a los generados por los gasificadores de lecho fijo a contracorriente y a isocorriente.

b) *Gasificador de lecho fluido circulante.*

En el gasificador de lecho fluido circulante la velocidad del gas es lo suficientemente elevada para arrastrar parte del material de lecho que debe ser recuperado mediante un sistema de ciclones y recirculado de nuevo. Con este sistema se pretende mejorar la eficiencia de conversión del carbono comparada con el gasificador de lecho burbujeante. Esta configuración se ha aplicado en la gasificación de residuos de madera en industrias papeleras [HER93] y para la producción de vapor en la generación de electricidad.

c) *Gasificador de lecho de arrastre.*

Los gasificadores de lecho de arrastre no tienen material de relleno del lecho pero sí requieren que las partículas de biomasa alimentada sean muy finas para que puedan ser completamente arrastradas a lo largo del gasificador. Estos gasificadores operan a temperaturas muy elevadas, 1.200 - 1.500°C, dependiendo de si se emplea oxígeno o aire, y como consecuencia el gas producto tiene concentraciones muy bajas de alquitranes y gases condensables. Sin embargo, sus elevadas temperaturas de operación pueden dar problemas en la selección de los materiales y con la fusión de las cenizas. La conversión de carbono en este tipo de gasificadores suele estar cercana al 100%.

d) *Gasificador de doble lecho.*

Como se observa en la figura 1.11, también existe una variante de gasificadores de lecho fluido que cuentan con dos lechos. Este tipo de gasificadores se caracterizan por emplear un calentamiento indirecto. En el lecho de gasificación se alimenta biomasa, vapor como agente fluidificante y arena para aportar calor al lecho. En este primer equipo, se produce la pirólisis de la biomasa obteniéndose el gas de síntesis producto acompañado de alquitranes, arena y char. Dicha mezcla se introduce en unos ciclones que separan el gas producto con los alquitranes, de la arena y el char. En el segundo lecho, denominado combustor, se alimenta la arena y el char junto con una corriente de aire que actúa como agente oxidante. En este equipo se produce la combustión del char elevando la temperatura de la arena que actúa como medio calefactor en el lecho de gasificación.

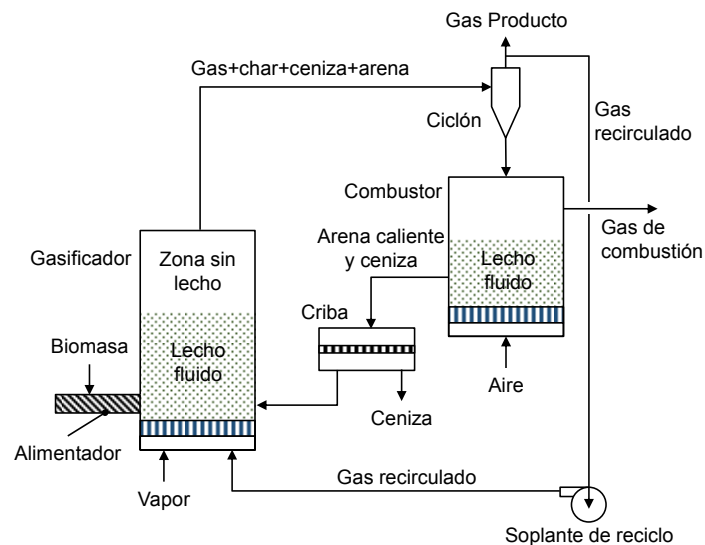


Figura 1.11. Gasificador de doble lecho fluido [BRI95].

Estos gasificadores cuentan con la ventaja de que operan a temperaturas considerablemente inferiores a los de calentamiento directo descritos anteriormente, pero lo suficientemente altas para una gasificación efectiva de la biomasa [KAT93]. Pero la principal ventaja de estos gasificadores es que pueden generar un gas de síntesis libre de N_2 sin necesidad de utilizar oxígeno puro como agente oxidante. Esto es debido a que la corriente de aire alimentada al combustor no entra en contacto en ningún momento con el gas de síntesis

que es generado en el primer reactor, de forma que el gas producto no se diluye en N₂. Sin embargo, al trabajar a temperaturas menores de lo que operan los gasificadores de calentamiento directo tienden a generar mayores niveles de metano y otros hidrocarburos ligeros, además de alquitranes [KAT93].

1.4.3 Limpieza y acondicionamiento del gas síntesis.

El gas de síntesis generado en la etapa de gasificación contiene una serie de contaminantes que afectan negativamente a la actividad del catalizador de síntesis además de otras sustancias que pueden provocar corrosión y ensuciamiento de los equipos de proceso. Por otra parte, la composición del gas de síntesis debe ajustarse a la requerida por el catalizador de síntesis de alcoholes, como relación H₂/CO, concentración de CO₂, H₂S, etc. La generación de hidrocarburos tanto en el gasificador como en la síntesis de alcoholes implica que deben utilizarse tecnologías de reformado para transformarlos a CO e H₂ y aumentar la eficiencia del proceso. Para poder adaptar el gas de síntesis a los requerimientos del proceso existen una serie de tecnologías que se describen a continuación.

1.4.3.1. Eliminación de partículas.

Durante la gasificación de biomasa parte de la misma se convierte a cenizas y otra parte queda en forma de char. Ambos productos de la gasificación salen parcialmente con el gas producto en forma de partículas, dando lugar a problemas de erosión y de operación en los equipos situados aguas abajo del gasificador, por lo que es necesario eliminarlas. Las tecnologías disponibles para eliminación de partículas, también llamados recolectores de polvo, son muy variadas. A continuación, se describen las que mejor se adaptan a las características del gas producto de la gasificación y al tamaño de partículas presentes en él.

a) Ciclones

El equipo de recolección de polvo que más se utiliza es el ciclón, en el cual el gas cargado de polvo penetra tangencialmente a una cámara cilíndrica o cónica, en uno o más puntos, y sale a través de una abertura central. En virtud de la inercia las partículas tienden a desplazarse hacia la pared exterior del ciclón resbalando hasta llegar a la zona de almacenamiento. La fuerza de aceleración centrífuga suele variar desde 5 veces la fuerza de la gravedad para ciclones de baja resistencia, hasta 2.500 veces la fuerza de la gravedad en unidades muy pequeñas de alta resistencia [PER01].

Dentro del intervalo de su capacidad de funcionamiento los recolectores de tipo ciclón son unos de los medios menos costosos para la recolección del polvo desde el punto de vista de inversión y de operación. Su mayor limitación es que la eficacia de separación es muy baja para partículas inferiores a 5 µm, mientras que el 90 - 98% de las partículas superiores a 10 µm son eliminadas de la corriente de gas. Sus ventajas son que pueden trabajar a temperaturas de 1000°C y presiones de hasta 500 atm [PER01].

Los ciclones son una tecnología muy empleada para procesar el gas generado en la gasificación de biomasa. Los gasificadores de lecho fluido circulante los emplean para separar el gas de síntesis generado del material de lecho que es recirculado al reactor. También los

gasificadores de doble lecho tienen ciclones para separar el gas de síntesis generado de la arena del lecho y el char.

b) Filtros

Los filtros son un sistema de depuración en los que la corriente de gas atraviesa una superficie donde son retenidas las partículas. La acumulación de partículas provoca la formación de una torta que también actúa como medio filtrante y que puede ser eliminada haciendo pasar un flujo de gas en sentido opuesto al proceso. Los filtros pueden ser de alta temperatura (filtros de candela) y de baja temperatura (filtros de mangas).

- *Filtros cerámicos de candela*

Los filtros cerámicos están diseñados para operar a elevada temperatura. Procesan cualquier caudal de gas eliminando el 90% de las partículas mayores de $0,3 \mu\text{m}$ [NRL06b]. Los elementos cerámicos permiten operar a temperaturas de hasta 450°C [NRL06b].

- *Filtros metálicos de candela*

Los filtros metálicos se emplean en los sistemas de limpieza de alta temperatura eliminando las partículas mayores de $1 \mu\text{m}$ [NRL06b]. No tienen restricciones de caudal y dependiendo del metal empleado pueden operar a temperaturas de hasta 500°C . La principal desventaja de este tipo de filtros son los problemas operacionales provocados por la corrosión debido a la reacción entre los álcalis y los materiales del filtro a altas temperaturas [NRL06b]. Este problema se resuelve empleando filtros de metal sinterizado [HAM01].

- *Filtros de mangas*

Los filtros de mangas pueden estar fabricados con telas naturales o sintéticas. La eficiencia de las telas naturales aumenta con el espesor de la torta mientras que la de las telas sintéticas es constante e independiente del espesor de la torta formada [NRL06b].

Debido a su elevada eficiencia en la eliminación de partículas, para un amplio rango de diámetros, los filtros de mangas se han utilizado para la retención y eliminación de finos durante más de cien años. La principal limitación la impone los límites de temperatura de las telas disponibles, siendo el límite superior para las fibras naturales 90°C . El desarrollo más importante en esta tecnología desde 1945, ha sido la fabricación de telas con fibra de vidrio y la incorporación de las fibras sintéticas, que han permitido ampliar los límites de temperatura de operación hasta 230°C y 260°C . La capacidad de las fibras disponibles para resistir temperaturas superiores a las indicadas es todavía una de las limitaciones para las posibles aplicaciones de los filtros de mangas [PER01].

La sección de limpieza diseñada por CUTEC para tratar $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas procedente de un gasificador de lecho fluido circulante (CFB: Circulating Fluidized Bed) para síntesis de Fisher-Tropsch (FT) usa un filtro de candelas para la eliminación de partículas [CUT07] [CUT08], mientras que en la planta de cogeneración de 8 MW de Güssing (Austria), basada en un gasificador de doble lecho circulante, se emplea un filtro de mangas en la unidad de limpieza previo enfriamiento del gas [TUV07] [BKG07].

c) Precipitadores electrostáticos

Los precipitadores electrostáticos atrapan las partículas a través de la ionización de las mismas. Son dispositivos de filtración altamente eficientes que mínimamente impiden el flujo de los gases a través del dispositivo y que pueden eliminar fácilmente partículas finas. Hay dos clases generales de precipitadores electrostáticos: el de una sola etapa en el cual la ionización y la recolección se combinan, y el de dos etapas en el que la ionización se logra en una zona de equipo, seguida de la recolección en otra [PER01].

El rango típico de caudal de operación de este tipo de filtro es de 5 - 142 m³/s [NRL06b]. Operan a temperaturas por encima de 400°C y a presiones de hasta 10 atm [NRL06b]. También existen precipitadores de alta presión y alta temperatura que pueden operar hasta 55 atm y 800°C. No obstante la eficiencia de estos equipos no está ampliamente demostrada especialmente para temperaturas entre 600-800°C [PER01].

Comparado con otros sistemas de eliminación de partículas los precipitadores electrostáticos tienen un coste de inversión elevado, además son sensibles a cambios en la presión, temperatura y composición del gas lo que limita su uso en el tratamiento de gas obtenido por gasificación de biomasa [NRL06b]. Se emplean principalmente para reducir la contaminación atmosférica producida por humos y otros desechos industriales gaseosos, especialmente en las plantas que funcionan con combustibles fósiles.

d) Lavadores de partículas

Los recolectores húmedos o lavadores constituyen un tipo de dispositivos en los que un líquido (habitualmente agua) provoca el arrastre y la retención de polvo o nieblas. Estos dispositivos se han utilizado durante más de cien años y existe un gran número de diseños comerciales [PER01].

En los lavadores de partículas, el líquido se dispersa en la corriente de gas en forma de "spray" y las gotitas constituyen el núcleo recolector de las partículas de polvo. Dependiendo del diseño y de las condiciones de operación, los depuradores de partículas se pueden adaptar para la retención de partículas tanto finas como gruesas.

Se puede considerar que este tipo de equipos consta de dos partes: (1) una etapa de contacto, en la que se genera un spray y la corriente cargada de polvo se pone en contacto con él; (2) una etapa de separación por arrastre en la que las gotas de rocío y la partículas de polvo retenidas se separan del gas limpio. En la etapa de contacto, el spray se puede generar por el propio contacto del gas con el líquido, por medio de toberas de pulverización o por un pulverizador mecánico accionado por un motor. La eliminación del líquido arrastrado puede efectuarse mediante separadores de inercia, ciclones o separadores de contacto. Si el diseño es adecuado se eliminan del gas la totalidad de las gotas de líquido producidas en el lavador. Dos de los modelos de lavadores más utilizados son los que se describen a continuación:

- *Lavadores venturi*

El lavador tipo venturi es uno de los más utilizados para la eliminación de partículas. Las principales ventajas de este equipo es su sencillez y su flexibilidad. También es útil como

absorbedor de gases relativamente solubles, pero como el contacto con el flujo es paralelo, no es adecuado para la absorción de gases de baja solubilidad.

En los diseños actuales se utiliza por lo general el flujo vertical descendente de gas a través de la unidad de contacto e incorpora tres secciones: (1) una zona de acceso con la pared húmeda para evitar la acumulación de polvo en la sección de paso húmeda-seca, (2) una garganta o estrechamiento del venturi que permite el ajuste de la caída de presión, y (3) un codo inundado para evitar el desgaste producido por el arrastre de partículas. Por lo general el separador del arrastre es de tipo ciclónico como el que se ve en la figura 1.12. Además distintos diseños de gargantas ajustables, que pueden ser control automático o manual, permiten mantener una caída de presión y eficiencia constantes en condiciones variables de gas.



Figura 1.12. Lavador de partículas tipo venturi.

- *Lavadores de relleno*

Este tipo de lavadores son usados para la absorción de gas y también se pueden emplear para la recolección de polvo, pero están limitados por el posible taponamiento producido por los depósitos de sólidos insolubles. Los rellenos al azar, como, por ejemplo, los anillos Rasching y los rellenos Berl (tipo silla de montar), son los que más pueden verse afectados por el taponamiento. Los rellenos estructurados como rejillas apiladas, son mejores para la recolección de polvo. Cuando se van a retener tanto los gases como las partículas, se aconseja utilizar un lavador tipo venturi o similar, como etapa primaria para la eliminación de las partículas, antes de la unidad de absorción de relleno. Esto es debido a que la eficiencia de recolección de partículas es menor que para un lavador tipo venturi.

1.4.3.2. Eliminación de alquitranes.

Los alquitranes son un amplio rango de anillos aromáticos de alto peso molecular. Estos compuestos se forman en la mayoría de los gasificadores y aparecen en el gas de síntesis en estado gaseoso. No obstante, empiezan a condensar fácilmente a temperaturas entre 350-

400°C. Es por tanto necesario eliminarlos del proceso ya que su condensación puede traer serios problemas de ensuciamiento en equipos posteriores.

a) Sistema OLGA

El sistema OLGA es un proceso de eliminación de alquitranes diseñado por la compañía Dahlman junto con el Energy Centre of Netherlands (ECN). El gas de síntesis, previamente enfriado hasta 400°C, se pone en contacto con un absorbente orgánico que elimina casi por completo los alquitranes contenidos en la corriente gaseosa. Las siglas OLGA son el acrónimo de "Oil-Based Gas-Water". Consta de dos secciones principales, una de absorción y otra de regeneración (Figura 1.13). Primero, en el absorbedor los alquitranes se eliminan por absorción al poner en contacto en contracorriente el gas a tratar con el solvente orgánico. La segunda sección consiste en un stripping en contracorriente con aire para regenerar el absorbente, a fin de minimizar las pérdidas de absorbente líquido, si bien es inevitable que se consuma una parte al mezclarse con las corrientes o al volatilizarse en la regeneración. A la salida del stripping, el aire con los alquitranes gaseosos y parte del absorbente volatilizado salen del sistema OLGA pudiendo ser recirculados al gasificador. El gas de síntesis a la salida del OLGA se encuentra prácticamente libre de alquitranes y a una temperatura de 80°C [BOE05].

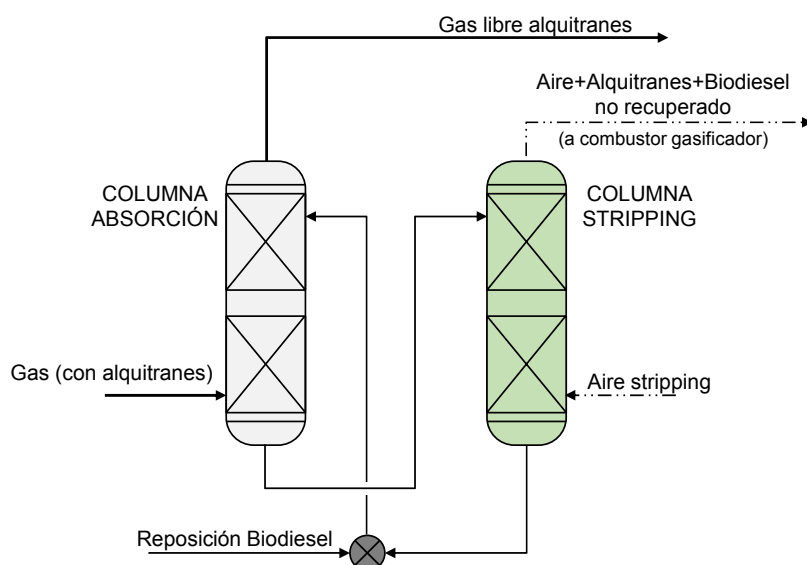


Figura 1.13. Esquema de la configuración del sistema de eliminación de alquitranes OLGA.

La eficacia del sistema Olga para la eliminación de alquitranes ha sido comprobada en múltiples plantas piloto de gasificación de biomasa, entre ellas la planta piloto con gasificador CFB de 0,5 MW situada en Petten o la de 1 MW de la compañía francesa EBN [DAH07]. Los resultados obtenidos en ambos casos demuestran que el sistema es estable, robusto y eficaz. Se consigue eliminar el 99% de los alquitranes presentes en el gas por lo que se evitan los problemas de condensación de los mismos aguas abajo. Además se consigue reducir la concentración de polvo y partículas finas en el gas lo suficiente para que no existan problemas de operación en los equipos situados aguas abajo.

b) Reformado de alquitranes

Otra opción para la eliminación de alquitranes es el reformado catalítico de los mismos. Se trata de una técnica de limpieza del gas en caliente. Las técnicas disponibles para el reformado de alquitranes se pueden clasificar en dos tipos: primario o secundario. El reformado catalítico primario de alquitranes, consiste en la adición del catalizador al propio lecho del gasificador para favorecer el craqueo de los mismos. En este caso el reformado de los alquitranes tiene lugar en el lecho de gasificación y en las mismas condiciones a las que opera el gasificador. En el reformador secundario de alquitranes la limpieza se lleva a cabo en un lecho fijo o fluido situado aguas abajo del gasificador y la técnica puede resumirse de forma general en tres aspectos clave: 1) la temperatura del reactor de reformado puede estar integrada con la temperatura de salida del gasificador; 2) la composición del gas producto puede ser catalíticamente ajustada; 3) se puede adicionar vapor al reactor de reformado para asegurar el reformado completo de los alquitranes. La técnica de reformado secundario es más flexible y permite optimizar mejor la eliminación de los alquitranes con respecto al reformado primario [LIN11].

La técnica de reformado secundario cuenta con la desventaja de que el catalizador pierde actividad con el tiempo y puede llegar a desactivarse completamente al estar expuesto continuamente a compuestos como azufre, cloro o metales alcalinos, que están presentes en el gas de gasificación. Además, al reformar los alquitranes se deposita carbón sobre la superficie del catalizador y se desactiva después de periodos de operación muy cortos [LIN11]. Algunos autores [BAK87] han estudiado la desactivación del catalizador en el reformado de alquitranes, en reactores de lecho fijo y de lecho fluido, siendo la deposición de carbón significativamente inferior en el caso del lecho fluido. Si además se emplea la tecnología de "Fluid Catalytic Cracking" (FCC) la deposición del carbón se reduce significativamente debido a la regeneración continua de la superficie del catalizador.

La tecnología FCC consiste en un reactor de doble lecho fluido. Los alquitranes presentes en el gas son parcialmente oxidados y el metal del catalizador presente en el lecho es reducido. Además se produce la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador. El resultado de esta etapa es un gas libre de alquitranes. El catalizador en su estado reducido y con depósitos de carbón es enviado al segundo lecho fluido. En este reactor se introduce aire consiguiendo regenerar el catalizador que es devuelto al primer lecho y emitir el carbono en forma de CO_2 junto con el N_2 del aire. Existen catalizadores comerciales que pueden ser empleados en esta tecnología como los basados en Níquel, Manganeseo, Cobre o Hierro [LIN11]. Dependiendo de la elección del catalizador y de las condiciones de operación es posible ajustar catalíticamente la composición del gas producto. Por ejemplo, si se emplea un catalizador de Ni, como el seleccionado por [PHI07], que es activo a la reacción de desplazamiento de agua (WGS) es posible ajustar el ratio H_2/CO del gas producto mediante la adición de CO_2 o vapor. Además, estos catalizadores pueden convertir otros compuestos además de los alquitranes como se puede observar en la tabla 1.13 [PHI07]. Otros trabajos que han probado estas tecnologías experimentalmente han llegado a reducir la concentración de alquitranes en un 35% partiendo de concentraciones en el gas de $30 \text{ g/Nm}^3_{\text{gas}}$ [LIN11].

Compuesto	Conversión experimental a CO e H ₂
Metano (CH ₄)	20%
Etano (C ₂ H ₆)	90%
Etileno (C ₂ H ₄)	50%
Alquitranes (C ₁₀₊)	95%
Bencenos (C ₆ H ₆)	70%
Amoniaco (NH ₃)	70%

Tabla 1.13. Conversiones alcanzadas en un reformador de alquitranes con tecnología FCC (Fluid Catalytic Cracking) [PHI07].

La limpieza del gas en caliente para la eliminación de alquitranes, como las tecnologías de reformado, se prefieren a las técnicas de lavado de gases, como OLGA, porque éstas últimas requieren de consumo de agua o solventes y están termodinámicamente penalizadas al estar acompañadas de un enfriamiento del gas. Sin embargo, las tecnologías de lavado de gases son el estado del arte para la eliminación de estos compuestos ya que las tecnologías de reformado aún requieren de desarrollo para alcanzar los mismos rendimientos de eliminación [LIN11].

1.4.3.3 Eliminación de NH₃

El NH₃ es un compuesto altamente corrosivo, por lo que debe ser eliminado de la corriente gaseosa para evitar problemas aguas abajo de la instalación. Los equipos empleados para la eliminación de este contaminante son lavadores húmedos del tipo venturi explicados anteriormente en el apartado de eliminación de partículas. Se suelen emplear soluciones alcalinas que aumentan la eficiencia del proceso hasta el 99%. Las más usuales son NaOH, Na₂CO₃ y Ca(OH)₂ [EPA00]. También se puede usar agua como solvente a costa de reducir ligeramente la cantidad eliminada de NH₃. Mediante este proceso también se eliminan de forma eficaz otros compuestos solubles en agua como ácido clorhídrico (HCl), álcalis y posibles trazas de alquitranes y partículas que pudieran estar aún presentes en el gas. El agua residual obtenida en este proceso debe ser sometida a un tratamiento terciario para la reducción de su contenido en nitrógeno antes de ser vertida a la red de saneamiento.

1.4.3.4 Eliminación de H₂S

Muchos catalizadores se envenenan en presencia de azufre. Los compuestos azufrados como el H₂S se adsorben químicamente sobre la superficie del catalizador ocupando sus centros activos y disminuyendo, por consiguiente, su actividad. En función de los catalizadores empleados en la planta, la corriente gaseosa deberá ser desulfurada en mayor o menor medida. Para la eliminación de estos compuestos existen lechos de adsorción, como los lechos de ZnO, con altas eficiencias de depuración. Sin embargo, cuando las concentraciones de sulfhídrico en el gas son elevadas (>20 ppm) estos lechos se saturan rápidamente por lo que es recomendable emplear otras técnicas de eliminación, como la absorción química o la absorción física que se explican más adelante (ver apartado 1.4.3.7). Estas tecnologías no consiguen eliminar por completo el H₂S presente en el gas por lo que será necesario emplear

un lecho de adsorción en serie cuando el gas de síntesis deba tener concentraciones del orden de ppb.

El lecho de ZnO adsorbe casi por completo el H₂S presente en la corriente gaseosa alcanzándose concentraciones por debajo 0,1 ppm [HIG03] en el gas de salida. La adsorción se produce por reacción química ($\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$) y el rango óptimo de temperatura para que tenga lugar es de 350 - 400°C [NRL06c]. La concentración de H₂S en el gas a la entrada del lecho debe ser de 10 - 20 ppm [NRL06c], no obstante, experimentos realizados demuestran que la eficacia del proceso aumenta para concentraciones mayores [TUV05, BKG07]. Tras cierto tiempo de operación el adsorbente usado debe ser sustituido por uno nuevo. La regeneración no se lleva a cabo debido a que es un proceso fuertemente exotérmico en el que se alcanzan altas temperaturas que provocan la sinterización del adsorbente.

Si la corriente gaseosa presenta cantidades apreciables de compuestos orgánicos de azufre (COS, mercaptanos) para poder eliminarlos mediante los lechos de ZnO es necesario convertirlos previamente en H₂S. Este proceso, que recibe el nombre de hidrodesulfuración (HDS), tiene lugar por lo general sobre catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMox) o níquel-molibdeno (NiMox) y soporte de alúmina (Al₂O₃) [TUV05] a temperaturas en el intervalo de 40 - 230°C y en un amplio rango de presiones [NRL06b].

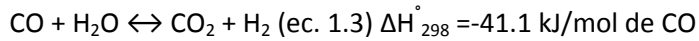
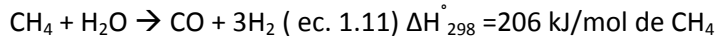
En la planta piloto de Güssing, Vienna University of Technology TUV [TUV05] y Biomasse-Kraftwerk Güssing (BKG) [BKG07] han probado lechos de ZnO en sus propuestas para la limpieza del gas procedente del gasificador. TUV midió valores nulos de concentración de H₂S tras el paso del gas por el lecho incluso para concentraciones de hasta 150 ppm en el gas de entrada [TUV05], mientras que en los experimentos llevado a cabo por BKG, para concentraciones de 100 - 200 ppm de H₂S a la entrada, se registraron valores de 0,5 - 1 ppm a la salida del lecho [BKG07].

1.4.3.5 Reformado de hidrocarburos ligeros

El metano es el principal hidrocarburo que se produce tanto en la gasificación de biomasa como durante la reacción de síntesis de alcoholes superiores. Como se podrá ver en detalle cuando se describa la configuración de una planta de producción de etanol por la ruta termoquímica, es conveniente convertirlo a CO e H₂ mediante reformado para (i): evitar que se acumule en el proceso y (ii) aumentar la eficiencia de conversión de biomasa a alcoholes. A continuación, se describen las principales tecnologías que pueden ser empleadas en dicha conversión.

a) Reformado de metano con vapor (*steam methane reforming, SMR*)

La forma más habitual de eliminar el metano es mediante un reformado catalítico con vapor que convierte el CH₄ en CO e H₂. Es una tecnología muy desarrollada que se encuentra disponible en un amplio rango de escalas. El vapor y la corriente a reformar se mezclan e introducen en una serie de tubos en cuyo interior se sitúa el catalizador. Aquí tiene lugar la reacción de reformado de metano (ec. 1.11) y de otros hidrocarburos más ligeros como el etileno así como la reacción de desplazamiento de agua (ec. 1.3).



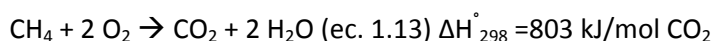
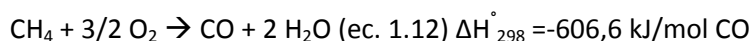
El calor necesario para la reacción de reformado, fuertemente endotérmica, es proporcionado por el propio vapor adicionado y por la combustión en el exterior de los tubos de un gas combustible que puede ser gas natural o el propio gas de síntesis. La relación vapor/carbono típica varía de 3 a 5 [KAT93]. La presión de operación del proceso es de 10-35 atm y la temperatura en el interior de los tubos de 800-950°C [KAT93].

El catalizador más extendido comercialmente para el reformado de metano con vapor es el basado en Ni debido a su elevada actividad, estabilidad y a su precio, pero presenta como inconveniente que se envenena fácilmente en presencia de H₂S. Sin embargo, existe una tecnología de reformado desarrollada por Haldor Topsoe, denominada SPARG (Sulfur PAssivated ReforminG), que tolera cierta cantidad de H₂S en la alimentación. Se trata de un reformador tubular que opera a bajos ratio vapor/carbono (<1), a elevadas temperaturas (900 - 950°C), a presiones moderadas (10-30 atm) y con la adición de CO₂ para alcanzar bajos ratios H₂/CO en el gas [UDE92], así como una cantidad limitada de H₂S en la alimentación de (5 - 30 ppm) para controlar el riesgo de formación de carbono sobre el catalizador [UDE92, ROS84]. Esto último quiere decir que el azufre alimentado actúa a modo controlador de desactivación porque bloquea los centros activos de mayor tamaño donde se deposita el carbono o coque preferentemente, dejando los suficientes centros libres para que tenga lugar el reformado de los hidrocarburos.

En este equipo también se produce la hidrogenación de las olefinas ligeras generadas tanto en el proceso de gasificación de biomasa como en la síntesis de alcoholes. Al igual que el metano se acumularían en el proceso por lo que es necesario eliminarlas hidrogenándolas. Esta reacción se da lugar gracias a que se adiciona dentro de los tubos un catalizador de hidrogenación tolerante al azufre [BAR05].

b) Reformado autotérmico (autothermal reforming, ATR)

El reformado autotérmico es una tecnología de reformado de hidrocarburos que combina un proceso de combustión y un proceso catalítico en un reactor adiabático. Las principales reacciones que tienen lugar en un reactor ATR son la reacción de oxidación parcial (ec.1.12), junto con las reacciones de reformado (ec. 1.11) y desplazamiento de agua (ec. 1.3), indicadas anteriormente en el reformado con vapor. También se produce la combustión total para proporcionar el calor requerido en el reformado (ec. 1.13).



En el reactor de reformado se pueden diferenciar tres zonas [AAS04]. La zona de combustión con una difusión turbulenta de la llama, donde hidrocarburos y oxígeno se mezclan gradualmente y se queman. Las reacciones de combustión son exotérmicas y muy rápidas. El oxígeno alimentado está por debajo del estequiométrico, siendo el ratio oxígeno/carbono 0,55 - 0,6, de forma que dicho reactivo se consume totalmente. La segunda

zona es la zona térmica, donde tienen lugar reacciones homogéneas en fase gas de reformado (ec. 1.11) y desplazamiento de agua (ec. 1.3) (mediante la adición de CO_2 o de vapor se puede controlar la relación de H_2/CO en el gas producto). La última zona es la zona catalítica donde tiene lugar la conversión final de hidrocarburos mediante reacciones heterogéneas sobre el catalizador. En la figura 1.14 se observan los elementos que forman parte del reactor de ATR.

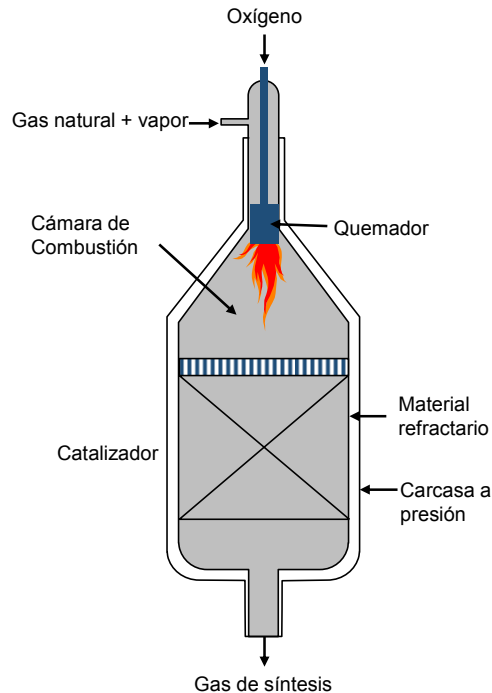


Figura 1.14. Reactor de reformado autotérmico [AAS04].

Debido a que la reacción de reformado es endotérmica existe en el lecho catalítico un gradiente de temperatura desde $1200 - 1300^\circ\text{C}$ al comienzo el lecho hasta 1000°C al final del mismo. La reacción se lleva a cabo en condiciones adiabáticas con una pérdida mínima de calor a través de las paredes del reactor debido al material refractario que lo aísla. El ratio H_2/CO generado por el ATR es pobre en hidrógeno. El rango de presiones en el que suele operar esta tecnología es de 30-40 bar pero puede llegar hasta los 100 bar de presión [AAS04].

Cuando el catalizador tiene actividad suficiente el gas se encuentra en equilibrio total, pero la distribución del gas en el lecho, así como su temperatura y la homogeneidad de su composición afectan a la composición media del gas producto. Los catalizadores más utilizados en los reformadores autotérmicos son los de base níquel. Sin embargo, el catalizador está sometido a altas temperaturas y el metal Ni está sujeto a un alto grado de sinterización dando lugar a una actividad intrínseca reducida. Para mejorar la estabilidad térmica se utiliza tanto alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como una mezcla de alúmina y magnesio (MgAl_2O_4). Estos catalizadores de reformado autotérmico no toleran el azufre por lo que debe eliminarse por completo el H_2S presente en el gas.

Las principales ventajas de esta tecnología con respecto al reformado con vapor es que los equipos son más compactos. Además, al no existir tubos que alberguen el catalizador, la temperatura no está limitada por el material de los mismos a valores inferiores a 950°C , sino

que se pueden alcanzar valores por encima de 1000°C. Esto hace que la conversión de hidrocarburos sea mayor incluso a bajos ratio vapor/carbono. Otra ventaja para su aplicación en la síntesis de alcoholes, es que pueden operar a elevadas presiones lo que permite reformar gases que procedan de la síntesis alcoholes sin necesidad de descomprimir. La principal desventaja es que requiere oxígeno puro y éste es una fuente costosa de generar [AAS04].

c) Reformado por oxidación parcial (partial oxidation ,POX)

La tecnología de reformado mediante oxidación parcial se basa en reacciones homogéneas en fase gas en ausencia de catalizador. El oxígeno y el gas a reformar se alimentan y se mezclan en el reactor adiabático, donde se alcanzan temperaturas de hasta 1300-1400°C y tienen lugar reacciones de combustión y de reformado [AAS04].

Esta tecnología de reformado es más simple y compacta que la tecnología de reformado con vapor y la de reformado autotérmico. Al no trabajar con ningún catalizador, su operación y mantenimiento se simplifica, y el azufre no presenta ningún problema de desactivación por lo que no es necesario eliminarlo. Además esta tecnología puede trabajar a elevadas presiones (70 - 100 bar) pudiendo tratar el gas generado en la síntesis de alcoholes sin necesidad de descomprimir. Su principal desventaja es que requiere de elevadas temperaturas (1400°C) para convertir los hidrocarburos presentes en el gas con adición de ratios vapor/carbono bajos (0 - 0,15) lo que implica un consumo significativo de oxígeno y un ajuste posterior del ratio H₂/CO en otro equipo diferente para adaptarlo a los requerimientos de la síntesis de alcoholes [REY13].

d) Reformado de alquitranes (Tar Reforming, TR)

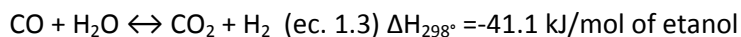
Esta tecnología de reformado ya ha sido descrita en el apartado 1.4.3.2 en el que se describían tecnologías para la eliminación de alquitranes. Sin embargo, además de eliminar estos hidrocarburos aromáticos, también puede reformar hidrocarburos ligeros como metano, etano o etileno (ver tabla 1.13). Por otra parte, se ha demostrado que el catalizador empleado en este reformador es activo para la reacción de ajuste de CO, por lo que también puede cumplir la función de ajuste del ratio H₂/CO mediante el reformado parcial del CO presente en la alimentación.

1.4.3.6 Ajuste de la relación H₂/CO

Los catalizadores de síntesis de etanol requieren una determinada relación H₂/CO en el gas de síntesis para maximizar la producción alcoholes y evitar reacciones secundarias (ver apartado 1.4.1.1). El valor requerido para este ratio dependerá del tipo de catalizador empleado. A continuación se describen diferentes tecnologías que permiten ajustar el valor de la relación H₂/CO.

a) Reactor para reacción de desplazamiento de agua (Water gas shift, WGS)

La relación H₂/CO puede aumentarse mediante la reacción catalítica de desplazamiento de agua (ec. 1.3).



La reacción es fuertemente exotérmica por lo que el equilibrio se ve favorecido a bajas temperaturas. Además, en este caso el equilibrio es independiente de la presión al tener el mismo número de moles de reactivos que de productos.

Los catalizadores en la WGS se clasifican en función del comportamiento ante el H₂S y de la temperatura de operación. Los denominados catalizadores de WGS sucia toleran cantidades apreciables de H₂S en la alimentación, mientras que los de WGS limpia se desactivan en presencia de dicho compuesto. Atendiendo a la temperatura de operación, los catalizadores de WGS limpia se clasifican en catalizadores de alta temperatura (HTS) y catalizadores de baja temperatura (LTS). Los catalizadores de HTS tienen mayor velocidad de reacción pero menor conversión que los catalizadores de LTS [KAT93]. En la tabla 1.14 aparece la composición de dichos catalizadores y la temperatura típica de operación.

	WGS limpia		WGS sucia
	HTS	LTS	
Catalizador	Fe-Cr-Cu	CU-Zn	Co-Mo
Temperatura (°C)	280-540	175-280	270-480
Presión (bar)	Hasta 45	Hasta 45	Hasta 70

Tabla 1.14. Características de los catalizadores para WGS [WEI06].

El diseño del reactor de WGS es muy simple ya que operan a temperaturas moderadas y no necesitan aporte de calor. El reactor consiste, por lo general, en múltiples lechos fijos adiabáticos con refrigeración intermedia. Para que se produzca la reacción es necesario añadir al reactor una corriente de vapor a menos que dicho compuesto esté presente en la propia corriente gaseosa alimentada. El uso de la WGS está ampliamente extendido en plantas de obtención de H₂ para maximizar su producción.

Si la relación H₂/CO desea disminuirse, es posible desplazar la reacción de WGS en sentido inverso aportando CO₂ al reactor.

b) Adsorción mediante salto de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA)

La relación H₂/CO se puede ajustar mediante una unidad PSA. Se trata de un proceso de adsorción muy extendido en plantas de producción de H₂ para purificar corrientes gaseosas que permite recuperar el 80 - 92% del H₂ presente en el gas [KOH97] obteniendo una corriente producto con una pureza en H₂ que puede alcanzar el 99 - 99,999% [HIG03].

El proceso de adsorción tiene lugar a temperatura ambiente y en un rango de presiones de 15 - 30 atm [HIG03]. En estas condiciones los compuestos polares y de alta densidad se adsorben sobre los tamices moleculares mientras que el H₂ permanece en la corriente gaseosa. En la tabla 1.15 se indica cualitativamente la medida en que los compuestos típicos de la corriente gaseosa son adsorbidos.

No adsorbidos	Ligeros	Intermedios	Pesados
H ₂	O ₂	CO	C ₃ H ₆
He	N ₂	CH ₄	C ₄ H ₁₀
	Ar	C ₂ H ₆	C ₅₊
		CO ₂	H ₂ S
		C ₃ H ₈	NH ₃
			H ₂ O

Tabla 1.15. Medida de la adsorción de las impurezas típicas [HIG03].

Las unidades PSA operan en ciclos isotermos adsorbiendo a elevadas presiones y desorbiendo a bajas presiones en una relación típica de presiones de 4:1 [KOH97]. Por lo tanto, se requieren al menos dos lechos de adsorción para mantener la operación en continuo. La regeneración se lleva a cabo haciendo pasar parte del H₂ obtenido en sentido opuesto al flujo de corriente del proceso. Los compuestos adsorbidos son arrastrados del lecho de adsorción y pasan a formar parte de la corriente de hidrógeno. Esta corriente será descargada a la atmósfera o enviada a tratamiento en función de su composición y del tipo de proceso de que se trate. La cantidad de compuestos a adsorber influyen significativamente en la cantidad de adsorbente requerida.

Las unidades PSA han sido empleadas en plantas de síntesis de alcoholes a partir de aldehídos para reducir la relación H₂/CO del gas de salida del SMR hasta el valor requerido por el reactor de producción de aldehídos [KOH97].

c) Membranas

Una alternativa a las unidades PSA para reducir la relación H₂/CO son las membranas. La separación mediante este proceso se basa en la diferente difusión de los compuestos presentes en la corriente gaseosa a través de la membrana que depende del material y espesor de la misma, del gradiente de presión a ambos lados de la membrana y del tamaño de la molécula. El H₂, debido al reducido tamaño de su molécula, tiene una gran difusión a través de la membrana lo que permite separarlo eficazmente del resto de compuestos (N₂, CO, CO₂, CH₄ y C₁₊) presentes en la corriente gaseosa obteniendo una corriente (permeado) con una pureza del 70 - 90% en H₂ [HIG03].

En la tabla 1.16 se indica de manera cualitativa la permeabilidad relativa de los compuestos típicos presentes en la corriente de gas de síntesis.

Rápida	Intermedia	Lenta
H ₂	CO ₂	CO
He		CH ₄
H ₂ S		N ₂

Tabla 1.16. Permeabilidad relativa de los compuestos típicos de la corriente de gas de síntesis [KOH97]

Las membranas pueden ser cerámicas, metálicas o poliméricas en función del material empleado. Las membranas poliméricas son las más empleadas en los procesos de separación de gases. Soportan gradientes de presión de hasta 130 atm y temperaturas de hasta 100°C

[KOH97]. Para mayores temperaturas de operación se emplean las membranas metálicas que pueden operar por encima de 300°C a costa de un mayor coste de inversión [BAK04].

El diseño de membranas típico consiste en una serie de tubos huecos de fibra dispuestos en el interior de una carcasa. La corriente gaseosa se introduce en el lado de la carcasa y a través de las paredes de los tubos pasan las moléculas de los compuestos con mayor difusión a través de la membrana quedando retenidas en el interior de los tubos. En la figura 1.15 se representa un esquema del equipo. Las variables de diseño del sistema son el gradiente de presión en la membrana y el área superficial. La pureza del H₂ en el permeado varía inversamente con ambos parámetros y el caudal de H₂ que atraviesa la membrana proporcionalmente con el gradiente de presión [KOH97]. La concentración de H₂ en el gas alimentado a la membrana es otro parámetro que influye significativamente en la pureza de H₂ en el permeado.

Al igual que las unidades PSA las membranas han sido empleadas en plantas de producción de alcoholes a partir de aldehídos para reducir la relación H₂/CO antes del reactor de síntesis de aldehídos [BAK04] [KOH97].

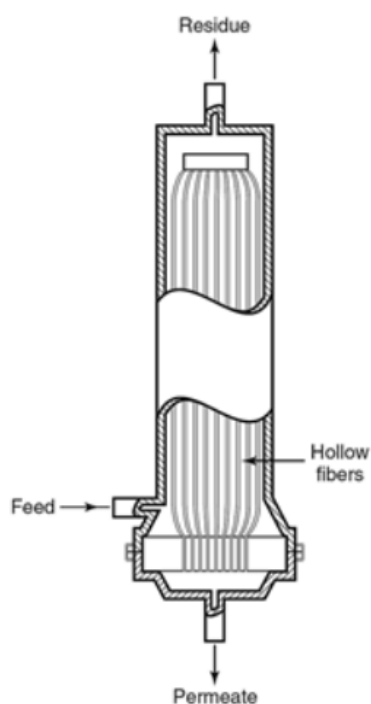


Figura 1.15. Esquema del diseño típico de membranas [KOH97].

1.4.3.7 Eliminación de CO₂

El CO₂ es un subproducto de la síntesis de alcoholes que, al igual que el metano, es recirculado dentro del propio proceso y si no se elimina llegaría a acumularse. Además, en función del tipo de catalizador de síntesis, a partir de cierta concentración afecta a la actividad del catalizador [PHI07]. Existe una gran variedad de procesos disponibles para separar el CO₂ presente en una corriente gaseosa que pueden agruparse en: (1) tecnologías de absorción, tanto química como física, (2) tecnologías de adsorción, como los tamices moleculares, los

lechos de carbón activo o la PSA, y (3) membranas. Algunas de estas tecnologías también pueden emplearse en la eliminación de H_2S , tal y como se indica al describirlas de forma más detallada.

a) Tecnologías de absorción

En los procesos de absorción el gas se pone en contacto en contracorriente con un líquido en el interior de una columna, eliminando selectivamente el CO_2 del gas. A continuación, el solvente es regenerado, desorbiendo el CO_2 ya sea disminuyendo la presión a través de uno o varios depósitos flash y/o mediante aporte de calor en strippers. Finalmente el solvente regenerado es recirculado a la torre de absorción.

La absorción puede ser química o física en función del solvente usado. La presión parcial del contaminante en la corriente a tratar condiciona la elección del solvente. En la figura 1.16 se indica cualitativamente el solvente más adecuado para cada caso. Si la presión parcial es baja la capacidad de absorción del solvente químico es mucho mayor que la del solvente físico y por lo tanto es preferible la absorción química. La capacidad de absorción del solvente físico varía linealmente con la presión parcial siendo adecuado su uso cuando la presión parcial del contaminante en el gas es elevada.

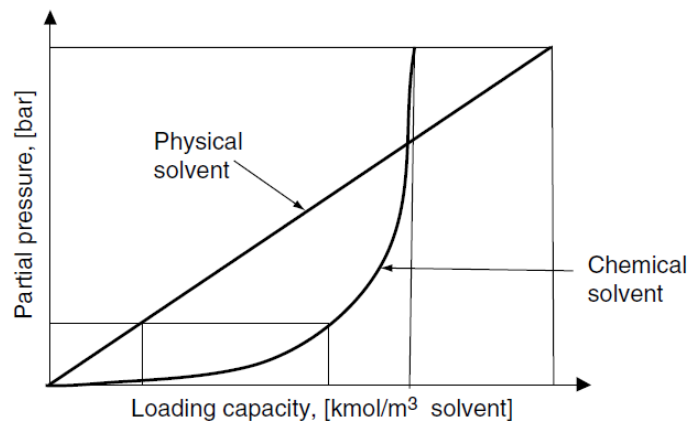


Figura 1.16 Equilibrio de absorción [HIG03].

- *Absorción química*

En la absorción química el CO_2 es eliminado de la corriente de gas por reacción con el absorbente empleado. Se emplean cuando la presión parcial del contaminante en el gas es menor de 7 atm [LUR07, ROB07]. La cantidad de solvente necesario depende fuertemente de la concentración de contaminante en el gas pero es prácticamente independiente de la presión [LUR07]. El proceso está formado básicamente por una columna de platos o de relleno donde tiene lugar la absorción, un stripper para regeneración del solvente por adición de calor (reboiler - stripper) e intercambiadores que aprovechan el calor de la corriente de solvente regenerado para precalentar la entrada al stripper. Adicionalmente se puede añadir uno o varios depósitos flash que reducen la presión de la corriente de solvente contaminado para facilitar su regeneración. A continuación, se describen dos de los solventes más utilizados en la absorción de CO_2 : aminas y carbonato potásico.

- *Absorción química con aminas*

El absorbente es una solución acuosa de aminas de manera que el CO₂ absorbido reacciona con la amina, dando lugar a carbamatos. El CO₂ en menor medida también se disuelve físicamente en el agua como bicarbonato [LUR07]. El proceso tiene lugar a temperaturas de aproximadamente 40°C y presiones moderadas en el rango de 5 - 25 atm [NRL06b]. La regeneración del solvente se produce a unos 120°C [ROB07]. Con las aminas también se elimina del gas parte del H₂S presente ya que es un gas ácido como el CO₂. Existe una gran variedad de aminas que se clasifican en aminas primarias, secundarias y terciarias.

- Aminas primarias: la más extendida comercialmente es la MEA (monoetanolamina). Se emplea preferentemente para purificar corrientes que tienen pequeñas concentraciones de gases ácidos. Requiere gran cantidad de vapor para la regeneración debido al elevado calor de la reacción [LUR07].
- Aminas secundarias como la DEA (dietanolamina). Su uso está aconsejado para gases con una relación H₂S/CO₂ elevada [NRL06b].
- Aminas terciarias como la MDEA (metildietanolamina). Se usa cuando la relación H₂S/CO₂ es pequeña [LUR07]. La absorción de CO₂ mediante esta tipo de aminas es lenta debido a que se forman carbamatos y por lo tanto el CO₂ sólo puede ser eliminado mediante la reacción de formación de bicarbonato [LUR07].

No es un proceso económico si la presión parcial de los gases ácidos en la corriente es elevada debido a los costes de operación asociados a las necesidades de vapor para regenerar el solvente. La corrosión del equipo es un aspecto importante a tener en cuenta. Para evitar este fenómeno se usan aceros inoxidable o se añaden anticorrosivos al absorbente. Otro problema que plantea el proceso es la pérdida de solvente por evaporación y la formación de sales en presencia de dióxido de carbono cuando se emplea MEA o DEA [LUR07].

- *Absorción química con carbonato potásico*

Los procesos con carbonato potásico han sido aplicados eficazmente en la eliminación de CO₂ desde 1.960 [LUR07]. Se usa una solución caliente de carbonato potásico en agua al 20 - 40 %p/p [LUR07]. El absorbente se introduce cerca del punto de ebullición de la solución debido a que la absorción de CO₂ se produce eficazmente incluso a elevada temperatura y de esta forma el calor necesario en la etapa de regeneración se reduce [LUR07]. Mediante este proceso y una configuración como la mostrada en la figura 1.17 se puede disminuir la concentración molar de CO₂ en la corriente gaseosa hasta el 0,5% [LUR07]. Su principal aplicación es la eliminación del CO₂ presente en el gas de salida del reformado con vapor de gas natural ya que en estas circunstancias la corriente gaseosa presenta un rango de presiones parciales de CO₂ entre 4 y 7 bar que optimizan el equilibrio de la solución de carbonato potásico [LUR07].

Los costes de inversión del proceso son menores que en el caso de absorción con aminas debido a que el número de intercambiadores de calor se reduce notablemente.

El proceso de absorción con solución alcalina presenta varias alternativas patentadas que se diferencian principalmente en el uso de anticorrosivos o de sustancias que aumentan la transferencia de masa. La alternativa más conocida es el proceso Benfield que usa soluciones de carbonato potásico al 25-30% e incluye vanadato como aditivo [LUR07].

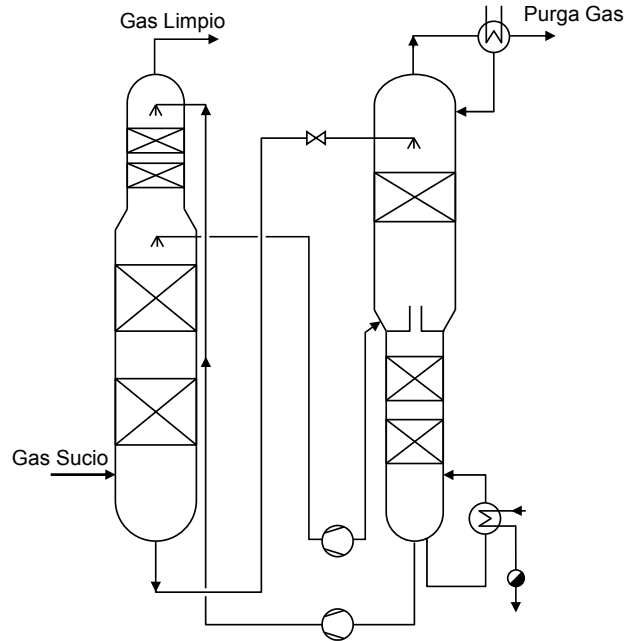


Figura 1.17. Esquema del proceso de absorción con carbonato potásico caliente [LUR07].

- *Absorción física*

La absorción física emplea un absorbente orgánico que elimina los gases ácidos de la corriente a tratar sin que se produzca reacción química entre ellos. Este proceso se emplea cuando la presión parcial del contaminante en la corriente gaseosa es elevada, mayor de 7 atm [LUR07, ROB07]. La fuerza impulsora del proceso es la elevada solubilidad de los gases ácidos en los solventes orgánicos. Por lo general se opera a baja temperatura y elevada presión para favorecer la solubilidad de los compuestos en el absorbente, por lo que serían procesos de absorción ideales para la planta de síntesis de alcoholes superiores ya que los catalizadores de síntesis suelen operar a muy alta presión.

El sistema de absorción física consiste en una torre de absorción, un stripper, una serie de separadores flash e intercambiadores. En la figura 1.18 se observa un esquema típico del proceso de absorción física.

- Selexol

El Selexol es un proceso de absorción física patentado por Universal Oil Products (UOP). Opera en un rango de temperatura de 0 – 40 °C empleando dimetil polietilenglicol (DMPEG) como absorbente [HIG03]. Las presiones típicas de operación son 30 - 70 atm [LAR06]. La relación de coeficientes de absorción para H₂S, COS y CO₂ son 1:4:9 en orden decreciente de solubilidad [HIG03]. Esto significa que conseguir una concentración de 1 ppm

de CO₂ requiere una recirculación de solvente nueve veces mayor que la necesaria para reducir la concentración de H₂S hasta 1 ppm. Debido a la temperatura de operación del proceso las necesidades de refrigeración se reducen considerablemente y con ello los costes de operación.

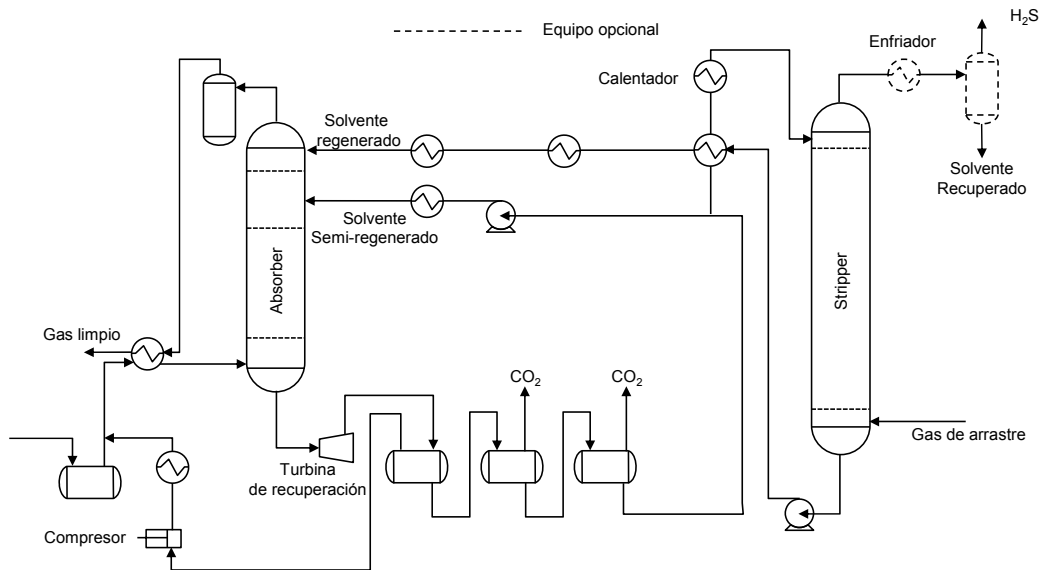


Figura 1.18. Diagrama típico del sistema de absorción física de CO₂ [NRL06b].

- Rectisol

El Rectisol es un proceso de absorción física que emplea metanol como absorbente. El rango típico de temperatura de operación es de -30 a -60°C [HIG03]. El coeficiente de absorción del metanol a esa temperatura es muy elevado con lo cual se consigue reducir la concentración de H₂S, COS y CO₂ hasta niveles difíciles de alcanzar por otros procesos de absorción. La gran desventaja del Rectisol son los costes de operación asociados a las necesidades de refrigeración del proceso.

b) Tecnologías de adsorción

Un segundo grupo de procesos de eliminación de CO₂ de la corriente gaseosa está basado en su adsorción sobre un lecho fijo. La cantidad eliminada depende de las características del compuesto y del adsorbente pero también de la presión y temperatura de operación. La adsorción, por lo general se ve favorecida por las altas presiones y bajas temperaturas [HIG03]. Tras un tiempo de operación el adsorbente debe ser regenerado reduciendo la presión y aumentando la temperatura. El ciclo de adsorción - desorción típico opera entre los puntos 3 - 4 de la figura 1.19 en la que se muestra el efecto de la presión y la temperatura en el proceso.

- Tamices moleculares

Los tamices moleculares adsorben eficazmente los compuestos polares como el agua, CO₂, H₂S, SO₂, COS y mercaptanos separándolos del resto de componentes no polares como el H₂ presentes en la corriente gaseosa [KOH97]. La cantidad de impurezas no debe ser muy elevada para evitar un volumen excesivo de adsorbente, por ello se emplea preferentemente

para eliminar las trazas de los contaminantes que permanecen en la corriente gaseosa tras las etapas de limpieza y acondicionamiento del gas [LUR07].

Una aplicación típica de los tamices moleculares es la eliminación de agua y CO₂ aguas arriba de equipos criogénicos como unidades de separación de aire ya que en estas condiciones dichos compuestos condensan ocasionando problemas en equipos y tuberías.

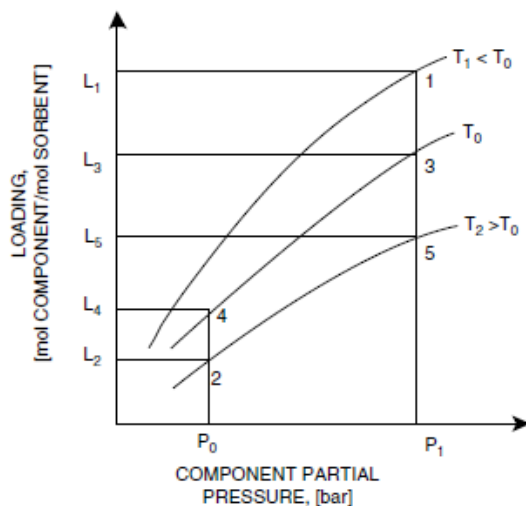


Figura 1.19. Adsorción a diferentes temperaturas y presiones [HIG03].

- *PSA*

El proceso de adsorción mediante unidades PSA ya ha sido descrito en el apartado 1.4.3.6, cuando se describieron las tecnologías de ajuste de H₂/CO. El principal inconveniente para emplearlo en la eliminación de CO₂, dentro del proceso de síntesis de alcoholes, es que el reactivo CO también es adsorbido.

- *Lechos de carbón activo*

Los lechos de carbón activo adsorben físicamente el CO₂ eliminándolo de la corriente gaseosa. Es una tecnología patentada por IACX denominada “esponja de CO₂”. El proceso opera a presiones de 3,5 - 12 atm y es capaz de tratar un caudal de gas de 66 - 1640 m³/s con una concentración de CO₂ del 3 - 40% a la entrada reduciendo el contenido por debajo del 2% a la salida [SPO09].

La eficacia de este proceso ha sido demostrada en la purificación del gas natural a pequeña escala.

- c) *Tecnologías con membranas*

El uso de membranas para eliminación de CO₂ está muy extendido en el proceso de purificación del gas natural y de obtención de H₂. El gran inconveniente de este proceso para su aplicación en la eliminación de CO₂ radica en que dicho compuesto posee una permeabilidad intermedia entre el H₂ y CO, necesarios en la alimentación al reactor de síntesis.

1. INTRODUCCIÓN

Como orientación en la selección del proceso de eliminación de CO₂ y H₂S que mejor se ajusta a los parámetros y características del proceso se puede emplear la figura 1.20 y/o la tabla 1.17 en la que se indica el proceso más adecuado en función de la presión parcial de CO₂ y su concentración en la corriente gaseosa, o del cociente de presiones parciales H₂S/COS y el contenido en H₂S en el gas producto, y la escala de la planta.

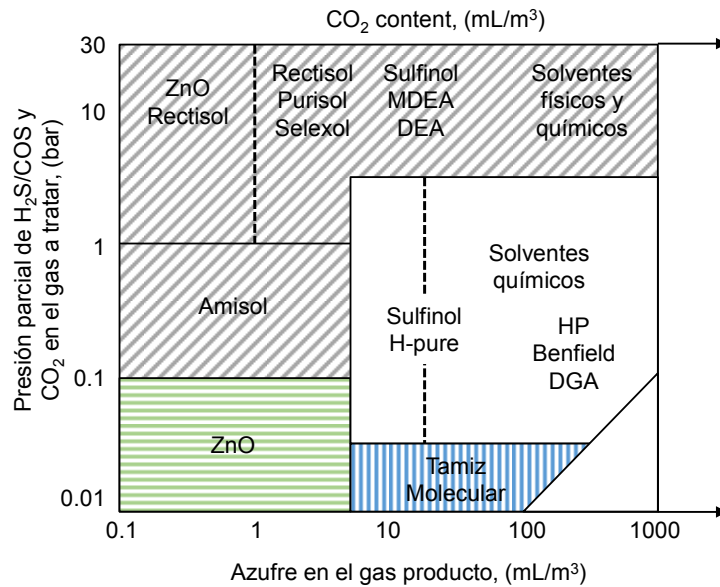


Figura 1.20. Selección del proceso de eliminación de CO₂ [HIG03].

Tipo de proceso	Gas ácido		Tamaño de planta	Presión parcial	Capacidad de desulfuración
	H ₂ S	CO ₂			
Absorción en solución alcalina	A	A	H	L	H
Absorción física	A	A	H	H	H
Absorción/Oxidación	A	-	H	L	L
Membranas	A	A	L	H	L
Adsorción	A	A	L	L	L
Metanación	-	A	L	L	-

Notas: A = Aplicable, H=Alto, L=bajo; La diferencia entre alto y bajo es aproximadamente 20 millones Nm³/día para el tamaño de planta, 7 atm para la presión parcial y 10 T/día para la capacidad de desulfuración.

Tabla 1.17. Guía para la selección del proceso de eliminación de CO₂ [KOH97].

2. OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis es estudiar la viabilidad técnica, económica y ambiental de diferentes alternativas de proceso para la producción catalítica de bioetanol a partir de gas de síntesis generado mediante gasificación de biomasa. Este análisis se realiza para dos escenarios: uno donde no existe importación de energía no renovable al proceso y la única materia prima es biomasa, y otro en el que se permite un aporte externo de energía de origen fósil. En este último escenario la importación de energía fósil está restringida con el fin de cumplir el límite de emisiones de gases de efecto invernadero impuesto por la Directiva Europea sobre Energías Renovables 2009/28/CE [DIR 09] para poder calificar el etanol producido como biocombustible.

Para conseguir el principal objetivo de la tesis se plantean los siguientes objetivos parciales:

- 1) Diseñar conceptualmente varias alternativas de proceso en base a las combinaciones más adecuadas de diferentes catalizadores para la síntesis de etanol, tecnologías de gasificación de biomasa lignocelulósica y de limpieza y acondicionamiento de gas de síntesis.
- 2) Modelar cada una de las diferentes alternativas de proceso propuesto y simularlas de manera rigurosa con un simulador de procesos químicos (Aspen Plus)
- 3) Estimar los costes de inversión y operación de las diferentes alternativas con el fin de calcular un precio mínimo de venta de etanol mediante un análisis de flujos de caja, e identificar así las alternativas más prometedoras económicamente.
- 4) Evaluar la sostenibilidad del proceso estimando, mediante el desarrollo de una herramienta de cálculo, las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al proceso de producción de etanol termoquímico, desde la etapa de cultivo de la biomasa hasta al punto de abastecimiento del etanol como combustible.
- 5) Estimar el efecto de la importación de energía fósil en forma de gas natural y electricidad sobre la sostenibilidad y la rentabilidad del proceso en comparación con el escenario de autosuficiencia energética con biomasa.
- 6) Estimar el efecto de la venta de derechos de emisiones de CO₂ sobre la rentabilidad del proceso para el escenario de autosuficiencia energética como alternativa a la importación de energía fósil.

3. METODOLOGÍA

En este apartado se plantean diferentes configuraciones de procesos termoquímicos para la producción de etanol a partir de la gasificación de biomasa en base a diferentes tecnologías de gasificación, reformado y tipos de catalizadores de síntesis de alcoholes. Además, se indica como se ha llevado a cabo el modelado de las diferentes unidades de proceso, con el programa de simulación Aspen Plus, con el objeto de obtener los balances de materia y energía de cada configuración. También se explica cómo se han evaluado económicamente las diferentes configuraciones para determinar el coste de producción de etanol. Finalmente, se detalla el análisis de ciclo de vida que se aplicará a las configuraciones más prometedoras económicamente, con el fin de determinar las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al etanol producido, y por tanto, confirmar su sostenibilidad ambiental en comparación con combustibles de automoción de origen fósil. Este análisis de ciclo de vida también será de utilidad para evaluar la opción de mejorar la economía del proceso, importando combustibles fósiles y electricidad, sin violar la reducción de emisiones impuestas por la regulación, y así poder considerar el etanol producido como biocombustible.

3.1 Selección y discusión de tecnologías

En la producción de etanol por la vía termoquímica, la selección del catalizador empleado en el reactor de síntesis de etanol, determina la limpieza y acondicionamiento del gas generado mediante gasificación, para adaptarlo a los requisitos del mismo (relación H_2/CO , concentración CO_2 , presencia de H_2S u otros contaminantes, presión y temperatura de la síntesis). Por este motivo, el primer punto a abordar es la selección del catalizador de síntesis de alcoholes antes de discutir las tecnologías de gasificación, limpieza y acondicionamiento más apropiadas.

3.1.1 Selección del catalizador

Bajo el criterio de maximizar la producción a etanol, definida como moles de carbono transformados a etanol respecto a los alimentados al reactor, se han seleccionado tres catalizadores de síntesis de alcoholes de entre todos los presentados en el apartado 1.4.1.2. Un catalizador basado en metales nobles, tipo Rh-Mn/SiO₂ desarrollado por PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) para dos condiciones de operación diferentes (PNNL1 y PNNL2) [HU07a], y dos catalizadores de $KCoS_2Mo$ patentados, uno desarrollado por Dow Chemical [STE89] y otro desarrollado por Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías (ABNT) [PRI11]. El catalizador de Dow Chemical elegido es considerado en literatura como una referencia de entre los existentes de sulfuro de molibdeno para la síntesis de alcoholes. El catalizador desarrollado recientemente por ABNT supera el estado del arte representado por el catalizador de Dow Chemical.

En la tabla 3.1 se muestran las condiciones de operación típicas, conversión y selectividades a productos de estos catalizadores. Dentro de cada tipo de catalizador, se puede alcanzar elevada selectividad a alcoholes reduciendo la conversión de CO, lo cual no implica necesariamente menores producciones de etanol. La selectividad a alcoholes total es muy similar entre los catalizadores de sulfuro de molibdeno, aunque la productividad y selectividad de etanol es claramente superior para el catalizador de ABNT. La selectividad a etanol del catalizador de rodio es claramente superior a la de los catalizadores de sulfuro de molibdeno,

debido a la alta selectividad de los catalizadores de síntesis de etanol basados en metales nobles (apartado 1.4.1.2). Las condiciones de operación del catalizador de rodio se han seleccionado para conseguir una alta selectividad a etanol a costa de menor productividad (PNNL1) o viceversa (PNNL2) (ver tabla 3.1). Una diferencia importante entre estos dos tipos de catalizadores son las selectividades a subproductos: en el caso del catalizador rodio (Rh-Mn/SiO₂) se producen principalmente hidrocarburos mientras que con el catalizador de sulfuro de molibdeno (KCoS₂Mo) el compuesto mayoritario es el dióxido de carbono. Además, en el caso de sulfuro de molibdeno es necesario que la corriente de gas de síntesis contenga entre 50 - 100 ppm de azufre en forma de sulfhídrico (H₂S) porque el catalizador requiere estar sulfurado para mantener su actividad [SUB08, SPA03], mientras que el caso de rodio el sulfhídrico es un veneno para el catalizador. Un aspecto común a ambos catalizadores es que el CO₂ inhibe la formación de alcoholes pero se desconoce el porcentaje necesario para evitar este efecto [SUB08], por ello en este trabajo se ha limitado a un 5 %vol. a la entrada del reactor, siguiendo las indicaciones de S. Philips [PHI07] para los catalizadores de S₂Mo.

	Rh		S ₂ Mo	
	PNNL ¹ 1	PNNL ¹ 2	Dow Chemical	Abengoa Bioenergía
Conversión	24,6	40,5	39,0	35,3
Producción Etanol ²	13,8	18,02	10,34	12,49
T (°C)	280	300	305	300
P (bar)	54	54	100	90
GHSV ³ (h ⁻¹)	3750	3750	1300	971
H ₂ /CO	2	2	1	1
Selectividad				
CO ₂	0	3,40	33,50	35,20
Hidrocarburos	40	50,20	16,16	17,69
CH ₄	38,4	48,1	8,38	14,51
C ₂ H ₆	0	0	7,78	0,95
C ₂ H ₄	1,6	2,1	0	0,85
C ₃ ⁺	0	0	0	1,37
Alcoholes	60	46,4	50,34	47,11
CH ₃ OH	3,9	1,9	10,71	7,52
C ₂ H ₅ OH	56,1	44,5	26,53	35,38
C ₃ H ₇ OH	0	0	9,91	4,21
C ₄ H ₉ OH	0	0	2,86	0
C ₅ H ₁₁ OH	0	0	0,33	0

¹ La selectividad de otros hidrocarburos de dos átomos de carbono se han incluido en la selectividad a C₂H₄ por simplicidad (%).

² Moles de CO convertidos a etanol por moles CO alimentados al reactor (%).

³ Gas Hourly Space Velocity (h⁻¹): velocidad espacial medida en condiciones normales de presión y temperatura (0°C y 1 atm).

Tabla 3.1. Catalizadores para la síntesis de mezcla de alcoholes [VIL11].

3.1.2 Selección de la tecnología de gasificación

La tecnología ideal de gasificación sería aquella que generase un gas de síntesis a alta presión, cercana a la de la síntesis de alcoholes, que no contuviera alquitranes, hidrocarburos ni estuviese diluido por nitrógeno. En principio, el gasificador más adecuado es el de lecho de arrastre a presión ya que: (i) permite operar a presiones muy altas, evitando así el coste de compresión del gas de síntesis antes del reactor de producción de alcoholes; (ii) opera a

elevadas temperaturas, en torno a 1300°C, de forma que no se producen alquitranes ni apenas hidrocarburos; (iii) El uso de oxígeno en vez de aire como agente gasificante conlleva que el gas de síntesis no esté diluido en nitrógeno. Sin embargo, el uso de oxígeno implica elevados costes de operación ya que es un recurso costoso de generar. Otro inconveniente es que si el gasificador opera a muy alta presión, no es posible alimentar la biomasa mediante métodos convencionales [DRI04, CUM02, SWA03], tal como se explicará en el apartado 3.2.1.

Otra tecnología de gasificación, conceptualmente opuesta al lecho de arrastre, y en teoría menos apropiada para la síntesis de alcoholes, es la gasificación en lecho fluido indirecto o de doble lecho. Con esta tecnología se consigue generar un gas de síntesis no diluido en nitrógeno usando aire, evitando el elevado coste de producción de oxígeno. Sin embargo, el gas de síntesis generado en este gasificador contiene gran cantidad de hidrocarburos ligeros y alquitranes así como mayor cantidad de partículas. Además, al trabajar a presión atmosférica es necesario comprimir el gas de síntesis antes del reactor de producción de alcoholes con el correspondiente coste de operación asociado.

Una tecnología intermedia a ambas, en términos de calidad del gas de síntesis generado, es la gasificación en lecho fluidizado con oxígeno y vapor. El gas de síntesis se puede generar a una presión alta, aunque menor que la de un lecho de arrastre, y al operar con oxígeno y vapor el gas de síntesis contiene un nivel de hidrocarburos intermedio al de las tecnologías de lecho de arrastre y doble lecho. El consumo de oxígeno es menor que el de un lecho de arrastre al ser la temperatura de operación más moderada.

Con el objetivo de no aumentar en exceso el número de casos a analizar se decidió elegir para el estudio sólo dos tecnologías de gasificación: lecho de arrastre y doble lecho, al ser dos conceptos opuestos, que permitiesen observar claramente el efecto de la tecnología de gasificación en la eficiencia y economía del proceso.

En función del gasificador y catalizador de síntesis de alcoholes seleccionado se requiere de un tren de limpieza y acondicionamiento diferente tal como se discute en los siguientes apartados.

3.1.3 Selección de la tecnología de eliminación de partículas

Considerando todas las tecnologías de eliminación de partículas presentadas en el apartado 1.4.3.1, se han seleccionado las más adecuadas para el tratamiento del gas de síntesis generado.

En caso del gasificador de doble lecho, se emplea un ciclón justo a la salida del lecho de gasificación para separar el char y la arena del gas de síntesis generado, y es enviado al combustor del gasificador. A continuación, el gas se introduce en otros ciclones que eliminan las partículas de tamaño superior a 5 µm. Se ha elegido un ciclón porque la temperatura de salida del gasificador, en torno a los 900°C, es inferior al máximo que pueden soportar estos equipos y porque es la tecnología más utilizada para la eliminación de las partículas de mayor tamaño. Después de pasar por los ciclones, en el gas queda parte de las cenizas volantes generadas en la gasificación y que podrían dar problemas de erosión en los equipos situados aguas abajo [HIG03]. Para la eliminación de dichas partículas se emplea un filtro de candelas.

Antes de introducirlo en el filtro es necesario enfriar el gas hasta 400°C ya que, como se ha indicado en el apartado 1.4.3.1, no toleran temperaturas superiores. Se ha elegido este tipo de filtro por su elevada eficiencia en la captura de partículas de tamaños muy reducidos y porque es la tecnología de filtración que tolera mayor temperatura. Desde el punto de vista de la integración energética del proceso es preferible trabajar con el gas a estas temperaturas porque, como se verá más adelante, son requeridas por equipos situados aguas abajo y así se evitan pérdidas de calor enfriando la corriente para después volverla a calentar.

El gasificador de lecho de arrastre seleccionado es escorificante por lo que la mayor parte de la ceniza generada se retira en forma de escoria por la parte inferior del gasificador mientras que el resto se va con el gas de síntesis en forma de ceniza volante [HIG03]. Las cenizas generadas se encuentran parcialmente fundidas por lo que no es posible emplear un ciclón para separarlas del gas ya que quedarían adheridas a la superficie del mismo. Por este motivo el gas se somete a un enfriamiento rápido con agua, reduciendo su temperatura hasta 400°C y solidificando la ceniza. A esta temperatura ya es posible introducirlo en un filtro de candelas donde se retienen las cenizas.

Por último, en ambas tecnologías de gasificación, se emplean lavadores de partículas del tipo venturi para capturar posibles trazas de polvo y álcalis que hayan podido quedar en el gas. Estos equipos también se emplean con la finalidad de absorber una serie de contaminantes del gas como NH₃, ácido clorhídrico o álcalis, entre otros (ver apartado 1.4.3.3).

3.1.4 Selección de la tecnología de eliminación de alquitranes

Como se ha indicado al comienzo de este apartado, dentro de las tecnologías de gasificación seleccionadas, la única que genera alquitranes es el gasificador de lecho fluido indirecto. La eliminación de estos compuestos es esencial para el buen funcionamiento de los equipos situados aguas abajo, por lo que se han considerado dos opciones:

- 1) Limpieza de gas en caliente alimentando el gas de síntesis, procedente de los ciclones, libre de partículas, a un reformador catalítico de alquitranes (apartado 1.4.3.2). El reformador operará a la temperatura del gasificador, entre 850 – 900°C, consiguiéndose eliminar un 95% de los alquitranes (ver tabla 1.13). Con esta tecnología es posible además reformar parcialmente parte de los hidrocarburos ligeros presentes en el gas de síntesis, en especial metano.
- 2) Lavado de gas con un solvente orgánico para absorber los alquitranes, como la tecnología OLCA. Se requiere de un enfriamiento previo del gas de síntesis, sin alcanzar temperaturas inferiores a los 400°C pues empezarían a condensar los alquitranes. Como solvente orgánico se considera el uso de biodiesel.

Cada opción será evaluada en diferentes configuraciones de la planta.

3.1.5 Selección de la tecnología de eliminación de NH₃

En el presente trabajo se emplean los lavadores húmedos tipo venturi con agua para eliminar el amoníaco presente en la corriente. Esta tecnología se emplea en todas las configuraciones analizadas ya que es muy eficiente en la eliminación de éste y otros

contaminantes como ácido clorhídrico, álcalis o posibles trazas de alquitranes o partículas que hayan podido quedar retenidas en el gas. El solvente utilizado es agua que luego debe ser sometida a un tratamiento terciario para la eliminación del contenido en nitrógeno antes de ser vertida a la red de saneamiento.

3.1.6 Selección de la tecnología para la eliminación de H₂S

El sulfhídrico es un veneno para algunos tipos de catalizadores ya que ocupa sus centros activos reduciendo su actividad. Este compuesto está presente en el gas de síntesis porque es generado a partir del azufre que contiene la biomasa en el proceso de gasificación, donde las condiciones son reductoras. Cuando el catalizador empleado en la síntesis de alcoholes sea el basado en rodio es necesario eliminar el sulfhídrico por completo, ya que es un veneno para este tipo de catalizador. La eliminación de sulfhídrico se realiza en dos pasos: primero se reduce el contenido de sulfhídrico hasta 10 ppm usando tecnologías de absorción física, a la vez que se absorbe CO₂ del gas, y luego se adsorbe en un lecho fijo de óxido de zinc para su completa eliminación (apartado 1.4.3.4). Sin embargo, cuando se emplee el catalizador de sulfuro de molibdeno es necesaria la presencia de 50 ppm de sulfhídrico para que el catalizador se mantenga activo por lo que no será necesario utilizar ninguna tecnología para su completa eliminación, aunque sí eliminarlo parcialmente para controlar su acumulación en el proceso.

3.1.7 Selección de la tecnología para reformado de hidrocarburos ligeros

En la tabla 3.2 se presentan las principales ventajas e inconvenientes de las diferentes tecnologías de reformado descritas en el apartado 1.4.3.5.

Para el gasificador de lecho de arrastre las opciones de reformado más viables son la oxidación parcial y el reformado autotérmico. Ambas tecnologías pueden operar a elevadas presiones, al igual que el gasificador y la etapa de síntesis de alcoholes, evitando descomprimir el gas a reformar para después volver a comprimirlo antes del reactor de síntesis. Además, los gasificadores de lecho de arrastre también consumen oxígeno por lo que la unidad de separación de aire ya estaría disponible en la planta para suministrar oxígeno al reformador. Sin embargo, el proceso SPARG opera a presiones (10 – 30 bar) inferiores a las de operación del reactor de síntesis y del gasificador (90 - 100 bar). Los costes asociados a la expansión del gas de síntesis antes del reformador y a la posterior compresión del mismo para alcanzar la presión de operación del catalizador de síntesis, hacen que esta opción no sea viable al compararla con las tecnologías de reformado de alta presión. El reformado catalítico de alquitranes no tiene sentido para este tipo de gasificador porque no genera alquitranes.

Para el gasificador de doble lecho no es posible identificar, de forma cualitativa, la tecnología más adecuada para controlar la concentración de metano en la planta. Las tecnologías de reformado que operan a elevada presión (reformado autotérmico y oxidación parcial) cuentan con la ventaja de que no es necesario descomprimir el gas a reformar recirculado desde la etapa de síntesis. Sin embargo, requieren de la instalación de una unidad de separación de aire (ASU) para suministrar el oxígeno que consumen. Las tecnologías de reformado a media - baja presión (proceso SPARG y reformado de alquitranes) requieren de la expansión del gas recirculado hasta la presión de operación del reformado, pero no es

necesario una ASU ya que trabajan con aire. Para poder seleccionar la más adecuada, es necesario un análisis más detallado considerando conversiones, selectividades, condiciones de operación, integración energética, eficiencia global a productos, costes de operación y de inversión. Por ello se ha decidido evaluar diferentes configuraciones de proceso con este gasificador para cada una de estas tecnologías.

Tecnología de reformado	Ventajas	Desventajas
Proceso SPARG	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo ratio H₂/CO ratio con bajo consumo de vapor - Sólo requiere la eliminación parcial del H₂S 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja presión de operación lo que implica elevados consumos de recompresión
Reformado autotérmico	<ul style="list-style-type: none"> - Presión de operación elevada que conlleva bajo consumo de recompresión. - Elevada temperatura de operación que favorece el reformado 	<ul style="list-style-type: none"> - Se requiere eliminación total de H₂S - Consumo de oxígeno
Oxidación parcial	<ul style="list-style-type: none"> - Presión de operación elevada que conlleva bajo consumo de recompresión. - Elevada temperatura de operación que favorece el reformado - No requiere eliminación de H₂S 	<ul style="list-style-type: none"> - Consumo de oxígeno
Reformado catalítico de alquitranes	<ul style="list-style-type: none"> - Reformado simultáneo de alquitranes e hidrocarburos 	<ul style="list-style-type: none"> - Presión casi atmosférica que implica consumo en recompresión muy elevado - Regeneración del catalizador

Tabla 3.2. Ventajas e inconvenientes de diferentes tecnologías de reformado [REY13].

3.1.8 Selección de la tecnología para el ajuste de la relación H₂/CO

Como se indicó en el apartado 1.4.3.6, la PSA y las membranas son dos procesos que permiten reducir la relación H₂/CO eliminando selectivamente la cantidad necesaria de H₂ de la corriente gaseosa. Sin embargo, se desaconseja el uso de la PSA debido al gran volumen de adsorbente requerido, ya que toda la corriente menos el H₂ es adsorbida, y a la necesidad de comprimir el gas de síntesis que sale de la etapa de regeneración a baja presión. Las membranas, por su parte, no necesitan de una etapa de compresión posterior ya que la presión del gas de síntesis a la salida es prácticamente la misma que a la entrada pero el volumen de gas a tratar requiere de una instalación de gran tamaño y en la actualidad no existen instalaciones de membranas operando a dichas escala. Esto llevaría asociada una gran incertidumbre a la viabilidad del proceso por lo que no se selecciona esta tecnología.

El aumento de la relación H₂/CO mediante un reactor de WGS es un proceso eficaz, sencillo y muy empleado en este tipo de aplicaciones. Se selecciona una WGS sucia con

catalizador de Co-Mo porque permite trabajar con presencia de sulfhídrico en la corriente y opera a elevadas presiones (70 bar).

En aquellos casos en los que se emplee una tecnología de reformado con un catalizador selectivo a la WGS (reformado con vapor, reformado autotérmico y reformado de alquitranes), es posible ajustar el ratio H_2/CO con la adición de vapor o de CO_2 , dependiendo de si es necesario aumentarlo o disminuirlo, respectivamente. Dependiendo del tipo de configuración, será más conveniente emplear un reactor de WGS sucia o hacerlo en la propia tecnología de reformado. Esto se justificará al describir las distintas configuraciones. .

3.1.7 Selección de la tecnología para la eliminación de CO_2

Las alternativas presentadas para eliminar el CO_2 son múltiples, sin embargo, muchas de ellas no son adecuadas debido a la composición del gas a tratar, el tamaño de la planta o la presión parcial del contaminante en el gas.

Como se indicó en el apartado 1.4.3.7, las unidades PSA, muy extendidas en el proceso de producción de H_2 , no son adecuadas en la planta de obtención de etanol para eliminar el CO_2 debido a que el CO, necesario en el reactor de síntesis, es eliminado de la corriente gaseosa en la misma proporción que el CO_2 . En el mismo apartado, se describen las membranas y se indica que no son adecuadas por la permeabilidad intermedia del CO_2 entre el H_2 y el CO.

La eliminación de CO_2 mediante adsorción con tamices moleculares o pellets de carbón no ha sido aplicada a gases de síntesis. Cabe la posibilidad, que compuestos necesarios en la alimentación al reactor de síntesis como el CO también sean eliminados en el proceso. Por lo tanto se desaconseja su uso.

La absorción química se descarta como alternativa al proceso debido a que en las simulaciones realizadas del proceso termoquímico se observa que la presión parcial de CO_2 en la corriente gaseosa es mayor de 7 atm, por lo tanto, desde el punto de vista de capacidad de absorción es preferible usar un solvente físico. Tanto el proceso Rectisol como el proceso Selexol son tecnologías de absorción física adecuados para grandes escalas y operan a elevadas presiones. Sin embargo, el proceso Rectisol requiere que el gas a tratar se enfríe hasta muy bajas temperaturas (entre $-30^\circ C$ y $-60^\circ C$) lo que conlleva elevados costes de refrigeración. Por ello se opta por el proceso Selexol cuyos requerimientos de temperatura en el gas alimentado pueden alcanzarse mediante enfriamiento con aire ($40^\circ C$).

3.2 Descripción de configuraciones

Una vez seleccionadas la tecnologías que van a ser empleadas en cada área de proceso se procede a describir las diferentes configuraciones a las que dan lugar. Como se ha indicado en el apartado 3.1, se han seleccionado dos tipos de gasificadores (EF y CFB) y dos tipos de catalizadores (Rh y S_2Mo). A su vez, para el gasificador CFB se han identificado dos opciones de eliminación de alquitranes (OLGA y TR) y cuatro opciones de reformado de gas (ATR, POX, SMR y TR), mientras que para el gasificador EF las opciones de reformado han sido dos (ATR y POX). En la tabla 3.3 aparece un resumen de todas las opciones evaluadas, así como, el modo de

denominar cada configuración y el artículo de referencia donde son descritas en detalle. En dicha tabla se puede observar que el catalizador de rodio se ha evaluado únicamente con el gasificador de lecho de arrastre y con la tecnología de reformado ATR. Esto es debido a que la evaluación de dicha configuración con los catalizadores seleccionados en el apartado 3.1.1, dio como resultado que el catalizador de rodio no era rentable debido al elevado coste del metal. Esto quedará justificado más adelante, en el apartado 4 del presente trabajo, donde se muestran los resultados obtenidos.

Gasificador	Catalizador de síntesis de alcoholes	Eliminación de alquitranes	Reformador	Configuración	Referencia
Lecho de arrastre (EF)	Rh	n.a. ¹	ATR	EF_Rh_ATR	[VIL11]
	S ₂ Mo		ATR	EF_S ₂ Mo_ATR	
			POX	EF_S ₂ Mo_POX	(2)
Lecho fluido circulante (CFB)	S ₂ Mo	OLGA	ATR	CFB_S ₂ Mo_ATR	[REY13]
			SMR	CFB_S ₂ Mo_SMR	
			POX	CFB_S ₂ Mo_POX	
		Reformador de alquitranes (TR)		CFB_S ₂ Mo_TR	

¹ n.a.= no aplica.

² La configuración EF-POX se evaluó posteriormente a la publicación de los trabajos [VIL11] y [REY13] por lo que no está incluida pero sus resultados sí se consideran en el presente trabajo.

Tabla 3.3. Configuraciones de planta para la producción de etanol a partir de biomasa.

La materia prima empleada es el punto de partida de todo proceso y un aspecto común a todas las configuraciones planteadas. Para el diseño básico, se ha considerado una planta de 2.140 t/día de astillas de madera de chopo, lo que equivale a 500 MWth de biomasa basados en el poder calorífico superior. El análisis último de la biomasa empleada en el diseño se muestra en la tabla 3.4. El tamaño de planta elegido es el comúnmente usado en estudios de plantas BTL (Biomass-To-Liquids, plantas que convierten la biomasa en biocombustibles) publicados con anterioridad [HUM09, PHI07, DUT09, DUT10, ZHU08, BOE06]. La elección óptima de la escala de la planta es un problema complejo y no está dentro del alcance de esta tesis. El tamaño de la planta favorece a los costes de inversión de la planta por economía de escala al contrario que los costes de materias primas, ya que a mayor escala la logística de suministro de la biomasa se vuelve más compleja, es decir, hay que hacer uso de recursos de biomasa cada vez más lejanos a la planta.

En este trabajo todas las configuraciones planteadas han sido diseñadas con el criterio de autosuficiencia, es decir, sin importar ni exportar electricidad y/o calor. El objetivo es reducir al máximo las emisiones de carbono asociadas a la producción de etanol. Sin embargo, esto lleva asociado un aspecto negativo ya que parte del gas de síntesis obtenido a partir de biomasa debe ser quemado para generar parte de la potencia requerida en la planta, lo que reduce la cantidad de gas de síntesis disponible para la producción etanol. Por este motivo, como se explicará más adelante, algunas de las configuraciones también se han evaluado importando parte de energía fósil para ver el efecto sobre la sostenibilidad y la economía del proceso.

Composición	% p.p. b. s.
Carbón	50,90
Hidrógeno	6,05
Oxígeno	41,92
Nitrógeno	0,17
Azufre	0,04
Cenizas	0,92
Humedad	30 % p.p.
PCS (b. s.)	20,18 MJ/kg

Tabla 3.4. Propiedades de la biomasa alimentada [VIL11].

Otra evaluación realizada en este trabajo, ha sido considerar mejoras a largo plazo sobre el estado del arte actual, para algunos de los catalizadores de síntesis de alcoholes y de las tecnologías seleccionadas. El objetivo es demostrar cómo ciertos avances en determinadas áreas del proceso pueden afectar significativamente a la rentabilidad del mismo. Las mejoras consideradas afectan al sistema de alimentación de biomasa en el gasificador de lecho de arrastre, a la escala del gasificador de doble lecho y a la selectividad y conversión del catalizador de síntesis de alcoholes. En los siguientes apartados se describen en detalle

A continuación, se describen las configuraciones de proceso en función de su tecnología de gasificación.

3.2.1 Configuraciones con gasificador de lecho de arrastre

En este apartado se describen las configuraciones evaluadas con el gasificador de lecho de arrastre (figura 3.2). En primer lugar, se desarrolla la etapa de pretratamiento y gasificación de biomasa, que es común a todas las configuraciones. Después, se describen las etapas de limpieza y acondicionamiento del gas, lazo de síntesis y separación de productos, indicando las diferencias en función del tipo de catalizador y de la tecnología de reformado empleada.

3.2.1.1 Pretratamiento y gasificación de la biomasa

Se considera que es necesario un único gasificador de lecho de arrastre para la escala de la planta, ya que la tecnología de lecho de arrastre es fácilmente escalable al ser el equipo altamente compacto. El gasificador opera con oxígeno a 1300°C, condiciones en las que se asume tiene lugar el equilibrio termodinámico de las reacciones de gasificación al ser una temperatura de operación muy alta [DRI04]. La alta temperatura de operación conlleva también que no se forman alquitranes ni apenas hidrocarburos ligeros [WAT91]. En cuanto a la presión de operación del gasificador, ésta depende de la etapa de síntesis de alcoholes. En el caso del catalizador de rodio, cuya presión de síntesis es de 54 bar, el gasificador opera a 60 bar para vencer la pérdida de carga hasta el reactor de síntesis sin necesidad de compresión intermedia. En el caso de los catalizadores de sulfuro de molibdeno la presión requerida en la síntesis es de 90 - 100 bar pero el gasificador opera a 70 bar porque es la máxima presión que tolera el reactor de WGS [WEI06] que se encuentra situado entre la etapa de gasificación y la

síntesis. Después de este reactor el gas se comprime para alcanzar la presión adecuada en el reactor de síntesis de alcoholes (ver figura 3.2).

Por otra parte, al tratarse de un gasificador a presión no es conveniente alimentar la biomasa mediante métodos convencionales usados con el carbón [DRI04, CUM02, SWA03], debido a la baja densidad de la biomasa que obliga a usar excesiva cantidad de gas inerte para su presurización. Por este motivo se emplea como pre-tratamiento una pirólisis rápida que convierte la biomasa en un bioslurry, que posteriormente es bombeado a la presión del gasificador y pulverizado en su interior. La tecnología para alimentar slurries se emplea a menudo en gasificadores de carbón, por ejemplo en lechos de arrastre comercializados por Shell o Texaco, pero se encuentra en fase de desarrollo para biomasa [HEN02, RAF06]. En este trabajo se ha considerado la planta de pirólisis dentro de los límites de batería de la planta.

En el proceso de pirólisis rápida la biomasa es calentada súbitamente a alta temperatura (aproximadamente 500°C), provocando una liberación de sus volátiles que se enfrían rápidamente para condensarlos y evitar reacciones de craqueo. Además del producto líquido obtenido se obtiene un residuo carbonoso (char) y gases muy ligeros incondensables. El líquido (bio-oil) conteniendo el char es lo que se conoce como bioslurry. La Figura 3.1 muestra el esquema de la planta de pirólisis rápida considerada. La biomasa se seca hasta un 7% en peso de humedad en un secadero rotativo y después es triturada en un molino de martillos hasta un tamaño de partícula de 2 mm. A continuación, se introduce en un reactor de pirólisis rápida de lecho fluido que opera a 500°C y presión atmosférica, donde se generan los gases ligeros, hidrocarburos pesados y char. Los hidrocarburos pesados condensan en dos etapas de enfriamiento, una a 100°C mediante un quench con el propio bio-oil recuperado aguas abajo, y posteriormente un enfriamiento indirecto con agua hasta 35°C. El bio-oil y los gases ligeros se separan en un recipiente flash. Los gases ligeros se queman para generar calor y para fluidificar el lecho de pirólisis. El gas de combustión procedente de la cámara de combustión cede calor a los gases ligeros destinados a la fluidificación del lecho y a la biomasa alimentada a la planta consiguiendo reducir su humedad. El char se separa de la corriente gaseosa mediante un ciclón, luego se muele y mezcla con los hidrocarburos pesados condensados para formar el bioslurry que es alimentado al gasificador.

La planta de pirólisis se ha modelado según los datos publicados por Ringer et al. [RIN06] de modo que sea autosuficiente energéticamente y que el producto deseado, bioslurry, pueda generarse con independencia del resto de la planta de síntesis de alcoholes. El reactor de pirólisis se modela como un reactor adiabático no estequiométrico, del tipo RYIELD en Aspen Plus, basado en la distribución de productos mostrada en la tabla 3.5. Los resultados de la pirólisis de biomasa, también incluidos en dicha tabla, muestran que el 45% del char generado en la pirólisis es quemado para producir la energía térmica y eléctrica demandada en la planta, de modo que sólo el 80% de la biomasa es convertida en bioslurry. En tabla 3.10 aparecen los detalles del modelado.

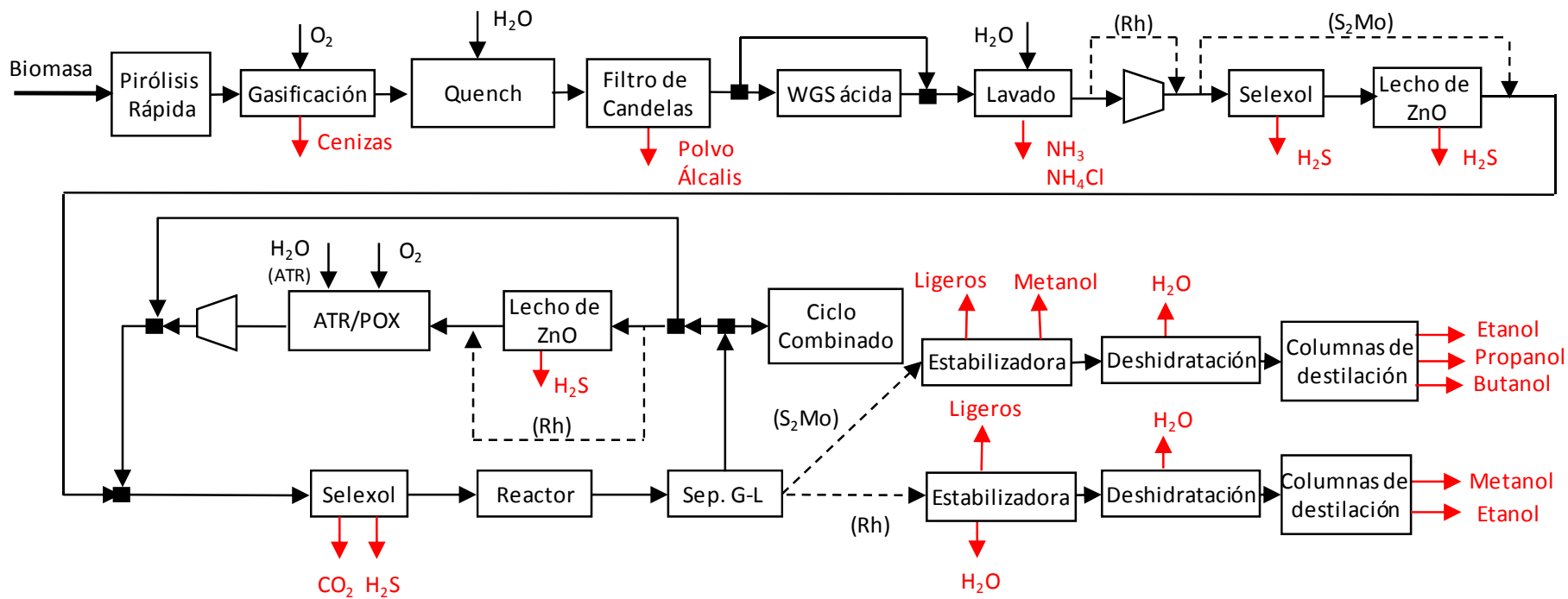


Figura 3.2. Configuración general de las alternativas planteadas para gasificador de lecho de arrastre [VIL11].

El contenido en agua del bioslurry es muy elevado, con una humedad del 21% en peso, por lo que no es necesario añadir vapor en la etapa de gasificación. La finalidad de la adición de vapor es atemperar el lecho. Esta humedad en el bioslurry eleva el consumo de oxígeno en el gasificador necesario para alcanzar la temperatura de operación y reduce la cantidad de metano en el gas producto porque tiene lugar la reacción de reformado. Con la adición de vapor en este tipo de gasificadores también se puede controlar la relación H_2/CO , ya que al modificar la relación vapor/biomasa alimentados al gasificador se puede desplazar la reacción de WGS. Sin embargo, sería necesario adicionar una gran cantidad de vapor y a muy alta presión ya que la reacción de desplazamiento de agua no está favorecida a altas temperaturas. Por este motivo, es más eficiente ajustar la relación con un reactor de WGS, como se ha indicado anteriormente. Los parámetros de operación del gasificador se muestran en la tabla 3.6.

Composición del gas de gasificación		
Tipo de catalizador	S₂Mo	Caso Rh
Compuestos	Mol (%)	Mol (%)
H ₂	19,31	19,67
CO	39,52	39,91
CO ₂	17,09	16,70
H ₂ O	24,01	23,66
CH ₄	108 ppm	90 ppm
H ₂ S	152 ppm	152 ppm
NH ₃	5,2 ppm	4,7 ppm
COS	13 ppm	13 ppm
N ₂	300 ppm	301 ppm
Parámetros de operación		
Temperatura	1300 °C	
Presión (bar)	70	60
H ₂ /CO molar	0,49	0,49
Conversión de bioslurry	100%	
Eficiencia en frío ¹	73,6 %	74,5%
kg O ₂ alim/kg bioslurry	0,77	0,76
Pérdidas de calor ²	1%	

¹ Energía en el gas de síntesis generado respecto a la del bioslurry alimentado (en base al PCS).

² Con respecto al poder calorífico superior del bioslurry (MW).

Tabla 3.6. Parámetros de operación y composición del gas a la salida del gasificador.

Como se ha indicado en la introducción de este apartado, se ha considerado una mejora a largo plazo para el sistema de alimentación de biomasa. Dicha mejora consiste en sustituir el proceso de pirólisis por un sistema de alimentación a presión que consiste en un alimentador de pistón. Este sistema ya ha sido considerado en otros estudios similares [DUT10] y consiste en introducir la biomasa molida hasta 1 mm, en el interior de un pistón y

presurizarla con una corriente de CO₂ del propio proceso para alimentarla a presión en el gasificador. Este sistema se encuentra en fase de desarrollo para biomasa.

3.2.1.2 Limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis

El gas de síntesis procedente del gasificador a 1300°C, es sometido a una etapa de enfriamiento rápido mediante inyección con agua reduciendo su temperatura hasta 500°C. Este enfriamiento conlleva la pérdida de energía térmica pero es necesario para solidificar las cenizas volantes y prevenir el ensuciamiento aguas abajo de los equipos. Se elige una temperatura de enfriamiento de 500°C debido al alto contenido en álcalis de la ceniza de la biomasa, que conlleva un bajo punto de fusión de las mismas. A continuación, el gas se introduce en una caldera de recuperación (ver HRSG en tabla 3.10), generando vapor de alta y reduciendo su temperatura hasta 400°C. A esta temperatura la mayor parte de los álcalis se han depositado sobre las cenizas volantes presentes en el gas, que son capturadas en un filtro de candelas [HIG03] situado aguas abajo de la caldera (ver figura 3.2). Una vez eliminadas las impurezas del gas, se ajusta el ratio H₂/CO al valor requerido por la síntesis de alcoholes (ver tabla 3.1) mediante un reactor de WGS ácida, donde tiene lugar la reacción de desplazamiento del agua [HIG03]. Como se ha indicado anteriormente, con el término ácida se hace referencia a su tolerancia al sulfhídrico, evitando así tener que eliminarlo antes de esta etapa. Además de este ajuste, en el reactor de WGS también se convierten COS y HCN a sulfhídrico y amoníaco respectivamente, que serán eliminados más adelante según los requerimientos del catalizador. La temperatura de operación se ha fijado en 400°C [WEI06], mientras que la presión de operación es muy próxima a la del gasificador. No es necesario adicionar vapor para ajustar el ratio porque el gas está casi saturado en agua después del enfriamiento con agua realizado a la salida del gasificador. El control del ratio H₂/CO se realiza mediante un bypass del reactor de WGS consiguiendo ajustar dicho ratio al valor deseado según el tipo de catalizador empleado en la síntesis. El reactor de WGS se ha modelado como un reactor de equilibrio asumiendo equilibrio a 410°C (10°C de aproximación al equilibrio). El calor liberado se emplea para producir vapor de alta presión (ver tabla 3.10).

A continuación, el gas es introducido en un lavador húmedo tipo venturi, que se ha modelado como un flash adiabático, al que se alimenta un 1 m³ de agua por cada 1.000 m³ de gas [HAM03] con objeto de eliminar de la corriente el NH₃ y las posibles trazas de NH₄Cl.

Para el caso de los catalizadores de S₂Mo es necesario comprimir el gas libre de impurezas ya que el gasificador opera a una presión inferior a la requerida para la síntesis de alcoholes. Esto es debido a que la máxima presión que puede tolerar el reactor de WGS ácida es 70 bar y los catalizadores de S₂Mo seleccionados requieren 90 ó 100 bar. Así, después del lavado de partículas, el gas es enfriado hasta 60°C para comprimirlo a la presión de operación del lazo de síntesis mediante un compresor de una etapa (tabla 3.10). Para el caso del catalizador de rodio, no es necesaria esta etapa de compresión porque el gasificador puede trabajar a una presión ligeramente superior a la requerida por la etapa de síntesis (para compensar la pérdida de carga del área de limpieza) sin estar limitado por la máxima presión admisible de ningún equipo intermedio.

Por otra parte, cuando en la síntesis se emplee catalizador de rodio, es necesario eliminar completamente el H₂S. Esto se hace en dos pasos. Primero, en una sección de la

planta de Selexol el gas de síntesis se pone en contacto con una corriente de absorbente saturado de CO₂ procedente de otra sección de la planta de Selexol situada dentro del lazo de síntesis. Con esta absorción se consigue reducir la concentración de H₂S hasta 10 ppmv. Después el gas abandona la planta de Selexol, se calienta hasta 375 °C y se alimenta a un lecho de ZnO donde se reduce la concentración de sulfhídrico hasta 50 ppbv [NRL06b]. La corriente de gas ácido enriquecido en H₂S, procedente de la regeneración del absorbente de la planta Selexol, se introduce en un reactor de oxidación catalítica en fase líquida (LO-CAT) donde es convertido a azufre elemental. En esta parte del proceso, se ha seleccionado la tecnología LO-CAT porque está disponible para producciones de azufre elemental inferiores a 20 t/día, produciendo en nuestro caso 720 kg/día [NAG10, HEG03]. La planta de Selexol se ha simulado con un modelo simplificado de caja negra en el que el usuario fija la separación de los compuestos para alcanzar la concentración de sulfhídrico deseada en el gas producto. El proceso LO-CAT se ha simulado como un reactor estequiométrico operando a 45°C donde todo el sulfhídrico es oxidado a azufre con aire en cantidad suficiente. Se aconseja acudir a la tabla 3.10 para mayor detalle del modelado de estos equipos.

3.2.1.3 Lazo de síntesis

La entrada de la etapa de síntesis se compone de cuatro secciones comunes a ambos tipos de catalizadores: planta de Selexol, reactor de síntesis, separador gas-líquido y reformador (ATR/POX) (ver figura 3.2).

La planta de Selexol elimina el CO₂ del gas de síntesis hasta que la concentración del mismo a la entrada del reactor es del 5% molar. Con esto se evita la acumulación de CO₂ en el lazo de síntesis ya que se genera tanto en el reactor de síntesis como en el reformador (ATR o POX) y además está presente en el gas de síntesis de gasificación. Para el caso de los catalizadores de S₂Mo, en la planta Selexol también es necesario eliminar H₂S hasta que la concentración a la entrada del reactor sea de 50 ppmv. Al igual que en el caso del catalizador de rodio la corriente de gas ácido, con CO₂ y H₂S, procedente de la regeneración del absorbente se procesa en la planta de LO-CAT obteniendo azufre elemental. Como se indicó anteriormente, la planta de Selexol se ha modelado como un separador donde las fracciones de cada componente son impuestas para alcanzar las concentraciones deseadas a la entrada del reactor (tabla 3.10). En una simulación independiente a las presentadas en este trabajo, se simuló una planta de Selexol de forma más rigurosa [ASP08] encontrando que el 1% del CO y del H₂ alimentados podría perderse en la regeneración del solvente. Por ello se ha impuesto en la simulación global este porcentaje de separación para estos compuestos. En cuanto al consumo eléctrico de este proceso se ha estimado en 205 kJe/kg de CO₂ eliminado [DOC94].

El gas de síntesis se precalienta con la salida del reactor de síntesis antes de introducirlo al mismo. El reactor de síntesis se ha modelado como un reactor no estequiométrico isoterma, (RYIELD en Aspen Plus, tabla 3.10), a partir de la distribución de productos de cada tipo de catalizador, forzando el cumplimiento de los balances atómicos de C, H y O. La cantidad generada de cada producto que contiene carbono se calcula directamente por la conversión de CO y selectividades en base carbono de cada catalizador (tabla 3.1). Después el balance de oxígeno se cierra con el agua generada y finalmente los átomos de H se cuadran variando el hidrógeno molecular a la salida del reactor. Además de las

conversiones y selectividades indicadas en la tabla 3.1 se ha considerado una mejora a largo plazo (10 años) de la eficiencia del catalizador de S₂Mo desarrollado por ABNT [VILL11]. Dicha mejora se ha estimado tomando como base la experiencia adquirida por el departamento de Abengoa Bioenergía en el desarrollo de la patente de su catalizador. En primer lugar, se ha asumido que una mejora en la selectividad a alcoholes no supondrá una reducción de la selectividad a CO₂, ya que el mecanismo de formación de alcoholes coproduce agua que rápidamente es convertida a CO₂ porque la reacción de desplazamiento del agua (CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂) está muy favorecida en estos catalizadores [PAR97]. Para conseguir catalizadores más activos, en las condiciones de operación indicadas, es necesario mejorar la conversión por paso de CO y aumentar la selectividad a etanol reduciendo la del resto de alcoholes (metanol y alcoholes superiores), y con estas suposiciones se ha estimado el escenario a largo plazo que aparece en la tabla 3.7.

Catalizador S ₂ Mo	Mejora Largo plazo
Conversión	50
Producción Etanol ²	25
T (°C)	305
P (bar)	100
GHSV ³ (h ⁻¹)	1300
H ₂ /CO	1
Selectividad	
CO ₂	35,03
Hidrocarburos	13,26
CH ₄	10,96
C ₂ H ₆	0,69
C ₂ H ₄	0,61
C ₃ +	0,99
Alcoholes	51,71
CH ₃ OH	1,71
C ₂ H ₅ OH	50,00
C ₃ H ₇ OH	0
C ₄ H ₉ OH	0
C ₅ H ₁₁ OH	0

Tabla 3.7. Mejora a largo plazo estimada para el catalizador de S₂Mo desarrollado por ABNT [VIL11].

La salida del reactor de síntesis es enfriada en sucesivos intercambiadores. El primero es un intercambio gas-gas con la alimentación a la entrada del reactor enfriándose hasta 96°C, el segundo es un enfriamiento con aire hasta 60°C, el tercero un enfriamiento con agua hasta 40°C y el cuarto es un enfriamiento con ciclo de refrigeración de amoníaco hasta 20°C. Esta última temperatura se ha fijado manteniendo un compromiso entre la recuperación de alcoholes y la pérdida de gas de síntesis disuelto en la corriente líquida. La separación entre la fase gas y el condensado se realiza en un recipiente a presión simulado como un separador flash. La corriente en fase gas se divide en dos, una parte es enviada a un ciclo combinado para generar vapor y electricidad y otra parte es recirculada al lazo de síntesis. Una fracción del gas recirculado se reforma en un reformador (ATR o POX) para limitar la presencia de

hidrocarburos ligeros, principalmente metano, hasta un 8% molar a la entrada del reactor de síntesis. En el caso de los catalizadores de S_2Mo y cuando se usa un reformado autotérmico, es necesario desulfurar la corriente en un lecho de óxido de Zinc antes del reformador ya que el H_2S presente en el gas de síntesis, en una concentración de aproximadamente 50ppm, es un veneno para el catalizador de reformado [BAR05]. Para el reformador ATR la corriente a reformar se mezcla con oxígeno y vapor a la misma presión que el gas del proceso y se precalienta la mezcla hasta $500^\circ C$ [KAT93]. El reformador se ha simulado como un reactor adiabático de equilibrio donde el caudal de oxígeno se controla para alcanzar una temperatura de reacción de $1000^\circ C$ y el caudal de vapor se ajusta para mantener un ratio vapor/carbono próximo a 1,3, considerando los moles de carbono de los hidrocarburos ligeros alimentados al reformador. Además se ha impuesto que un 2% del metano alimentado no se reforme, para ser menos optimista que el reformado de la totalidad del metano. En el caso del reformador POX la corriente a reformar se mezcla con oxígeno. También se ha modelado como un reactor de equilibrio, pero en este caso la corriente de oxígeno se controla para que la temperatura de a la salida del reformador sea de $1400^\circ C$ (tabla 3.10).

El gas de síntesis reformado es enfriado sucesivamente hasta $60^\circ C$, empleando este calor en distintos puntos de la planta: generación de vapor, precalentamiento de la alimentación al reformado y calentamiento de otras corrientes del proceso. Después del enfriamiento, la corriente de gas de síntesis procedente del reformador se mezcla con la corriente no reformada y se comprimen para compensar la pérdida de carga del lazo de síntesis. Por último se recircula a la entrada de la planta de Selexol quedando así cerrado el lazo de síntesis (ver figura 3.2).

3.2.1.4 Sección de separación

Para recuperar los alcoholes presentes en la corriente de condensados a la salida del separador gas-líquido, se despresuriza la corriente y se introduce en un tren de columnas de destilación. Como se muestra en la tabla 3.8, la composición de la corriente de condensado difiere según el tipo de catalizador.

En el caso del catalizador de rodio el contenido en agua es muy elevado y puede ser debido a que este catalizador no es activo a la WGS como sugiere su baja selectividad a CO_2 , a diferencia del caso de catalizadores de S_2Mo , de forma que el agua generada en la reacción de producción de etanol no se convierte a CO_2 y se extrae del lazo de síntesis con los alcoholes condensados. Esta diferencia de composiciones según el tipo de catalizador, hace que el tren de separación sea diferente para ambos casos. En el caso de los catalizadores de S_2Mo , la corriente en fase líquida se introduce en una estabilizadora, en la que los gases disueltos y el metanol se recuperan por cabeza de la columna en dos corrientes, una gas y otra líquida, mediante un condensador parcial, mientras que la corriente de mezcla de alcoholes y agua se obtiene por el fondo de la columna. Para el caso del catalizador de rodio, la estabilizadora separa por el fondo una corriente de agua y por cabeza de nuevo dos corrientes, una corriente en fase gas con la mayor parte de los gases disueltos y otra corriente en fase líquida con alcoholes y algo de agua. En ambos casos la mezcla de alcoholes con agua se vaporiza calentándola hasta $150^\circ C$ y se alimenta a un tamiz molecular para eliminar totalmente el agua. La corriente producto con alcoholes se introduce en una serie de columnas de destilación que

permite separar todos los alcoholes con una pureza elevada. El modelado de los equipos del área de separación se ha llevado a cabo como se indica en la tabla 3.10.

Composición del condensado		
Catalizadores	Dow Chemical	PNNL N°2
Compuestos	Mol (%)	Mol (%)
CO	1,2	0,01
CO ₂	7,1	1,0
H ₂ O	7,1	73,1
Metanol	31,6	1,2
Etanol	38,6	23,3
Propanol	9,7	0
Butanol	1,3	0
Pentanol	0,02	0
Condiciones		
Caudal másico (kg/h)	21.921	38.157
Temperatura (°C)	20	20
Presión (bar)	100	56

Tabla 3.8. Composición del condensado procedente del separador G-L para los dos tipos de catalizadores cuando se usa un reformador autotérmico como tecnología de reformado [VIL11].

3.2.2 Configuraciones con gasificador de doble lecho fluido indirecto.

A continuación se detallarán las distintas configuraciones de planta propuestas cuando se selecciona un gasificador de doble lecho fluido indirecto. Como se indicó al comienzo del apartado 3.2, para esta tecnología de gasificación sólo se han estudiado los catalizadores de síntesis de alcohol basados en S₂Mo. La etapa de pre-tratamiento de biomasa y gasificación es la misma para todas las configuraciones, pero a partir de ese punto la planta tiene disposiciones de equipos y tecnologías diferentes en función del tipo de reformador seleccionado (ATR, POX, SMR y TR) como se muestra en la figura 3.3.

3.2.2.1 Pretratamiento y gasificación de la biomasa

Se considera que la biomasa llega en forma de astillas a la planta con una humedad del 30% en peso. En primer lugar la biomasa se seca hasta un 12% de humedad en un secadero rotatorio de tambor con gases de combustión procedentes del combustor del gasificador. Estos gases se han enfriado previamente hasta una temperatura de 500°C para evitar en lo posible que la biomasa se pueda calentar por encima de los 100°C en el secado y se descomponga térmicamente [CUM02]. Por otra parte, la temperatura de entrada de los gases debe ser lo suficientemente alta como para que al menos la temperatura de los gases a la salida del secadero sea de 100°C, ya que si es muy baja la longitud del secadero sería excesiva. Las partículas y posibles compuestos orgánicos volátiles provenientes de la biomasa se eliminan de los gases de combustión a la salida del secadero [AMO98]. El porcentaje de oxígeno en los gases de combustión debe ser menor del 10% para evitar peligro de incendio en

el secadero. El modelado del secadero se ha realizado según lo indicado en la tabla 3.10. A la salida del secadero se tamiza la biomasa y las partículas de tamaño mayor de 4 cm se envían a un molino de martillo. Estos molinos sólo admiten biomasa con un contenido de humedad menor del 15 %. Este equipo no ha sido modelado con el simulador pero si se ha tenido en cuenta su consumo eléctrico, estimado en 8 kWe/MWth de biomasa en base al PCS de la biomasa [BER05].

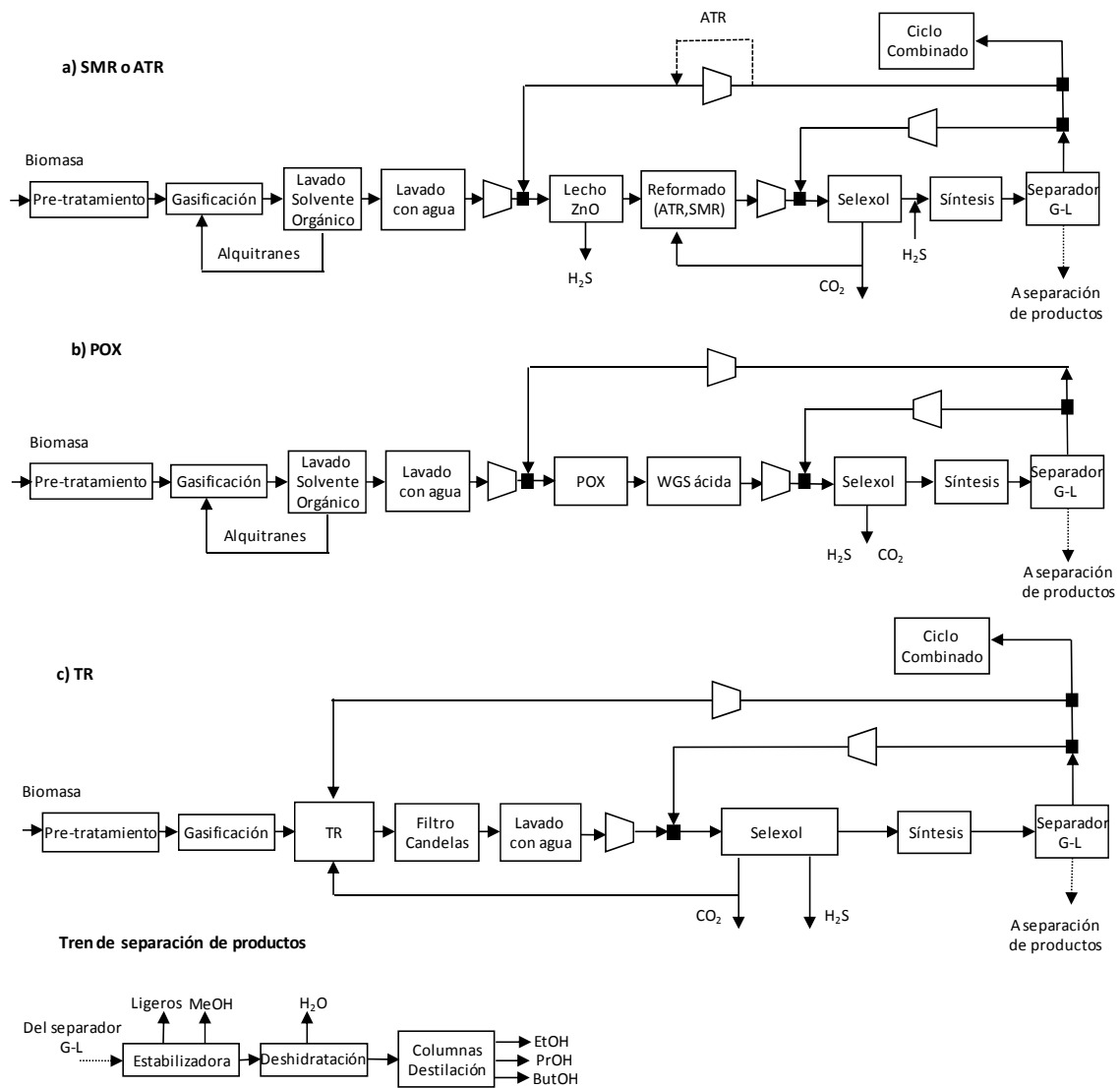


Figura 3.3. Configuraciones de planta para gasificador de doble lecho fluido indirecto.

La biomasa, ya secada hasta el 12% de humedad y molida por debajo de 4 cm, se alimenta al lecho de gasificación. Se considera el uso de cuatro gasificadores, cada uno con una capacidad de tratamiento de 125 MWth de biomasa (en base a PCS). Este tamaño de gasificador se ha elegido conforme a la máxima escala ofertada por proveedores de la tecnología. No obstante, también se ha evaluado una mejora a largo plazo del escalado de este tipo de gasificadores, en la que se considera que estarán disponibles para el procesamiento de 250 MWth de biomasa.

3. METODOLOGÍA

	Con recirculación de alquitranes	Sin recirculación de alquitranes
Composición del gas a la salida		
Componente	Mol (%)	Mol (%)
H ₂	14,5	13,5
CO	23,6	23,1
CO ₂	6,9	6,9
H ₂ O	43,4	45,0
CH ₄	8,4	8,3
C ₂ H ₂	0,2	0,2
C ₂ H ₄	2,3	2,4
C ₂ H ₆	0,1	0,1
Alquitranes (C ₁₀ H ₈)	0,15	0,16
NH ₃	0,2	0,2
H ₂ S	184 ppmv	189 ppmv
Parámetros de operación		
Temperatura lecho gasificación	901 °C	884 °C
Presión lecho gasificación	1,5 bar	1,5 bar
Temperatura combustor	985 °C	985 °C
kg vapor/kg biomasa seca	0,4	0,4
Ratio molar H ₂ /CO	0,62	0,59
Eficiencia en frío ^a	77%	73%
Pérdidas de calor ^b	2%	2%

Notas: ^a Basada en PCS. Los alquitranes se han considerado; ^b Basadas en el contenido energético de la biomasa (MW_{PCS})

Tabla 3.9. Gas producto y condiciones de operación del gasificador de doble lecho fluido indirecto [REY13].

El gasificador se modela a partir de correlaciones experimentales [SPA05] que ajustan los resultados obtenidos en la instalación de prueba de 9 T/día desarrollada por Battelle Columbus Laboratory (BCL) [BAI92] (ver tabla 3.10). Las correlaciones son funciones cuadráticas de la temperatura que predicen las fracciones molares en base seca de CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ así como la producción de alquitranes (C₁₀H₈) y char por kg de biomasa seca alimentada al lecho de gasificación. Las predicciones de las correlaciones se corrigieron para cuadrar los balances de carbono, oxígeno e hidrógeno [SPA05]. Al lecho de gasificación se añade vapor de baja sobrecalentado (P=4 bar, T=150°C) para fluidificar la arena, fijándose la relación másica vapor/biomasa b.s. en 0,4. También suele añadirse MgO para neutralizar el K presente en la biomasa, en una relación molar 2 a 1 [PHI07]. El char, cenizas y arena se separan de la corriente de gas producto por ciclones y se envían al combustor. Además, si los alquitranes se recuperan aguas abajo con el proceso OLGA, se recirculan al combustor suponiendo un aporte adicional de energía. En el combustor se adiciona aire en exceso (20% sobre el estequiométrico) para quemar el char (y posibles alquitranes) con el fin de calentar la arena, que es recirculada de nuevo al lecho de gasificación. El combustor opera a 985°C y 1,5 bar y se modela asumiendo que se alcanza el equilibrio químico en dichas condiciones. Se asumen unas pérdidas del 2% de la energía de la biomasa alimentada (en base al PCS). La temperatura del lecho de gasificación se ajusta para cuadrar el balance de energía entre el lecho de gasificación y el de combustión. En la tabla 3.9 se muestran las condiciones de operación del gasificador con y sin recirculación de alquitranes así como la composición del gas de síntesis generado.

3.2.2.2 Limpieza del gas de síntesis

El gas de síntesis procedente del lecho de gasificación es enviado a ciclones para eliminar partículas con tamaños mayores de 5 μm . Los ciclones soportan hasta temperaturas de 1.000°C por lo que no es necesario enfriar previamente el gas de síntesis. Ver tabla 3.10 para más detalles de modelado. Se distinguen dos casos en función de la tecnología usada para eliminar alquitranes: OLGA o un reformador de alquitranes.

En los casos en los que se emplea el sistema OLGA, el gas se enfría en una caldera de recuperación para generar vapor (HRS) hasta 400°C, ya que por debajo de esta temperatura existe riesgo de condensación de alquitranes sobre las cenizas del gas y dar problemas de ensuciamiento [BOR05]. A continuación, En el sistema OLGA el gas procedente del HRS se lava en una torre de relleno con un solvente orgánico que absorbe los alquitranes. Dicho solvente se regenera mediante stripping con aire caliente, que es luego enviado al combustor del gasificador para quemar los alquitranes que contiene [BOR05, BOR06]. El sistema OLGA se modela según se indica en la tabla 3.10 [BOR06]. Después de este paso, el gas se lava con agua en un venturi scrubber (tabla 3.10). En este punto el gas está libre de partículas, alquitranes, álcalis, clorhídrico y amoníaco. Antes de la etapa de acondicionamiento, el gas se comprime pero la presión depende de sistema de reformado empleado. Para el reformado con vapor se comprime hasta 19 bar, para el reformado autotérmico hasta 95 bar y para la oxidación parcial hasta 70 bar.

En el caso en el que se emplea reformado de alquitranes (caso TR), se usa una unidad por gasificador. El gas procedente del gasificador se mezcla con el gas de síntesis recirculado del reactor de síntesis antes de alimentarse al reformador. Una fracción del gas de síntesis del gasificador se alimenta al combustor del reformador donde se quema con aire precalentado para regenerar el catalizador y calentar la arena del lecho que es recirculada al reformador. Para ajustar el ratio H_2/CO requerido por el catalizador de síntesis al lecho de reformado se alimenta una corriente de CO_2 procedente de la planta de Selexol, que ha sido precalentada previamente. El reactor de reformado y el combustor se modelan como se indica en la tabla 3.10. El gas de síntesis procedente del reformador de alquitranes se envía a ciclones de alta eficiencia para eliminar las partículas finas que hayan sido arrastradas y después se enfría hasta 400°C en una caldera de recuperación de calor para generar vapor sobrecalentado. Posteriormente las partículas más finas se eliminan en un filtro de candelas donde la mayor parte de los álcalis se han depositado sobre las cenizas volantes, que son retenidas en el filtro. Esto evita problemas de ensuciamiento en las siguientes etapas de enfriamiento hasta 100°C donde se aprovecha para generar vapor. Finalmente, el gas se lava con agua y se comprime en varias etapas hasta la presión de operación del reactor de síntesis.

3.2.2.3 Acondicionamiento del gas de síntesis

La configuración y los equipos presentes en el área de acondicionamiento de gas de síntesis es función de la tecnología de reformado seleccionada.

- Reformado de metano con vapor (SMR)

Antes de alimentar el gas de síntesis al proceso SPARG de reformado con vapor la concentración de sulfhídrico se reduce hasta 30 ppmv en la planta de Selexol y se hidrogenan las olefinas presentes en el gas de síntesis en un reactor de hidrogenación aguas abajo del proceso Selexol. El modelado de la planta de Selexol y del reactor de hidrogenación se indica en la tabla 3.10. Parte de la corriente de H₂S generada en la planta de Selexol, se mezcla con la corriente de entrada al reactor de síntesis para ajustar la concentración a 50ppmv y el resto se envía al proceso LO-CAT ya descrito anteriormente. Parte del gas de síntesis se envía al reformador y otra parte al combustor para satisfacer la energía requerida por las reacciones de reformado (tabla 3.10).

- Reformado autotérmico (ATR)

El gas de síntesis alimentado al ATR debe estar exento de sulfhídrico por lo que en primer lugar es procesado por la planta Selexol para disminuir la concentración de H₂S hasta 10 ppmv y posteriormente reducir su concentración hasta niveles de ppbv en un lecho de ZnO. El reformado autotérmico se modela según indica la tabla 3.10. Para ajustar el ratio H₂/CO requerido por el catalizador de síntesis, se alimenta al reformador una corriente de CO₂ procedente de la planta de Selexol, que ha sido precalentada previamente. Al igual que en el caso del SMR, parte del H₂S eliminado en la planta Selexol es enviado a la entrada del reactor de síntesis para alcanzar la concentración a la entrada de 50 ppmv requerida por el catalizador de S₂Mo.

- Reformado por oxidación parcial (POX)

En el caso de la oxidación parcial no se requiere desulfuración del gas porque no utiliza ningún tipo de catalizador que pueda desactivarse por la presencia de azufre. El reformador se modela como un reactor en equilibrio, operando a la presión máxima marcada por el reactor de WGS que está aguas abajo del mismo (70 bar), con el objetivo de ajustar la relación H₂/CO. La adición de oxígeno se ajusta para que la temperatura a la salida sea de 1400°C (tabla 3.10).

- Reformado de alquitranes (TR)

La tecnología de reformado de alquitranes sería la cuarta opción considerada para acondicionar el gas, reformando los hidrocarburos ligeros y ajustando el ratio H₂/CO, como se ha descrito en el apartado previo (3.2.2.2).

3.2.2.4 Lazo de síntesis

El lazo de síntesis puede dividirse en tres secciones, independientemente de la tecnología de reformado seleccionada: la planta de Selexol, el reactor de síntesis y el separador gas-líquido.

La planta de Selexol elimina el CO₂ presente en la corriente hasta alcanzar la concentración de 5% molar en la entrada del reactor. Para los casos en los que el gas no ha sido desulfurado, concretamente los casos TR y POX, la planta también cumple la función de eliminar H₂S en este punto del proceso para ajustarlo a los requerimientos del catalizador.

Para todas las tecnologías de reformado la planta de Selexol está diseñada para producir una corriente enriquecida en CO₂ y otra corriente enriquecida en H₂S. Para eliminar cada componente se emplean dos trenes de absorbedores por separado, uno para cada compuesto. El solvente saturado en H₂S es regenerado mediante stripping térmico mientras que el solvente saturado en CO₂ es sometido a una reducción de presión en un sistema de flashes para liberar el gas disuelto [UOP12]. El ácido sulfhídrico se absorbe siempre en primer lugar porque tiene mayor solubilidad que el CO₂. En los casos TR y POX una vez que el gas ha sido desulfurado en el primer absorbedor se alimenta seguidamente al segundo donde se elimina el CO₂. Para las configuraciones ATR y SMR la eliminación de H₂S y CO₂ se aplica a dos gases de síntesis procedentes de diferentes partes de la planta. Así, antes de dichos reformadores se elimina el H₂S del gas en el primer absorbedor. Aguas abajo, justo después del reformador y antes del reactor de síntesis el gas es de nuevo enviado a la planta de Selexol para eliminar el CO₂ en el segundo absorbedor. El modelado de la planta Selexol aparece en la tabla 3.10.

El reactor de síntesis ha sido modelado como se describió para el caso del gasificador de lecho de arrastre (apartado 3.2.1.3). Como se indicó en la introducción del apartado 3.2, en este caso sólo se han considerado los catalizadores de S₂Mo. El gas de salida del reactor se enfría hasta condensar los alcoholes presentes en el efluente del reactor y se introducen en un separador gas-líquido. Los condensados se envían al tren de separación y los gases incondensables se recirculan al proceso. La cantidad de gas no convertido enviado al reformador se ajusta para que la concentración de hidrocarburos ligeros a la entrada del reactor sea del 8% molar, ya que se asume que es el máximo valor de inertes que no disminuye la conversión en el reactor.

3.2.2.5 Tren de separación

El tren separación empleado coincide con el descrito en el apartado 3.2.1.4 para el caso del gasificador de lecho de arrastre. La configuración es la correspondiente al catalizador de S₂Mo con una estabilizadora que separa ligeros y metanol por cabeza, un tamiz molecular para separar el agua de la corriente de fondo de la estabilizadora y un tren de columnas para separar etanol, propanol y butanol.

3.3 Aspectos del modelado

A continuación se describen varios aspectos del modelado del proceso como es el modelado de cada unidad de proceso en Aspen Plus, los métodos termodinámicos elegidos, el modo en que se ha llevado a cabo la integración energética de la planta y la evaluación económica del proceso.

3.3.1 Modelado en Aspen Plus

En la siguiente tabla se han recopilado todos los aspectos más importantes del modelado en Aspen Plus de todas las unidades de procesos empleadas en las diferentes configuraciones (ver tabla 3.10).

3. METODOLOGÍA

<i>Pre-tratamiento y Gasificación</i>	
Pirólisis	Proceso autosuficiente e independiente energéticamente del resto de planta. Secado inicial de biomasa hasta 7% con gases de combustión. Reactor de pirólisis modelado como reactor Ryield con distribución de productos según tabla 3.6, operando a 500°C y P=1 bar [RIN06].
Gasificador EF	Modelado como reactor de equilibrio RGibbs a 1.300°C. 60 bar para catalizador de Rh y 70 bar para catalizador de S ₂ Mo. Ratio 0,77-0,76 kg O ₂ /kg bioslurry. Pérdidas de calor 1% (PCS bioslurry)
Secadero ¹	Modelado como una combinación de intercambiadores, mezcladores y reactores Ryield: 1) Reducción de humedad en la biomasa de 30% a 12% w/w en reactor Ryield a 25°C; 2) Eliminación de agua adiabáticamente con gas de combustión (T _{gas combustión} =500°C); 3) Gas te combustión húmedo transfiere calor para secar la biomasa calentándola hasta 70°C. Caudal de gas de combustión ajustado para alcanzar la temperatura de 150°C. Consumo eléctrico: 75 Weh/ton agua evaporada [Vendedor].
Molino ¹	No modelado en Aspen Plus. Consumo eléctrico: 8 kWe/MWth biomasa [BER05].
Gasificador CFB	Gasificador: reactor Ryield basado en correlaciones experimentales [SPA05], P=2 bar, Vapor a 4 atm and 150°C; Combustor: reactor RGibbs a 985°C y 2 bar, 20% de exceso de aire para quemar el char del gasificador. Temperatura de gasificación determinada por balance energético del gasificador. Pérdidas de calor 2% de la energía de la biomasa alimentada (PCS). Ver referencias [VIL08, SPA05] para más detalles sobre modelado del gasificador.
<i>Limpieza y acondicionamiento de gas</i>	
Ciclón	Modelado como una válvula con pérdida de carga ΔP=0,03 bar.
Enfriamiento con agua	Modelado como un mezclador al que se adiciona agua pulverizada para reducir la temperatura del gas. El caudal de agua se controla para que la temperatura de salida del gas sea de 500°C
HRSG	Intercambiador de calor. Temperatura de salida del gas = 400°C. ΔP=0,2 bar
Filtro de candelas	Modelado como una válvula con ΔP=-0,5 bar
Lavador OLGA	Separador ideal (Sep). Fracción de separación de alquitranes=99,9%, Fracción de vapor del gas a la salida=1; Aire para regeneración del solvente: 0.59 kg/kg gas, T _{aire} =180°C [BOR06].
Lavador venturi	Flash adiabático, caudal de agua ajustado a 1m ³ agua/1000 m ³ gas [HAM03], ΔP=0,5 bar
Selexol para eliminación de H ₂ S	Separador ideal (Sep). Fracción de separación de agua=100%. Fracción de separación de H ₂ S ajustada para alcanzar la concentración de H ₂ S requerida según la tecnología de reformado. ΔP=0,5 bar, T _{entrada} =40°C. Consumo de vapor de baja (120°C): 282 kWth/kmol H ₂ S eliminado ² . Consumo eléctrico 29,6 kWe/kmol H ₂ S eliminado. [DOC96]
Selexol para eliminación de CO ₂	Separador ideal (Sep). Fracción de separación de agua=100%. Fracción de separación de CO ₂ ajustada para obtener 8% molar CO ₂ a la entrada del reactor. Para catalizador S ₂ Mo separación de H ₂ S ajustada para alcanzar 50ppmv a la entrada del reactor (50 ppmv). Separación de CO e H ₂ =1%. ΔP=0,5 bar, T _{entrada} =40°C. Consumo eléctrico [DOC94]= 205 kJe/kg CO ₂ eliminado.
Lecho de ZnO	Separador ideal (Sep). Adiabático, ΔP =0,25 atm, Separación de H ₂ S=99,9%. T _{entrada} =375°C.
Reactor de hidrogenación	Reactor estequiométrico (RStoic). Adiabático. T _{entrada} =375°C, ΔP =0,25 bar, Reacciones: C ₂ H ₄ + H ₂ →C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ +2H ₂ →C ₂ H ₆ . Conversión=100%.

¹Etapas de secado y molienda previas a gasificador de lecho fluido indirecto

²Para los casos de lecho de arrastre no se ha tenido en cuenta este consumo de vapor.

Tabla 3.10. Modelado de equipos en Aspen Plus (1ª parte).

3. METODOLOGÍA

<i>Limpieza y acondicionamiento de gas</i>	
WGS ácida	Reactor de equilibrio (REquil), Isotérmico $T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 0,5$ bar, Reacción $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
Lavador OLGA	Separador ideal (Sep). Fracción de separación de alquitranes=99,9%, Fracción de vapor del gas a la salida=1; Aire para regeneración del solvente: 0.59 kg/kg gas, $T_{\text{aire}}=180^{\circ}\text{C}$ [BOR06].
Lavador venturi	Flash adiabático, caudal de agua ajustado a 1m^3 agua/ 1000m^3 gas [HAM03], $\Delta P=0,5$ bar
Selexol para eliminación de H_2S	Separador ideal (Sep). Fracción de separación de agua=100%. Fracción de separación de H_2S ajustada para alcanzar la concentración de H_2S requerida según la tecnología de reformado. $\Delta P=0,5$ bar, $T_{\text{entrada}}=40^{\circ}\text{C}$. Consumo de vapor de baja (120°C): 282 kWth/kmol H_2S eliminado ² . Consumo eléctrico 29,6 kWe/kmol H_2S eliminado. [DOC96]
Selexol para eliminación de CO_2	Separador ideal (Sep). Fracción de separación de agua=100%. Fracción de separación de CO_2 ajustada para obtener 8% molar CO_2 a la entrada del reactor. Para catalizador S_2Mo separación de H_2S ajustada para alcanzar 50ppmv a la entrada del reactor (50 ppmv). Separación de CO e $\text{H}_2=1\%$. $\Delta P=0,5$ bar, $T_{\text{entrada}}=40^{\circ}\text{C}$. Consumo eléctrico [DOC94]= 205 kJe/kg CO_2 eliminado.
Lecho de ZnO	Separador ideal (Sep). Adiabático, $\Delta P = 0,25$ atm, Separación de $\text{H}_2\text{S}=99,9\%$. $T_{\text{entrada}}=375^{\circ}\text{C}$.
Reactor de hidrogenación	Reactor estequiométrico (RStoic). Adiabático. $T_{\text{entrada}}=375^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 0,25$ bar, Reacciones: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. Conversión=100%.
WGS ácida	Reactor de equilibrio (REquil), Isotérmico $T=400^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 0,5$ bar, Reacción $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
LO-CAT	Reactor estequiométrico (RStoic), Isotérmico $T=45^{\circ}\text{C}$, Reacción= $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Conversión=100%
SMR	Reformador tubular: Equilibrio químico (RGibbs) $P=17$ bar, $T_{\text{salida}}=900^{\circ}\text{C}$. Aproximación al equilibrio = -25°C . Ratio vapor/carbono = 1,2 (C en hidrocarburos). Adición de CO_2 para alcanzar ratio $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ a la entrada del reactor de síntesis. Combustor: Equilibrio químico (RGibbs) $P=1$ atm, $T=1100^{\circ}\text{C}$. 15% de exceso de aire. El combustor satisface el calor demandado por el reformador quemando parte del gas de síntesis.
ATR	Reactor de equilibrio tipo RGibbs. Adiabático. $\Delta P=0,5$ bar. $P_{\text{entrada}}=95$ bar. Ratio Vapor/Carbono= 1,3 (C en hidrocarburos). CO_2 añadido para alcanzar el ratio $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ a la entrada del reactor de síntesis. Adición de oxígeno para alcanzar la temperatura de 1.000°C a la salida. 2% de CH_4 no se reforma.
POX	Equilibrio químico (RGibbs) Adiabático. $\Delta P=0,5$ bar. $P_{\text{entrada}}=70-100$ bar ³ . Adición de oxígeno para alcanzar la temperatura de 1400°C a la salida.
TR	Reformador: Reactor estequiométrico (RStoic) $P=2$ bar, $T=870^{\circ}\text{C}$, Conversión de vapor e hidrocarburos a CO e H_2 [PHI07]: $\text{CH}_4=80\%$, $\text{C}_2\text{H}_6=99\%$, $\text{C}_2\text{H}_4=90\%$, Tars=99,9%, NH_3 conversión a N_2 e $\text{H}_2= 90\%$, reacción de WGS en equilibrio; CO_2 adicionado para ajustar ratio H_2/CO a la entrada del reactor. Combustor: Equilibrio químico (RGibbs) $P=1,97$ bar, $T=971^{\circ}\text{C}$, 30% exceso aire. El combustor satisface la demanda de calor del reformador quemando parte de la alimentación.
ASU	No se ha modelado en Aspen Plus. Consumo eléctrico: 0,3 kWh/kg O_2 [HAM03]

³Para el caso CFB-POX la presión de operación es 70 bar según la limitación del reactor de WGS (apartado 3.2.2.3) y para el caso EF-POX es 100 bar al no estar el reactor de WGS aguas debajo del reformador.

Tabla 3.10. Modelado de equipos en Aspen Plus (2ª parte).

<i>Síntesis de Etanol</i>	
Reactor	Reactor tipo Ryield. Isotérmico. Temperatura fijada según tabla 3.1, $\Delta P=0,5$ bar. Cálculo de distribución de compuestos a la salida basados en las selectividades y conversión del catalizador (tabla 3.1).
<i>Área de separación</i>	
Separador Gas-líquido	Separador tipo bifásico (Flash2). Adiabático, $T_{\text{entrada}}=20^{\circ}\text{C}$, $\Delta P=0,5$ bar
Estabilizadora	Modelo de destilación riguroso (Radfrac). Recuperación de componentes clave: Metanol por cabeza= 99%. Etanol por fondo=99%. Condensador parcial. $P= 2$ bar.
Tamiz molecular	Separador ideal (Sep). Separación de agua=99,9%. $T_{\text{entrada}}=150^{\circ}\text{C}$.
Tren de destilación	Columnas modelo aproximado (DSTWU). Componentes clave= 99%, Relación de reflujo = 1,1 el reflujo mínimo.
<i>Producción de potencia</i>	
Turbinas de vapor	Modelo isentrópico. $\eta_{\text{isentrópica}}=90\%$, $\eta_{\text{mecánica}}=95\%$.
Turbina de gas	Compresor: Modelo isentrópico. $\eta_{\text{isentrópica}}=78\%$, $\eta_{\text{mecánica}}=99\%$. Ratio de presión=17 Expander: Modelo isentrópico. $\eta_{\text{isentrópica}}=90\%$, $\eta_{\text{mecánica}}=99\%$. Cámara de combustión: Reactor de equilibrio químico (RGibbs). Adición de aire hasta alcanzar 550°C a la salida del expander ($T_{\text{entrada expander}} \sim 1.200^{\circ}\text{C}$).
<i>Equipos auxiliares</i>	
Compresores	Modelo isentrópico. $\eta_{\text{isentrópica}}=78\%$, $\eta_{\text{mecánica}}=99\%$.
Bombas	Modelo isentrópico. Eficiencia Global: $\eta=80\%$.
Expander	Modelo isentrópico. $\eta_{\text{isentrópica}}=90\%$, $\eta_{\text{mecánica}}=95\%$.

Tabla 3.10. Modelado de equipos en Aspen Plus (parte final).

3.3.2 Métodos termodinámicos

En la simulación de la planta completa se han empleado tres métodos termodinámicos diferentes. En la pirólisis de biomasa y en el tren de separación se ha seleccionado el método NRTL, ya que la presión de operación de estas áreas es casi atmosférica y el comportamiento de la fase líquida es no ideal. Las áreas de gasificación, limpieza, acondicionamiento y lazo de síntesis operan en rangos muy amplios de presión y temperatura con mezclas de componentes polares y no polares [ASP07], por lo que se han modelado con las ecuaciones de estado RKS-BM. Para el modelado del separador gas líquido a presión se ha seleccionado el método NRTL con las ecuaciones de estado Redlich-Kwong, ya que es el método sugerido por Patel [PAT01] en su estudio sobre métodos termodinámicos que describen correctamente el equilibrio gas-líquido en separadores de mezclas de alcoholes.

3.3.3 Integración energética

El objetivo de llevar a cabo una integración energética del proceso es emplear el calor disponible en determinados puntos de la planta para satisfacer las diferentes demandas térmicas del proceso. Todas las configuraciones han sido diseñadas para maximizar la producción de etanol sin importar energía (autosuficientes energéticamente). No obstante también se han planteado escenarios para algunas configuraciones en las que se ha importado gas natural y electricidad, con el fin de evaluar la opción de mejorar la economía del proceso, Esta importación de energía se ha realizado sin violar la reducción de emisiones impuestas por

la regulación para poder considerar el etanol producido como biocombustible, como se explicará en el apartado 3.4.

En todo momento se ha buscado una red de intercambio lo más simple posible, por lo que se ha evitado realizar un análisis Pinch ya que suelen dar lugar a redes complejas. La sección de pretratamiento de biomasa para el gasificador de lecho de arrastre (planta de pirólisis), se ha diseñado como autosuficiente e independiente de resto de la planta. En todas las configuraciones evaluadas, existen corrientes que deben ser calentadas (demanda de calor) y otras que deben ser enfriadas (oferta de calor). Por ello, el primer paso es calcular el calor demandado y ofertado en los diferentes puntos de la planta así como su nivel térmico. Después, se eligen los intercambios de calor entre las corrientes frías y calientes con los siguientes criterios:

- 1) Se favorece el intercambio entre corrientes cercanas, es decir, que se encuentren dentro de la misma sección o área de proceso.
- 2) Se establece un salto mínimo de temperatura entre corrientes calientes y frías, siendo de 20°C para intercambios líquido-líquido, 30°C para intercambios líquido-gas y 40°C para intercambios gas-gas.

En todas las configuraciones existe un exceso de oferta de calor. Por ello, una vez satisfecha la demanda de las corrientes frías del proceso, el calor sobrante se emplea para generar vapor de alta presión. El vapor generado se empleará para la producción de electricidad y para su consumo en diferentes puntos de la planta, que dependerá del tipo de configuración. En los casos de autosuficiencia, cuando la demanda eléctrica global de la planta no sea cubierta con la expansión del vapor generado en la planta, parte del gas de síntesis se envía a una turbina de gas para generar electricidad. En los casos en los que se considera la importación de energía no existe este consumo de gas de síntesis sino que se importa la electricidad directamente de la red.

En las configuraciones con gasificadores de lecho de arrastre, las corrientes de la planta disponibles para generar vapor son principalmente la salida del gasificador, la salida del reformador y el calor liberado en los reactores isotermos de síntesis de alcoholes y de ajuste de WGS. La presión de operación del reformador autotérmico fija la presión del ciclo de vapor, ya que es la mayor presión que es necesario suministrar a la planta. La parte de caudal de vapor generado, que no es enviado al reformador, se expande en una turbina de vapor generando electricidad. En el caso del reformado por oxidación parcial no existe este consumo de vapor, por lo que todo el vapor generado se expande para la producción de electricidad. En ambos casos, se realiza una extracción de vapor de media que se alimenta a los hervidores de las columnas de destilación.

Para las configuraciones del gasificador de doble lecho, las corrientes de la planta disponibles para generar vapor son principalmente la salida del gasificador, los gases de salida del combustor del gasificador, la salida del reformador y el calor liberado en el reactor isotermo de síntesis de alcoholes. Además, en los casos con reformador SMR y TR, los gases de salida del combustor del reformador son una fuente importante de calor. Una vez generado el vapor de alta presión con el calor disponible, el gas se expande generando electricidad, hasta

la presión de suministro de vapor al gasificador. En este punto se realiza una primera extracción para satisfacer la demanda del gasificador y otra segunda extracción para suministrar calor a los hervidores de las columnas de destilación. Después, el gas se expande hasta la presión atmosférica, se condensa y se recircula a la etapa de generación de vapor, cerrando el ciclo. En el caso de reformador autotérmico, antes de la expansión del vapor de alta, se realiza una extracción para satisfacer la demanda del reformado. Cuando se opera con el reformado con vapor, se realiza una extracción de vapor de media, anterior a la extracción del gasificador, para suministrar vapor al reformador.

Por otra parte, los enfriamientos hasta 60°C y 40°C se realizan con aire y con agua respectivamente. En la salida del reactor de síntesis, donde es necesario enfriar hasta 20°C, se emplea un ciclo de refrigeración con amoníaco.

3.3.4 Evaluación económica del proceso

El estudio económico de la planta se ha realizado fijando una tasa interna de retorno del 10%, amortización a 10 años y una financiación basada únicamente en recursos propios. Con esas condiciones se calcula el precio mínimo de venta de etanol (PMVE), es decir, aquel que hace cero el Valor Actual Neto (VAN). Los parámetros económicos para el análisis de flujos de caja se muestran en la tabla 3.11.

Parámetros	Valores
Tasa interna de retorno	10%
Deuda/Financiación propia	0/100%
Vida útil de la planta	20 años
Depreciación (Lineal)	10 años
Valor de rescate	0 M\$
Tiempo de construcción	1 año
Impuesto de Sociedades	30%
Capital circulante ¹	1 mes de costes de operación
Terreno ^{1,2}	6% CTI

¹La inversión en terreno y capital circulante se recupera al final de la vida de la planta.

² CTI: Capital total instalación.

Tabla 3.11. Datos económicos para el cálculo de los flujos de caja.

Los costes de capital y los costes de operación de la planta se han calculado basándose en datos suministrados por vendedores, manuales de ingeniería [SEI03, LUD08, GRE97] y publicaciones científicas sobre producción de biocombustibles [PHI07, DUT09, HAM03, NRL06b] (ver tabla 3.15).

Los costes de capital hacen referencia tanto a costes directos como indirectos. En primer lugar, se calcula el coste directo de los equipos que forman parte de la planta. La mayor parte de los equipos se han escalado mediante la siguiente ecuación 3.1 de escalado:

$$C = C_0 \cdot \left(\frac{S}{S_0} \right)^f \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

Siendo f el factor de escalado suministrado por la referencia de la que se extrae el coste del equipo, S es el parámetro del equipo utilizado para el escalado y C el coste del mismo, indicando con el subíndice 0 el equipo de referencia. Los costes de referencia de los equipos más importantes de la planta aparecen en la tabla 3.15. Si el coste del equipo de referencia no incluye los costes directos de instalación se multiplica por un factor que incrementa el coste del equipo. Si la referencia no indica el valor de este factor se asume el valor de 2.47 [HAM03] según la tabla 3.12.

Costes directos [PHI07]	% CCE
Instalación de los equipos	39
Instrumentación y control	26
Tuberías	31
Sistema eléctrico	10
Edificación (incluyendo servicios)	29
Acondicionamiento del terreno	12
Costes directos totales	147%

Tabla 3.12. Factores para estimación de costes directos de los equipos como un porcentaje del coste de compra de cada equipo (%CCE).

En el caso de los intercambiadores de calor, se han utilizado las correlaciones indicadas por Seider et al. [SEI03] para intercambiadores de doble tubo, si el área de intercambio es inferior a 200 ft², y las correlaciones para intercambiadores de carcasa-tubo con tubos en U, si el área requerida es superior a 200 ft². Para el cálculo del área de intercambio se ha utilizado la ecuación 3.2, asumiendo para el salto de temperaturas que el intercambio de calor es contracorriente puro:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_m} \quad \text{(Ecuación 3.2)}$$

A= área de intercambio (ft²)
 U= coeficiente de intercambio (Btu/(ft²h))
 ΔT_m= temperatura logarítmico media

Los coeficientes de intercambio se han tomado de distintas referencias bibliográficas [LUD08, GRE97] en función del tipo de fluido que circula por el intercambiador (tabla 3.13).

Una vez calculado el coste de instalación de cada equipo se corrige el efecto de la inflación mediante los índices de costes CEPCI, obteniendo los costes referidos al año 2010. El coste total de instalación (CTI) se calcula mediante la suma de todos los costes directos de los equipos de la planta. Finalmente los costes indirectos se calculan como un porcentaje del CTI como muestra la tabla 3.15.

3. METODOLOGÍA

Tipo de intercambio	Coefficiente global de intercambio (W/m ² K)
Gas – Gas	340,71
Gas – Líquido	851,78
Gas – Aire	499,71
Precalentamiento de vapor	738,21
Generación de vapor	738,21
Sobrecalentamiento de vapor	340,71

Tabla 3.13. Coeficiente global de intercambio de calor para el cálculo del área de los intercambiadores.

Costes indirectos	% CTI
Ingeniería de diseño y gestión	7,9%
Gestión y control de contratas	2,2%
Repuestos y otros costes	2%
Formación de operarios	1%
Asistencia de puesta en marcha	1%
Contingencias de construcción	15%
Costes indirectos totales	29,1%

Tabla 3.14. Factores para estimación de costes indirectos de los equipos como un porcentaje del coste total de la instalación (%CTI).

Los costes de operación se calculan según muestra la tabla 3.16. Por una parte, los costes fijos se estiman como un porcentaje del CTI y los costes variables se calculan en función de los consumos de la planta. Como se demostrará más adelante, el coste de operación más importante es la biomasa que depende de factores como la localización de la planta y la demanda del mercado. En este trabajo se ha asumido un coste base de 66 \$/T seca de biomasa (3 \$/GJ_{PCS}) con el objeto de comparar con otros estudios BTL previos [PHI07, HAM03], pero la incertidumbre es muy alta. Por ello se ha realizado un análisis de sensibilidad del precio de venta de etanol con respecto al precio de la materia prima que se muestra en el apartado de resultados. En los casos en los que se importa gas natural también se ha realizado un análisis de sensibilidad puesto que también está sujeto a las variaciones del mercado [REY15]. Por otra parte, el mínimo precio de etanol que hace la planta rentable está afectado por las ventas de otros alcoholes como metanol, propanol, butanol y pentanol, cuya distribución dependerá del tipo de catalizador empleado. El precio de venta del metanol es fijado a 243 \$/T [BUR10] mientras que para todos los alcoholes superiores a etanol se asume el precio de mercado del butanol, 760 \$/T [BUR09].

3. METODOLOGÍA

Equipos	Coste Base (M\$)	Año de Referencia	Factor de escalado	Equipos	Base de escalado	Factor de instalación ¹	Ref.
Planta de pirólisis	44,8	2.003	0,70	T biomasa seca /día	2.000	1	[HER10]
Gasificador EF +Enfriamiento ²	120,05	2.006	0,70	Alimentación de bioslurry (MW _{LHV})	730	1	[BAI07]
Filtro de candelas	2,7	2.008	0,70	Kmol gas alimentado/h	6.500	2,47 ⁴	Fab. ³
Unidad de separación de aire	254,55	2.007	0,70	T de oxígeno producido/día	533,3	1	[WOO07]
Compresión de oxígeno	7,82	2.009	0,70	Consumo eléctrico (MWe)	38,23	1,32	Fab.
Reactor de ajuste de CO	36,90	2.001	0,85	Kmol CO+H ₂ /h	15.600	1	[HAM03]
Lavador húmedo	2,8	2.002	0,70	m ³ de gas de síntesis/s	12,1	1,86	[HAM03]
Proceso OLGA	2,3	2.008	0,65	Nm ³ gas a la entrada/h	6.131	1	Fab.
Reformado ATR / POX	31,02	2.009	0,67	m ³ _{STP} a la salida/s	119,6	2,47	[HAS08]
Reformado SMR	41,00	2.002	0,60	kmol HC entrada/h	1.277	1	[SIM02]
Planta de Selexol	48,00	2.000	0,75	kmol CO ₂ eliminados/h	9.909	1	[HAM03]
Lecho de ZnO	0,08	2.002	0,56	lb de gas de síntesis/h	179.000	2,47 ⁴	[PHI07]
Reactor de síntesis	7,0	2.002	0,60	tonelada de etanol/h	87,50	2,10	[HAM03]
Turbina de vapor	23,50	2.007	0,70	Generación de electricidad (MWe)	50	1	Fab.
Estabilizadora	0,01	2.002	0,70	Número de platos	70	1	[PET03]
Tamiz Molecular	0,90	2.002	0,70	lb de gas de síntesis/h	64.500	2,47 ⁴	[PHI07]
Columnas de destilación	0,48	1.998	1,32	lb de gas de síntesis/h	63.468	2,10	[PHI07]
Turbina de gas + caldera	20,7	2.002	0,70	Generación de electricidad (MWe)	26,30	2,47 ⁵	[HAM03]

¹ El factor de instalación es 1 si el coste base de referencia ya incluye los costes directos asociados a su instalación.

² El coste de gasificador ha sido estimado escalando un gasificador de lecho de arrastre para slurry de carbón (E-Gas). El coste base se ha incrementado un 30% porque la presión de operación de nuestro caso es superior al caso de referencia (42 bar) y debido a la incertidumbre que tendría su diseño para biomasa.

³ Coste suministrado por el fabricante de la tecnología.

⁴ Se ha incrementado un 40% el coste de un compresor convencional suministrado por un fabricante debido al riesgo que representa trabajar con oxígeno.

⁵ Ha sido calculado como se indica en la tabla 3.10.

Tabla 3.15. Datos para el cálculo de los costes de capital de los principales equipos de la planta.

3. METODOLOGÍA

Costes fijos de operación	% CTI
Operarios	1,56%
Material	1,50%
Gastos generales	3,07%
Servicios de gerencia y operación	0,44%
Costes de comercialización, marketing, logística y otros	1,32%
Seguros	0,50%
Total	8,39%

Costes variables de operación	
Biomasa (\$/T seca)	66
Gas natural (\$/GJ) ¹	9
ATR catalizador (\$/kg) ²	10,3
SMR catalizador (\$/kg) ³	25,0
TR catalizador (\$/kg) ²	10,3
Rh catalizador (\$/kg catalizador) ⁴	4232
S ₂ Mo catalizador (\$/kg catalizador) ⁵	11,57
Lo-Cat reactivos (\$/kg azufre generado)	0,15
Agua residual (\$/m ³)	0,6
Reactivos de tratamiento de aguas (\$/T)	0,12
Agua desmineralizada (\$/T)	0,34
Gestión de cenizas (\$/T)	29,02

¹ Precio medio del gas natural en la última década [IEA12].

² El coste del catalizador se ha calculado considerando 1.750 h⁻¹ de velocidad espacial, un reemplazo anual del 25% de catalizador y una densidad de 910 kg/m³.

³ El coste de catalizador se ha calculado considerando 5000 h⁻¹ de velocidad espacial, 15% de reposición de catalizador anual, densidad de catalizador= 1200 kg/m³;

⁴ El coste del catalizador se ha calculado considerando un reemplazo anual del 20%, una densidad de 550 kg/m³ con un contenido en rodio del 6% p/p [HU07a], considerando el precio del rodio 70,5 \$/g (Octubre 2010 [HER10])

⁵ Se reemplaza el 20% del catalizador al año y su densidad es de 625 kg/m³

Tabla 3.16. Datos para el cálculo de los costes de operación considerando 8.000 horas de operación al año.

3.4 Análisis de ciclo de vida del proceso

Los objetivos del análisis de ciclo de vida (ACV) de este proceso son: (1) determinar las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al sistema de producción de etanol y (2) cumplir con la reducción de emisiones de estos gases impuesta por la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de Abril de 2009, para que un biocombustible o biolíquido sea considerado como tal. El sistema que se analiza en el presente trabajo comprende las siguientes etapas: cultivo y transporte de biomasa a la planta de producción, conversión de la biomasa a etanol y transporte y distribución de etanol a las estaciones de servicio. Al sistema que comprende estos límites se le denomina en inglés “Well-To-Tank” (WTT) o de la cuna al tanque. Para los cálculos de las emisiones de gases de efecto invernadero de cada etapa se han seguido las indicaciones de la normativa ISO 14040. No se han

considerado otros impactos medioambientales como eutrofización, acidificación o disminución de capa de ozono. Los cálculos del ACV se han incluido en una hoja de cálculo que permite tener en cuenta, tanto el uso de energía fósil, como el de gas natural o electricidad, en la etapa de conversión. A continuación se explican en detalle las suposiciones y cálculos realizados en el ACV.

El primer paso en todo ACV es definir el sistema a estudiar y los límites que lo comprenden. El siguiente punto es especificar la unidad funcional a la que se van a referir todos los cálculos. A continuación, se identifican los impactos que van a ser evaluados haciendo hincapié en el tipo de emisiones que van a ser consideradas. Después se realiza un análisis de inventario calculando la cantidad de productos químicos que han sido empleados en el proceso y son fuente de emisiones. En esta etapa del ACV también se identifican los factores de emisión asociados a cada producto que, junto con la cantidad empleada, permitirá calcular las emisiones generadas. Por último, empleando todos los datos recopilados se determinará el total de emisiones asociadas al sistema.

3.4.1 Definición del sistema y la unidad funcional

Se han decidido estudiar las tres configuraciones de proceso que dan mejores resultados económicos. Como se mostrará en el apartado de resultados del presente trabajo, estas configuraciones corresponden al gasificador de doble lecho con las tecnologías de reformado SMR, POX y TR.

El tamaño de la planta es del 500 MWth referido al total de energía alimentada (en base al PCS). Cuando sólo se alimente biomasa, supondrá 2.140 T/día de biomasa seca. En los casos en los que se importe energía fósil en forma de gas natural o electricidad se reducirá proporcionalmente. La planta operará durante 20 años y estará localizada en el valle del Duero, concretamente en la provincia de Soria, Comunidad Autónoma de Castilla y León (España). En esta zona existe una gran superficie de terreno cultivada de chopo debido a las condiciones climáticas favorables, y es lo suficientemente extensa para satisfacer la demanda de la planta. Según el informe anual del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente [MAA07], la superficie ocupada por choperas en Castilla y León en 2007 era de 87.260 hectáreas, mientras que la planta necesitará una superficie de 50.817 hectáreas (esto se justificará en el apartado 3.4.3).

Las etapas del análisis de ciclo de vida que se han considerado son cultivo y transporte de la biomasa, producción de etanol y transporte a la estación de suministro del combustible. Según lo indicado por la directiva europea 2009/28/CE, las emisiones asociadas a la fabricación de maquinaria y repuestos de la misma no serán consideradas. En el análisis, se han utilizado datos nacionales siempre que ha sido posible o datos de la Unión Europea.

Dado que el objetivo principal de este trabajo es la producción de etanol para su uso como biocombustible, se ha elegido como unidad funcional 1 MJ de etanol basado en el poder calorífico inferior (PCI). Además de etanol, en la síntesis de alcoholes se producen metanol y propanol. Otro subproducto del proceso es el azufre generado en el proceso LO-CAT, aunque la cantidad que se genera no es significativa al compararla con los otros productos del proceso.

Cuando se emplea el reformado POX en el proceso, se produce electricidad que es vendida directamente a la red.

3.4.2 Evaluación de impactos

Los gases de efecto invernadero a considerar dentro del estudio son: CO₂, CH₄ y N₂O. La cantidad emitida de estos gases será convertida a emisiones de CO₂ equivalente (CO_{2equiv}), mediante un factor de conversión que será función del poder de calentamiento global de los mismos. En la Directiva Europea de 2.009 aparece la equivalencia en CO₂ de los gases a tener en cuenta [DIR09]:

$$gCO_{2\text{equiv}} = gCO_2 + 23 \cdot gCH_4 + 296 \cdot gN_2O \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

El cálculo de las emisiones de gases de efecto invernadero se hace siguiendo las pautas del Anexo V de la Directiva Europea 2009/28/CE, según la ecuación 3.4:

$$E = e_{ec} + e_l + e_p + e_{td} + e_u - e_{sca} - e_{ccs} - e_{ccr} - e_{ee} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

En este proceso se tendrán en cuenta las siguientes consideraciones: (1) no se llevará a cabo captura de CO₂ por lo que los térmicos e_{ccs} y e_{ccr} son cero; (2) se considera la realización de prácticas agrícolas convencionales, es decir, no hay mejoras en estas tareas que conlleven un almacenamiento de CO₂, por lo que el término e_{sca} también es cero; (3) no existe cambio en el uso del suelo, ya que la superficie de cultivo requerida por la planta es inferior a la que ya existe en zona en la que se situará la planta, por lo tanto el término e_l es nulo; (4) en ninguna de las configuraciones evaluadas se ha considerado la generación de electricidad por cogeneración, por lo que el término e_{ee} también es nulo; (5) las emisiones procedentes del uso de biolíquidos y biocarburantes (e_u) son nulas, según indica el anexo V de la directiva europea.

Queda por tanto la expresión para el cálculo de emisiones del Anexo V reducida a la Ecuación 3.5.

$$E = e_{ec} + e_p + e_{td} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

El término e_{ec} hace referencia a las emisiones asociadas al cultivo y la extracción de la materia prima. El término e_p hace referencia a las emisiones asociadas al proceso de producción de etanol. Por último, el término e_{td} es la suma de otros dos términos: emisiones en el transporte de la materia prima (e_{tmp}) y emisiones en la distribución del producto final (e_{tdp}).

Para el cálculo de las emisiones asociadas a la unidad funcional (1 MJ de bioetanol), se han tenido en cuenta las emisiones de todas las operaciones a lo largo de la vida útil de la planta, y posteriormente se han dividido en partes iguales por el total de MJ producidos de etanol a lo largo de los 20 años de vida.

3.4.3 Inventario del análisis de ciclo de vida

Para cada etapa del análisis de ciclo de vida, se calculan las emisiones directas e indirectas de los gases de efecto invernadero para después convertirlas a emisiones de CO₂

equivalente utilizando factores de emisión. Las emisiones indirectas están relacionadas con la producción de químicos, fertilizantes, electricidad, combustibles fósiles, etc. usados en las diferentes etapas del proceso.

3.4.3.1 Cultivo de la biomasa

Los datos para el cultivo del chopo en Castilla y León se han tomado de bibliografía [GAS09, GON10, GON12]. Para el cálculo de las emisiones de ésta etapa se han tenido en cuenta las siguientes suposiciones:

- No existe cambio de uso del terreno, ni directo ni indirecto, puesto que las tierras seleccionadas ya estaban siendo usadas para el cultivo del chopo.
- Las emisiones relacionadas a la preparación y siembra del terreno se asocian a la cosecha de la biomasa al final de cada periodo de rotación.
- El astillado de la madera de chopo tiene lugar en la planta de etanol pero sus emisiones se consideran dentro de la etapa de recolección. Durante el astillado se asume una pérdida del 2,5% de la biomasa [EDW11].
- No se ha considerado el transporte de personas que haya tenido lugar durante el periodo de estudio, tanto el transporte del agricultor a la plantación de chopo, como el transporte del personal de la planta de bioetanol. La simplificación se ha hecho teniendo en cuenta que la contribución del transporte de personas implicadas al total de emisiones, es mínima [GON12].

La plantación de chopo se hace con una densidad de 10.000 plantas por hectárea. La duración total de cultivo son 16 años. En el primer año, se lleva a cabo la preparación del terreno y el cultivo de las estacas. Entonces comienzan los tres ciclos de cinco años cada uno, durante los que el chopo producirá madera para abastecer a la planta. Cada cinco años, los árboles se cortan a la altura de la superficie y la madera es recolectada y enviada a planta. Al final del tercer ciclo, los troncos y raíces, que han quedado en el terreno después de la tala, se tratan con insecticida para evitar que las raíces vuelvan a brotar. Después de tres meses se vuelven a plantar estacas nuevas. La producción media por hectárea para cada ciclo de cultivo es de 72 T/ha de biomasa en base seca.

Para poder estimar los consumos en esta etapa de cultivo, en primer lugar se han calculado las hectáreas necesarias. Se ha tenido en cuenta que a pesar de que el crecimiento de la biomasa se da a lo largo de cinco años, cada año la plantación debe proporcionar la biomasa que requiere la planta de bioetanol. Por este motivo, se decide dividir el terreno en cinco sectores cada uno con la superficie necesaria para satisfacer la demanda anual de la planta. Dicha demanda es de 2.140 T de biomasa en base seca, teniendo en cuenta las horas de operación de la planta (8000 h/año), la pérdidas de biomasa en el transporte (2,5%) y la producción media por hectárea de cada ciclo del cultivo (72 T/ha), se obtiene un superficie anual de cultivo de 10.163 ha. Teniendo en cuenta los cinco sectores, la superficie total a cultivar es de 50.817 ha. Cada sector recibirá los mismos tratamientos y labores agrícolas pero en años consecutivos. Con seis años de antelación a la puesta en marcha de la planta se preparará el terreno y se plantará el primer sector, al año siguiente, se preparará el segundo sector, y así se seguirá hasta completar la totalidad del terreno. En la figura 3.4 se esquematiza

el estado de cada fragmento a lo largo de los 20 años de vida útil de la planta. En el año 11 de operación de la planta, el primer sector del terreno a completado los tres ciclos productivos por lo que se eliminan las raíces de las plantas existentes y se vuelve a preparar el terreno para una nueva plantación que sólo producirá su primer ciclo ya que, en un principio, se agotaría la vida útil de la planta de producción de etanol (20 años).

Para poder realizar el inventario de emisiones en la etapa de cultivo es necesario conocer el tipo de trabajos que deben realizarse, así como el consumo de combustible y otros materiales empleados que puedan llevar asociadas emisiones. En la tabla 3.17 se indican todos estos trabajos en función del momento del ciclo en el que se encuentre la plantación.

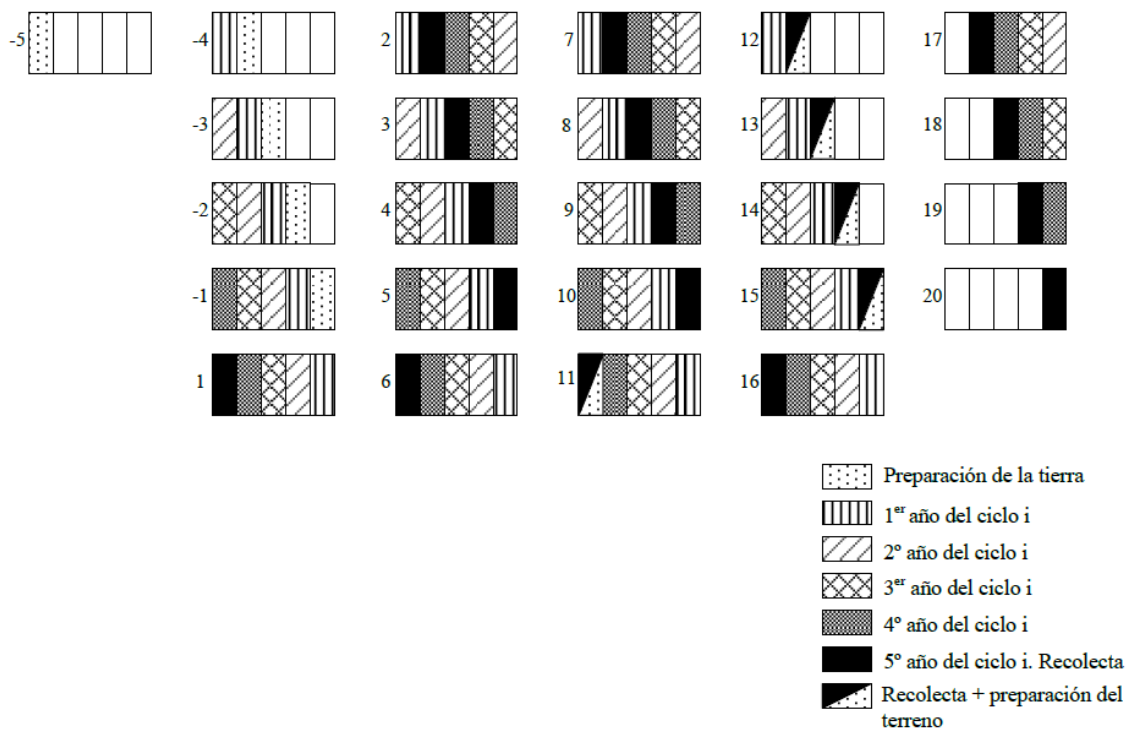


Figura 3.4. Representación anual del estado del cultivo.

Otro aspecto importante a considerar en la etapa de cultivo es el consumo de electricidad para el riego. Considerado que las necesidades hídricas de la planta son 7.000 m³/ha año [EUB12] y que la pluviometría media de la zona es de 5.000 m³/ha año [AEM10], será necesario suministrar 2.000 m³/ha año. Teniendo en cuenta la presión de suministro de las bombas del sistema de riego, y el caudal a suministrar, es posible calcular el consumo del sistema de bombeo. Teniendo en cuenta dicho consumo y el factor de emisión de la electricidad (tabla 3.18) se obtienen las emisiones totales asociadas al riego del terreno. Por último, es necesario considerar en esta etapa las emisiones directas e indirectas de N₂O del suelo. Según el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (Intergovernmental Panel of Climate Change, IPCC) dentro de las emisiones directas se deben considerar [IPC06]:

- 1) Fertilizantes sintéticos con nitrógeno: F_{SN}
- 2) Nitrógeno orgánico aplicado como fertilizante (compost, estiércol, etc.): F_{ON}
- 3) Orina y estiércol depositado por animales: F_{PRP}

3. METODOLOGÍA

- 4) Nitrógeno en los residuos de cultivos (sobre y bajo tierra): F_{CR}
- 5) Mineralización del nitrógeno asociado a la pérdida de la materia orgánica de la tierra, resultado del cambio del uso de la tierra o cambio de las prácticas de gestión del suelo: F_{SOM}
- 6) Drenaje y gestión de suelos orgánicos: F_{OS}

Operación	Tiempo (años)	Tractor (A)		Implemento (B)			Consumo diesel A+B (L/ha año)	Input
		Peso (Mg)	P (kW)	Equipo	Peso (kg)	Ratio operación (h/ha año)		
Preparación de la tierra (Primer año)								
Limpieza 1 ^{aria}	1	7,65	110	Cepillo	1.590	0,58	20	-
Limpieza 2 ^{aria}	1	5,8	66	Cepillo	980	2,33	27	-
Fertilización	1	5,8	130	Esparcidor	300	0,50	5	600 kg/ha (9N18P27K)
Cultivo	1	5,8	130	Motocultor	300	0,2	10	-
Herbicida	1	8,0	130	Pulverizador	410	0,22	6	4 L/ha (Glifosato)
Plantación	1	6,3	104	Plantador	700	0,84	18	10.000 plantones/ha
Siega	1	5,8	70	Rastrillo	1.000	0,21	30	-
Primer ciclo (2 - 6 años)								
Fertilización	3	5,8	66	Esparcidor	1.000	0,22	3	250 kg/ha(33,5%N)
Insecticida	4	5,8	66	Pulverizador	720	0,17	6	
Cosecha (Sc1)	6	9,8	126	-	-	2,00	30	
Cosecha (Sc1)	6	5,8	66	Remolque	3.200	0,50	5	
Cosecha (Sc2)	6	9,4	230	-	-	-	40	
Segundo ciclo (7-11 años) y tercer ciclo (12-16 años)								
Fertilización	7 y 12	5,8	130	Esparcidor	300	0,4	5	600 kg/ha (9N18P27K)
Insecticida	8 y 13	5,8	66	Pulverizador	720	0,4	6	0,5 L/ha (Mpirimifos)
Fungicida	8 y 13	5,8	66	Pulverizador	720	0,4	6	0,5 L/ha (propineb)
Fertilización	9 y 14	5,8	66	Esparcidor	1.000	0,22	3	250 kg/ha (33,5%N)
Cosecha (Sc1)	11 y 16	9,8	126	-	-	2,00	30	-
Cosecha (Sc1)	11 y 16	5,8	66	Remolque	3.200	0,50	5	-
Cosecha (Sc2)	11 y 16	9,4	230	-	-	-	40	-
Recuperación del terreno								
Limpieza	16	8	130	Pulverizador	410	0,22	6	8 kg/ha (Glifosato)

Tabla 3.17. Trabajos realizados y consumos de combustibles, fertilizantes, fungicidas, insecticidas y herbicidas en la plantación durante la el ciclo completo de cultivo [MAA07].

Ya se ha indicado anteriormente que no existe cambio del uso de la tierra ni de las prácticas agrícolas, y que no se trata de un suelo orgánico por estar formado en un 99% de materia inorgánica. Además se supone que no existen fuentes de nitrógeno orgánico. Por tanto, la única fuente de nitrógeno a la tierra se debe a los fertilizantes sintéticos indicados en

la tabla 3.17: NPK (9N18P27K) y N33,5%. (nitrato amónico), siendo F_{SN} la única fuente de emisión a considerar de todas las recomendadas por el IPCC. Teniendo en cuenta la cantidad de nitrógeno que contiene cada fertilizante se podrá calcular el total de nitrógeno por unidad funcional empleado en el terreno ($\text{kg } N_{\text{input}}/\text{MJ}_{\text{etanol}}$).

En cuanto a las emisiones indirectas de N_2O , las fuentes de emisión coinciden con las cinco primeras presentadas para las emisiones directas. En este caso también quedan todas anuladas excepto la correspondiente a los fertilizantes sintéticos con nitrógeno. Estas emisiones indirectas se pueden materializar por dos caminos, la volatilización o la lixiviación. En el primer caso, las emisiones estarán afectadas por F_{racGAS} o fracción del nitrógeno inorgánico del fertilizante que se volatiliza como NO_x o NH_3 y cuyo valor se considera 0,1 [IPC06]. En el segundo caso, las emisiones también se multiplican por la fracción de nitrógeno inorgánico del fertilizante que se lixivia ($F_{\text{racLEACH-H}}=0,3$) [IPC06].

El último paso para calcular las emisiones asociadas a esta etapa es conocer los factores de emisión correspondientes a cada una de las fuentes de emisión mencionadas y que aparecen recogidos en la tabla 3.18.

3.4.3.2 Transporte de la biomasa

Para el transporte de la biomasa desde el campo de cultivo a la planta de etanol se emplean camiones de 40 T. Este tipo de camiones tiene una carga máxima de 26 T de biomasa, considerando un contenido en humedad del 30% p/p. Se considera que la planta está en el centro de un círculo sobre el que se extiende la plantación de chopos. Esto permite calcular una distancia media a recorrer desde el campo hasta la planta que es corregido por un factor de tortuosidad de 1,5, dando lugar a una distancia efectiva a recorrer de 13 km. Con estos datos y considerando un factor de eficiencia de transporte para camiones de 40 T [BIO13], es posible estimar el consumo en diesel de esta etapa. El factor de emisión para el combustible diesel aparece en la tabla 3.18.

3.4.3.3 Conversión de la biomasa

Las emisiones directas en la etapa de conversión de biomasa serían debidas a la presencia de gases como CO_2 y N_2O en las corrientes de salida de la planta. Sin embargo, el CO_2 presente en las corrientes de proceso procede de la biomasa por lo que su efecto sobre el calentamiento global es nulo, y el contenido en N_2O de las corrientes de gases de combustión es despreciable. Esto último es debido a que durante los procesos en los que tiene lugar la combustión (turbinas de gas, combustor del reformador y combustor del gasificador) las temperaturas son mayores a aquellas en las que se forman cantidades apreciables de N_2O (700-900°C) [VER01]. Por lo tanto, se puede llegar a la conclusión de que no existen emisiones directas de gases de efecto invernadero en esta etapa del proceso.

Por otra parte, es necesario considerar las emisiones indirectas debidas al consumo de productos químicos, catalizadores y adsorbentes. Se han localizado en literatura o se han estimado las tasas de reposición de los catalizadores y absorbentes, así como la alimentación de solventes. A continuación se indican cómo se han estimado los consumos de estos materiales:

1) Catalizadores:

- WGS ácida: El catalizador de Co-Mo está compuesto de 12,5% de MoO_3 , 3,5% de CoO y 84% de Al_2O_3 , tiene una densidad de 3180 kg/m^3 , se considera una velocidad espacial de 14.400 h^{-1} y una vida media de 2 años (50% de reposición anual) [LIU09].
- Proceso Lo-Cat: requiere de la adición de 0,7 kg KOH/100kg de sulfídrico tratado [KOL97], 2 mol de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /mol H_2S y 1,3 g EDTA/g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [DES12]. Además para EDTA y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se consideran una pérdidas anuales del 10%
- Reformado autotérmico (ATR): se trata de un catalizador de Ni con un velocidad espacial de 22.800 h^{-1} , 1800 kg/m^3 y una vida media de 2 años [HAL07].
- Reformado con vapor (SMR): se emplea un catalizador de Ni con una velocidad espacial de 5.000 h^{-1} , una densidad de 1.200 kg/m^3 y se consideran una pérdidas del 15% anual [REY13].
- Reformado de alquitranes (TR): se emplea un catalizador de Ni con una velocidad espacial de 1.780 h^{-1} , una densidad de 910 kg/m^3 y se consideran una pérdidas del 10% anual [REY13].
- Catalizador S_2Mo : la velocidad espacial es del 971 h^{-1} , una densidad de 625 kg/m^3 y una reposición anual del 20% [REY13].

2) Adsorbentes:

- Adsorción de H_2S en ZnO: contiene un 95% de ZnO, una velocidad espacial de 2.000 h^{-1} , una densidad aparente de 1.200 kg/m^3 y una vida media de 6 meses [LLO11].
- Zeolitas en el tamiz molecular: se considera una capacidad de adsorción de la zeolita de 0,09 kg H_2O /kg zeolita y es necesaria una reposición del 12,5% anual al considerar una vida útil de la zeolita de 8 años [UOP00].

3) Solventes:

- Proceso OLGA: Se ha considerado una pérdida de 4 g de biodiesel por cada Nm^3 de gas a la entrada del proceso [BOE06b].
- Eliminación de NH_3 : el tratamiento de aguas residuales generadas en el venturi scrubber requiere de un consumo de 35 ppm de CaCO_3 por Kg de corriente tratada y 2,4 mg de metanol/mg de nitrógeno nitrificado [HAA07].
- Solvente del proceso Selexol: por cada kg de CO_2 a eliminar es necesario alimentar al proceso 10,64 kg de DEPG. Se trata de un circuito cerrado en el que se realiza la regeneración del solvente pero existen una pérdidas del 10% anual que es necesario reponer [LAR06].

Los factores de emisión de estos catalizadores, adsorbentes y solventes aparecen en la tabla 3.18.

Además de etanol, en la planta se produce metanol, propanol y, para el caso de la POX, electricidad. Las emisiones debidas a la producción de biomasa, transporte y conversión se han distribuido entre todos los productos de las plantas según el criterio de contenido energético, debido a que el uso final del etanol es emplearlo como combustible, es decir, hacer uso de dicho contenido energético. Esta opción es una de las propuestas de la ISO 14040 y de la

Comisión Europea. En la planta también se produce azufre elemental pero en una cantidad muy reducida por lo que no se ha considerado para la distribución de emisiones.

3.4.3.4 Transporte y distribución de etanol

El etanol producido en la planta es transportado hasta las instalaciones de la Compañía Logística de Hidrocarburos (CLH), donde es mezclado con gasolina para producir el combustible E15 y después ser llevado a las estaciones de servicio. Se han considerado despreciables las pérdidas de combustibles en el transporte y el llenado de los vehículos. Las emisiones consideradas en esta etapa se atribuyen a:

- 1) Consumo de combustibles en el transporte de etanol desde la planta de producción a las instalaciones de mezcla.
- 2) Consumo eléctrico en las operaciones de mezcla.
- 3) Consumo de combustible en el transporte de la mezcla E15 hasta las estaciones de servicio.

La distancia media entre la planta de conversión y las instalaciones de mezcla y entre las instalaciones de mezcla y las estaciones de servicio se ha calculado teniendo en cuenta la localización actual de este tipo de instalaciones en la comunidad autónoma de Castilla y León como se explica a continuación. El bioetanol es transportado en camiones cisternas desde la planta de producción a una estación de almacenamiento y distribución de la empresa CLH, donde será mezclado con gasolina consiguiendo mezclas con contenido del 15% en etanol. De acuerdo a la suposición adoptada de que la planta de bioetanol está en la provincia de Soria, la estación de CLH localizada en Burgos es la más cercana. Esta estación de almacenamiento se encuentra a 140 km de la planta de bioetanol.

En la estación de CLH tendrá lugar la mezcla del biocombustible con la gasolina convencional y posteriormente será almacenada. Los procesos que aquí tengan lugar tendrán un consumo eléctrico asociado y por tanto unas emisiones de GEI. A pesar de no ser conocidos con detalle estos procesos, el proyecto Biograce proporciona un valor por defecto de la electricidad consumida en ellos por MJ de etanol [BIO13].

De los depósitos de almacenamiento, la mezcla E15 es transportada en camiones cisterna a las estaciones de servicio más cercanas. Se ha realizado un estudio para determinar la distancia media entre la estación de almacenamiento de CLH y las estaciones de servicio a las que abastece. Para ello, se han considerado todas las estaciones de servicio de la compañía CEPSA presentes en la comunidad de Castilla y León, determinando para cada una la estación de CLH más cercana (pudiendo ser de la propia comunidad o no). Se ha supuesto que cada estación de servicio CEPSA será abastecida por la instalación de CLH más cercana. La distancia media entre la estación de CLH y las 26 estaciones de servicio a las que abastece es de 67,5 km. Una vez en la estación de servicio, el bioetanol será almacenado y bombeado al depósito de un vehículo para su consumo.

El factor de emisión del combustible consumido en el transporte aparece en la tabla 3.18 que se muestra a continuación, junto con el resto de factores de emisión utilizados en los cálculos del análisis de ciclo de vida de la planta.

3. METODOLOGÍA

	Factor de emisión	Unidades	Ref.
Fertilizante NPK¹	886	gCO _{2 eq} /kg	[EPL13]
Fertilizante N_{33,5%}²	2.031	gCO _{2 eq} /kg	[EPL13]
Metil Pirimifos³	10.971	gCO _{2 eq} /kg	[BIO13]
Glifosato³	10.971	gCO _{2 eq} /kg	[BIO13]
Propineb³	10.971	gCO _{2 eq} /kg	[BIO13]
Diésel	88	gCO _{2 eq} /MJ _{diesel}	[BIO13]
Electricidad	62	g CO _{2eq} /MJe	[OEE13]
Gas natural	2.624	gCO _{2 eq} /Kg	[BIO13]
N₂O inorgánico⁴	4.341	gCO _{2 eq} /Kg N _{input}	[IPC06]
N₂O volatilizado⁵	434	gCO _{2 eq} /Kg N _{input}	[IPC06]
N₂O lixiviado⁵	9.768	gCO _{2 eq} /Kg N _{input}	[IPC06]
Biodiesel OLGA	1.517	gCO _{2 eq} /Kg	[DIR09]
CaCO₃	19,3	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
CoO⁶	7.670	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
MoO₃⁶	7.670	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
Al₂O₃⁶	1.240	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
DEPG	2.250	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
Fe(OH)₃	803	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
EDTA	4.810	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
KOH	1.910	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
ZnO	2.890	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
Catalizador Ni⁷	5.400	gCO _{2 eq} /Kg	[CCA13]
Catalizador S₂Mo⁸	2.810	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]
Zeolita	4.200	gCO _{2 eq} /Kg	[ECO13b]

¹ Obtenido a partir de los factores de emisión de fertilizantes de N, P y K según su composición 9% N, 18% P₂O₅ y 27% K₂O.

² Obtenido a partir de los factores de emisión de fertilizantes de N según su composición 35%N.

³ Los herbicidas, fungicidas e insecticidas son catalogados como pesticidas en general por la base de datos Biograce.

⁴ Emisión directa de N₂O debidas al nitrógeno inorgánico aportado al terreno en la fertilización.

⁵ Emisión indirecta de N₂O por volatilización y por lixiviación debidas al nitrógeno inorgánico aportado al terreno en la fertilización.

⁶ Componentes del catalizador de Co-Mo para la WGS. Factor de emisión de CoO no estaba disponible en ninguna base de datos y se ha asumido igual a MoO₃.

⁷ Se emplea catalizador de Ni en ATR, SMR y TR por lo que se le asigna el mismo factor de emisión.

⁸ Se ha considerado el factor de emisión de la molibdenita.

Tabla 3.18. Factores de emisión para las fuentes de emisión presentes en el proceso de producción de etanol.

4. RESUMEN GLOBAL DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presenta un resumen global de los resultados obtenidos en la evaluación de las diferentes configuraciones presentadas en el apartado 3.2. El modelado de las configuraciones se presentó en los apartados 3.2, 3.3.1 y 3.3.2 y la simulación de cada una de ellas se ha llevado a cabo con el simulador de procesos Aspen Plus. El resultado de cada simulación es el balance de materia y energía, a partir del cual se calcula las eficiencias a productos y evalúa económicamente cada configuración (precio mínimo de venta de etanol, apartado 3.3.3) que permite determinar cuál es más prometedora en términos económicos.

Teniendo en cuenta lo indicado en el apartado de metodología (apartado 3.2), las diferentes configuraciones de la planta se pueden agrupar en dos tipos en función de la tecnología de gasificación empleada: configuraciones para gasificador de lecho de arrastre y configuraciones para gasificador de lecho fluido indirecto. Para cada tecnología de gasificación se planteaba inicialmente estudiar diferentes configuraciones en función de las combinaciones viables de varias tecnologías de limpieza y acondicionamiento así como catalizadores de síntesis de alcoholes (tabla 3.3). Las primeras simulaciones realizadas, en concreto para la configuración de lecho de arrastre con tecnología de reformado ATR, mostraron que los costes de producción de etanol cuando se usaba catalizador basado en rodio eran considerablemente mayores que en el caso de catalizadores basados en sulfuro de molibdeno, principalmente debido al coste del catalizador de rodio, como se mostrará en detalle en el siguiente apartado. Estos resultados eran esperables para otras configuraciones, por lo que se estimó conveniente descartar los catalizadores basados en rodio para el resto del estudio, reduciendo así el número de opciones a evaluar. Por tanto, en el siguiente apartado se justificarán los resultados que llevaron a descartar los catalizadores de rodio y posteriormente se comparan todas las configuraciones consideradas para ambos gasificadores empleando únicamente los catalizadores basados en sulfuro de molibdeno. A partir de dicha comparación se identifican las opciones más prometedoras económicamente, a las cuales se aplica un análisis de ciclo de vida para evaluar su sostenibilidad en base a las emisiones de CO₂ asociadas al etanol producido.

4.1 Justificación del descarte de catalizadores basados en rodio

Como se ha comentado, los resultados que llevaron a descartar los catalizadores de rodio son los correspondientes a la primera configuración evaluada, es decir, la de gasificador de lecho de arrastre con tecnología de reformado autotérmico, que se muestra en la figura 3.6. Los catalizadores de síntesis de alcoholes evaluados para esta configuración son los que se mostraron en la tabla 3.1, en particular, un catalizador de Rh, desarrollado por PNNL, operando en dos condiciones de operación distintas (PNNL N°1 y PNNL N°2), y dos catalizadores de S₂Mo, uno desarrollado por Dow Chemical (DOW) y otro desarrollado por Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías (ABNT). En los casos presentados en esta comparación, la planta ha sido diseñada con el criterio de autosuficiencia energética, usando sólo biomasa como materia prima. A continuación, se presentan los resultados de rendimientos y eficiencia a productos, y los resultados económicos de la configuración para los distintos catalizadores.

4.1.1 Eficiencia energética a productos y balance de potencia en la planta

La figura 4.1 muestra la eficiencia energética a productos para cada catalizador, calculada como el cociente entre el poder calorífico superior de los productos con respecto al poder calorífico superior de la biomasa alimentada. Los casos con catalizador de rodio tienen mayor eficiencia a etanol que los casos con catalizador de S_2Mo debido a su mayor selectividad a etanol. Sin embargo, la eficiencia global a alcoholes (metanol, etanol, propanol, butanol y pentanol) es superior para el caso de S_2Mo .

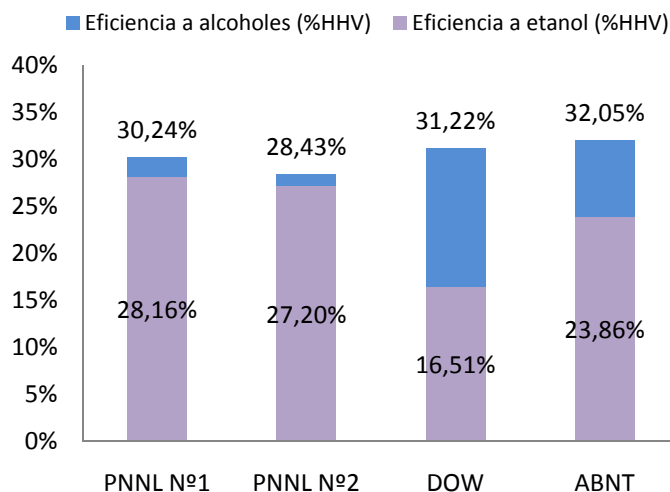


Figura 4.1. Eficiencia energética a productos para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.

La demanda de potencia eléctrica del proceso está representada en la figura 4.2. Esta demanda no incluye la planta de pirólisis porque se ha considerado autosuficiente e independiente energéticamente del resto de la planta de etanol. La potencia total demandada está comprendida entre 40,9 y 47,9 MWe, siendo los casos de mayor demanda los correspondientes al catalizador de rodio. La principal razón de este mayor consumo es que los catalizadores de rodio tienen mayor selectividad a hidrocarburos y, por tanto, el consumo de oxígeno en el reformador es mayor, aumentando la demanda de potencia eléctrica de la ASU. En todos los casos se observa que el consumo más importante de la planta es la producción y compresión de oxígeno, siendo un 75% de la demanda total.

Toda la energía eléctrica demandada en la planta es generada en turbinas de vapor, a partir del vapor generado con el calor residual del proceso y, si aún existe déficit de energía eléctrica, se purga gas de síntesis a una turbina de gas. Los gases de escape calientes de la turbina se aprovechan para generar más vapor para producir electricidad. Un pequeño porcentaje de electricidad también se genera expandiendo la purga antes de enviarse a la turbina de gas (figura 4.3). La generación de vapor de alta presión está limitada al calor disponible a la salida del reformador, ya que es el punto con mayor temperatura que se ha empleado en la generación de vapor. El hecho de que el catalizador de rodio tenga mayor selectividad a hidrocarburos hace que se reforme mayor caudal de gas, siendo mayor el calor

disponible a la salida del reformador. Por ello la generación de potencia con el ciclo de vapor para el caso del catalizador de rodio supera a la de los catalizadores de S₂Mo.

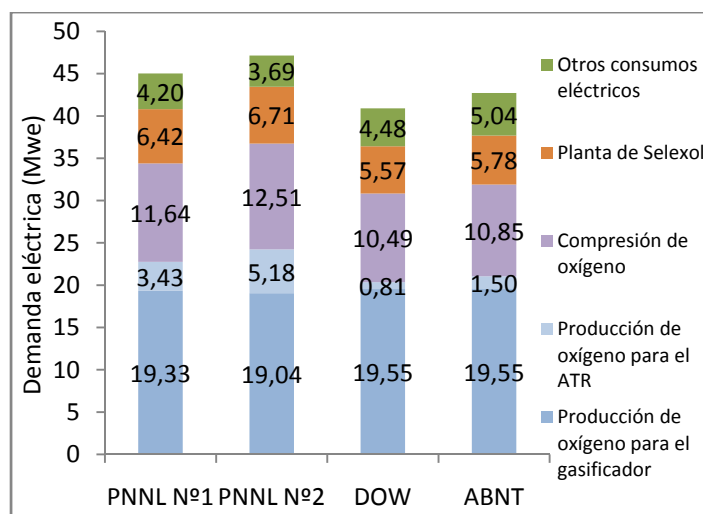


Figura 4.2. Demanda de potencia eléctrica en la planta para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.

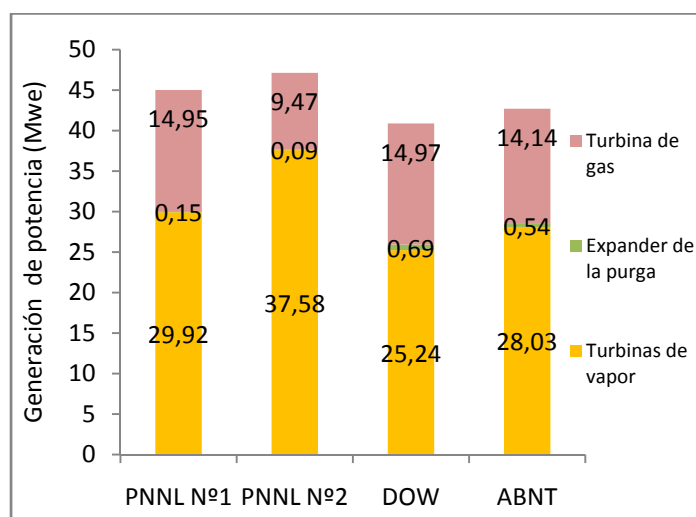


Figura 4.3. Generación de potencia eléctrica en la planta para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.

4.1.2 Evaluación económica

La figura 4.4 muestra el precio mínimo de venta de etanol (PMVE) para cada uno de los catalizadores propuestos. Los precios oscilan entre 0,90-1,25 \$/L, siendo menores los precios para los catalizadores de sulfuro de molibdeno que para el catalizador de rodio. El caso de menor PMVE es el correspondiente al catalizador de sulfuro de molibdeno patentado por ABNT, mientras los mayores PMVE corresponden al catalizador de rodio, para sus dos condiciones de operación, debido principalmente al elevado precio de dicho metal (figura 4.5). Además, la mayor selectividad a hidrocarburos del catalizador de rodio incrementa el coste de inversión en el reformador autotérmico y en la planta de separación de aire (figura 4.6), así como los costes fijos de operación, ya que están calculados como un porcentaje del

coste total de inversión. Los valores negativos de la figuras 4.4 y 4.5 son debidos a las ventas de subproductos del proceso, como otros alcoholes o electricidad, al ser ingresos contribuyen reduciendo los costes de operación del proceso.

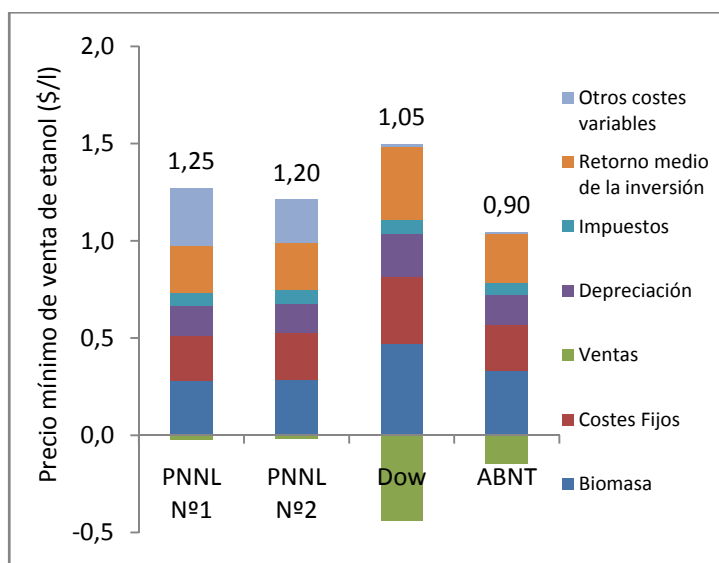


Figura 4.4. Mínimo precio de venta de etanol (PMVE) para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.

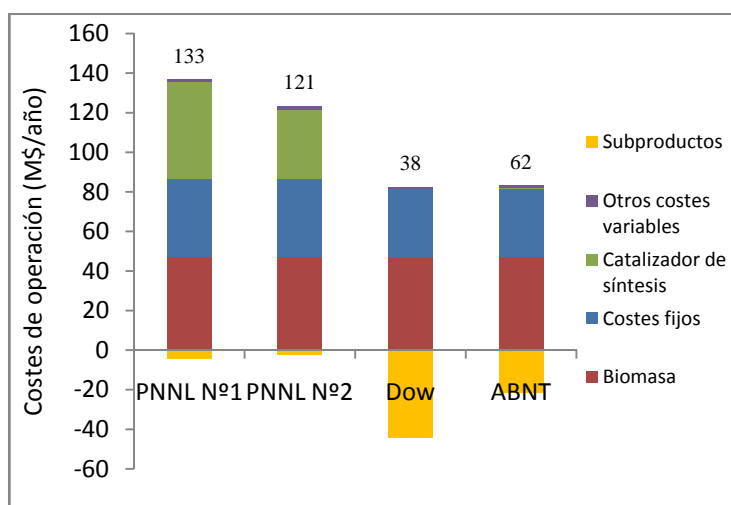


Figura 4.5. Costes de operación para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.

Analizando los costes de capital fijo (figura 4.6) se observa que la planta de pirólisis, la planta de separación de aire y el gasificador representan cerca del 60% de la inversión de la planta para ambos tipos de catalizadores. El coste del ciclo de potencia es también importante, representando un 20% del coste total de la planta para el catalizador de S_2Mo y un 15% para el catalizador de rodio. Al comparar los costes totales de inversión de la planta para los diferentes catalizadores, las diferencias son importantes, oscilando entre 440 y 510 M\$. Las plantas que emplean catalizador de rodio requieren entre 60 y 70 M\$ más que las plantas que emplean catalizadores de S_2Mo . Esta diferencia se debe al mayor coste del reformador y de la

producción de oxígeno para el catalizador de rodio como consecuencia de su mayor selectividad a hidrocarburos.

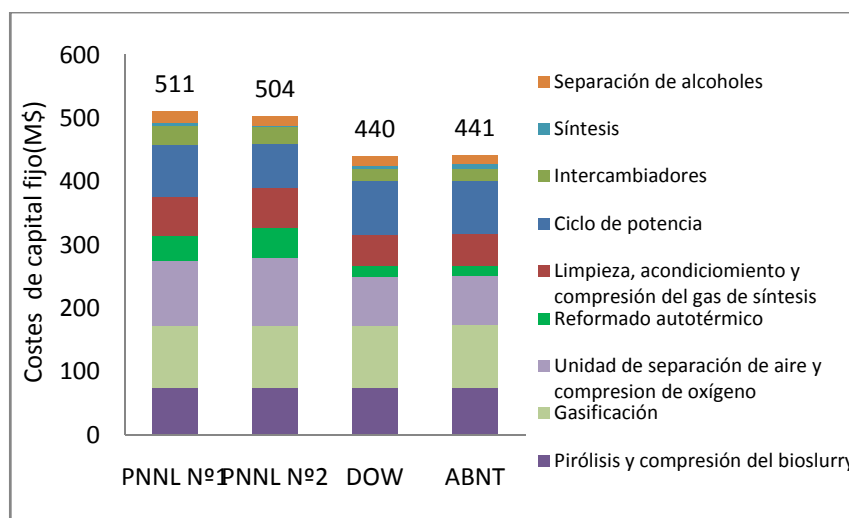


Figura 4.6. Costes de capital fijo para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR.

Como se ha observado en la figura 4.5, los costes de operación se determinan principalmente por el coste de la biomasa, los costes fijos de operación y, en el caso del catalizador de rodio, el precio del catalizador. Sin embargo, a pesar de su importancia, existe una gran incertidumbre sobre los costes de operación relacionados con los precios de la biomasa y del catalizador de rodio, por lo que se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad sobre el efecto que ambos precios tienen sobre el precio mínimo de venta de etanol (figuras 4.7 y 4.9)

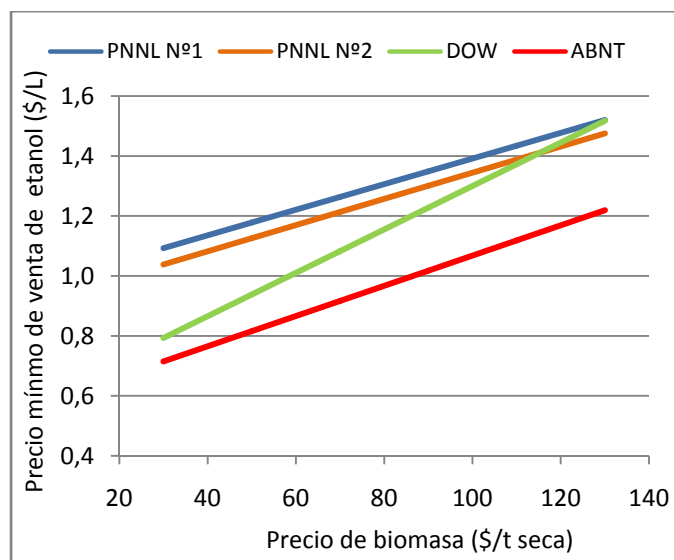


Figura 4.7. Efecto del precio de biomasa sobre el precio mínimo de venta de etanol para los diferentes catalizadores seleccionados y la configuración EF-ATR, con precio del rodio de 70,5 \$/g.

La figura 4.7 muestra el efecto que tiene sobre el PMVE una variación del precio de la biomasa, para un precio fijo del rodio correspondiente a Octubre del 2010 (70,5 \$/g), una vez el precio del rodio se estabilizó tras la larga fluctuación del mercado de años anteriores. El resultado de dicha comparación es que el PMVE de los casos de catalizador de rodio es siempre mucho mayor que el correspondiente al catalizador de S₂Mo más eficiente (ABNT), independientemente del precio de la biomasa.

Por otra parte, también existe una gran incertidumbre sobre el precio del metal de rodio, ya que en la última década ha fluctuado considerablemente, oscilando entre 20 y 280 \$/g de rodio, como muestra la figura 4.8.

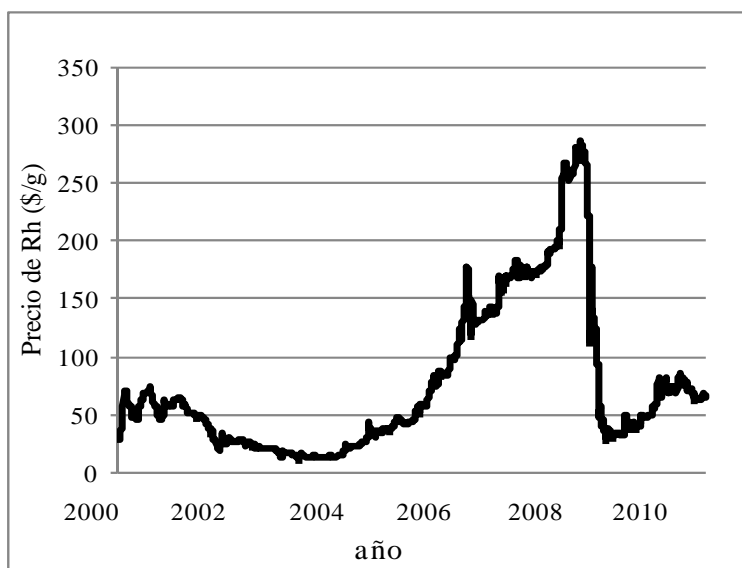


Figura 4.8. Evolución del precio de rodio desde el año 2000 hasta el año 2011 [HER10].

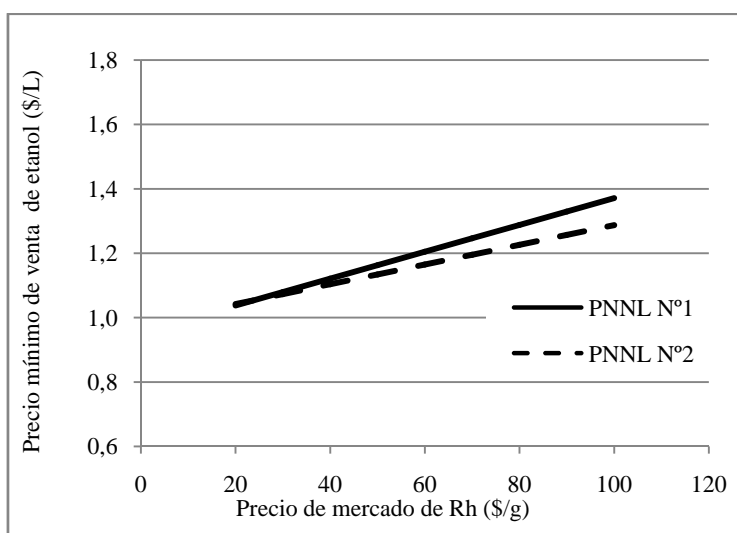


Figura 4.9. Efecto del precio del rodio sobre el precio mínimo de venta de etanol para la configuración EF-ATR, con precio de la biomasa 66 \$/T seca.

Se ha realizado un estudio sobre el PMVE variando el precio del metal de rodio entre 20 y 100 \$/g. Estos cambios en el coste del catalizador afectan significativamente al precio de

venta de etanol (figura 4.9). Sin embargo, aún para el menor precio del rodio mostrado en la figura 4.8, el PMVE para los casos de rodio es mayor que para los casos de S₂Mo (0,9-1,05 \$/L). Para este análisis se ha considerado que el precio del catalizador de rodio depende principalmente del precio de dicho metal, siendo los demás costes de fabricación despreciables. De estos dos análisis se extrae que para la configuración EF-ATR los casos con catalizador de rodio nunca serán competitivos con respecto al catalizador de S₂Mo de ABNT, para un amplio rango de precios del rodio y de la biomasa.

El alto PMVE del catalizador de rodio es debido principalmente al alto coste operación por el precio del metal noble (Fig 4.4 y 4.5). Además los costes de inversión son mayores que los del catalizador de S₂Mo debido a su mayor selectividad a hidrocarburos que afectan al tamaño de la tecnología de reformado. Lo anterior hace que no sea competitivo al compararlo con los resultados obtenidos para S₂Mo. La única ventaja con la que cuenta el catalizador de rodio es que tiene mayor eficiencia energética a etanol que los de sulfuro de molibdeno, pero no lo suficiente para compensar los mayores costes de operación y de inversión. Estos inconvenientes son inherentes al catalizador de rodio e independientes de la tecnología de gasificación o de reformado, ya que si evaluáramos otras configuraciones de planta los costes de operación serían siempre mayores al compararlos con los catalizadores S₂Mo y es esperable que los costes de inversión fuesen mayores o al menos parecidos. Por este motivo, en las configuraciones que se evalúan a continuación, sólo se consideran catalizadores de S₂Mo, en particular el desarrollado por ABNT, ya que es el catalizador que produce etanol con el menor precio de venta.

4.2 Comparación de las configuraciones propuestas para catalizadores de sulfuro de molibdeno

En este apartado se lleva a cabo la comparación de los resultados obtenidos al evaluar todas las configuraciones de la planta para catalizadores de S₂Mo consideradas en el apartado 3.2 (ver tabla 4.1). Como se justificó en el apartado anterior, se han descartado las configuraciones con catalizador de rodio y el catalizador de S₂Mo evaluado es el patentado por ABNT.

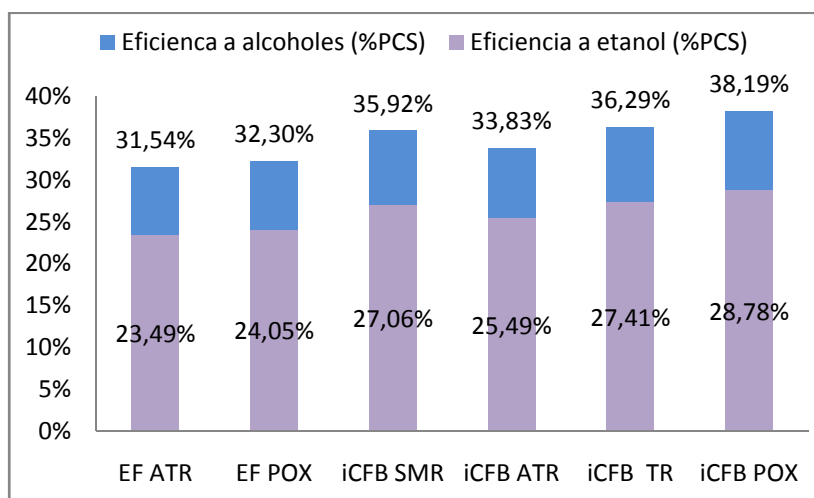
Gasificador	Catalizador de síntesis de alcoholes	Eliminación de alquitranes	Reformador	Configuración	Referencia
Lecho de arrastre (EF)	S ₂ Mo	n.a.	ATR	EF_S ₂ Mo_ATR	[VIL11]
			POX ¹	EF_S ₂ Mo_POX	n.a.
OLGA		ATR	iCFB_S ₂ Mo_ATR	[REY13]	
		SMR	iCFB_S ₂ Mo_SMR		
		POX	iCFB_S ₂ Mo_POX		
Lecho fluido circulante indirecto (iCFB)		Reformador de alquitranes (TR)		iCFB_S ₂ Mo_TR	

Notas: ¹ La configuración EF-S₂Mo-POX no aparece incluida en los trabajos [VIL11] y [REY13] porque su evaluación ha sido posterior.

Tabla 4.1. Configuraciones evaluadas para la producción de etanol a partir de biomasa.

4.2.1 Eficiencia energética a productos y balance de potencia en la planta

La energía química presente en la biomasa que no es convertida a productos sale de la planta como corriente de materia residual o convertida en energía térmica. Ésta última se transforma en energía eléctrica mediante turbinas de vapor o turbinas de gas, y finalmente es enviada a la atmósfera como calor residual. En la figura 4.10 se muestra la eficiencia energética a productos calculada como se ha indicado en el apartado 4.1.1. Todas las configuraciones que emplean gasificador del tipo iCFB tienen mayor eficiencia energética a etanol y alcoholes superiores que las configuraciones con gasificador del tipo EF. Esto es debido principalmente a que la pirólisis rápida de la biomasa, que se emplea como pretratamiento para poder alimentar la biomasa a presión en el gasificador EF, supone una reducción muy importante de la eficiencia energética del proceso (20% de la energía de la biomasa en términos de PCS se pierde al transformarla a bio-oil, tabla 3.5). Al comparar entre sí las configuraciones que emplean gasificador iCFB, se observa que la tecnología de reformado con mayor eficiencia es la oxidación parcial. Este resultado es especialmente llamativo ya que la mayor parte de los estudios tecno-económicos sobre etanol termoquímico, emplean la tecnología de reformado de alquitranes [PHI07, DUT09, DUT10, MAR11, ZHU08, HE11]. Si se comparan las dos tecnologías de reformado empleadas con el gasificador EF, se llega al mismo resultado, siendo la oxidación parcial la tecnología de reformado con la que se consigue la mayor eficiencia energética.

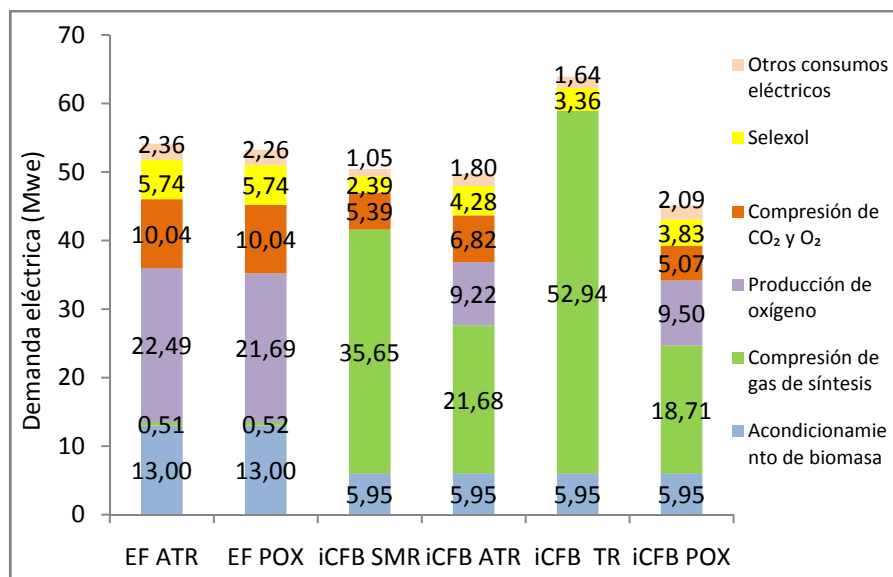


Notas: ¹Eficiencia calculada en base al PCS de la biomasa alimentada. ²Producciones anuales de etanol (ML/año): EFG (i)ATR 145, (ii)POX 148; iCFBG (i) SMR 167, (ii) ATR 157, (iii) TR 169 y (iv) POX 177.

Figura 4.10. Eficiencia energética a etanol y alcoholes totales de los casos evaluados.

La demanda de potencia de la planta afecta a la eficiencia energética pues la planta se diseña para ser autosuficientes, aunque no se puede establecer una relación entre eficiencia a alcoholes y demanda de potencia comparando todas las configuraciones (Figura 4.10 y 4.11). Respecto a las configuraciones que emplean gasificador del tipo iCFB, el consumo de compresión es la mayor demanda de potencia del proceso (ver figura 4.11). Dicha demanda es tanto mayor cuanto menor es la presión de operación de la tecnología de reformado, debido al consumo asociado a recomprimir el gas de reciclo enviado al reformador. Esto indica que el beneficio de reducir la demanda de compresión al trabajar con tecnologías de reformado de alta presión (ATR y POX) es mayor que la penalización energética del consumo de oxígeno

asociado a estas tecnologías. La tecnología de reformado de alquitranes (TR) es la que opera a menor presión, cercana a la atmosférica, y es la que demanda mayor consumo de compresión a pesar de que el caudal recirculado en este caso es menor que en otras opciones. Por ejemplo, en el caso ATR se recircula al reformador el 56% del gas no reaccionado mientras que el caso TR este porcentaje baja hasta el 39%. Esto deja de manifiesto, que en la configuración con TR la penalización por comprimir el gas desde bajas presiones no se ve compensada por el menor caudal recirculado. En los casos que emplean gasificador del tipo EF, el consumo de compresión del gas es despreciable ya que el gasificador opera a elevadas presiones (70 bar). Para estas configuraciones el mayor consumo de potencia es debido a la producción y compresión del oxígeno, alimentado tanto al gasificador como al reformador. Para ambas opciones de reformado para EF la demanda de potencia es prácticamente igual para todas las partidas.



Notas: (1) Los casos de POX y ATR no tienen consumo de compresión de CO₂. (2) En otros consumos eléctricos se incluyen bombas, compresores y ciclos de refrigeración.

Figura 4.11. Consumo de potencia eléctrica para cada configuración (MWe)

La diferencia en la eficiencia energética mostrada para las configuraciones con gasificador iCFB puede entenderse considerando la energía química perdida en el reformador para satisfacer su demanda térmica así como la energía química transformada en electricidad en la turbina de gas para satisfacer el déficit de potencia eléctrica. Para la tecnología POX se quema una gran cantidad de gas de síntesis en el reformador aunque el calor disponible a la salida del reformador es suficiente para satisfacer la demanda de potencia del proceso con un ciclo de vapor, ya que el consumo de potencia para el caso POX es el menor de todos los de CFB (ver figura 4.12). Esto hace que sea la única configuración que exporte energía eléctrica. Cuando se emplea la tecnología ATR se quema menos cantidad de gas de síntesis en el reformador pero se requiere vapor a elevada presión para reformar (100 bar). Dicho vapor generado a partir del calor residual del proceso no es usado para generar potencia lo que se debe compensar enviando gas de síntesis en la turbina de gas, reduciendo la eficiencia energética del proceso. Este es el caso con menor eficiencia de todos los considerados con tecnología de gasificación iCFB. En el caso que se emplea TR para gasificador iCFB, se consume

la menor cantidad de gas de síntesis en el quemador del reformador y no es necesario adicionar vapor. Sin embargo, la elevada demanda eléctrica del tren de compresión del gas de síntesis hace que se envíe una cantidad importante de gas de síntesis a quemarse en el ciclo combinado. La combinación de ambos efectos hace que este caso sea el segundo con mayor eficiencia energética. De estos resultados se puede concluir que la producción de la planta está fuertemente condicionada por la tecnología de reformado seleccionada ya que se ha forzado la autosuficiencia energética de la misma.

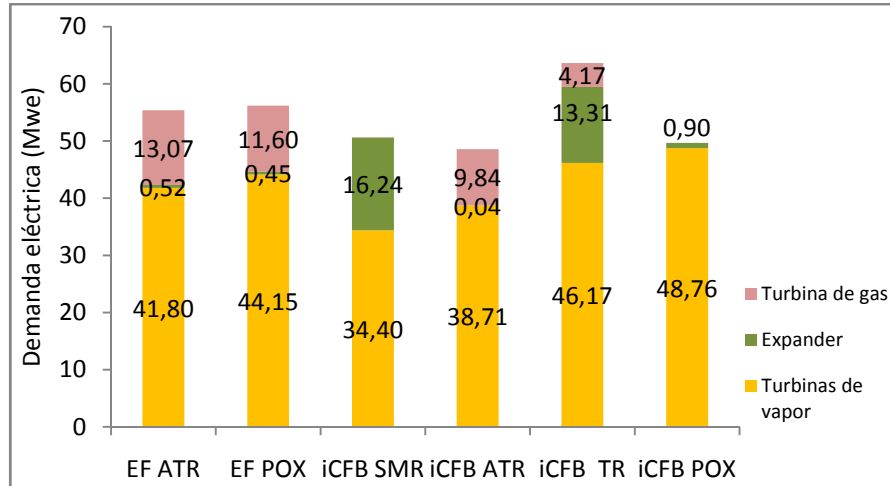
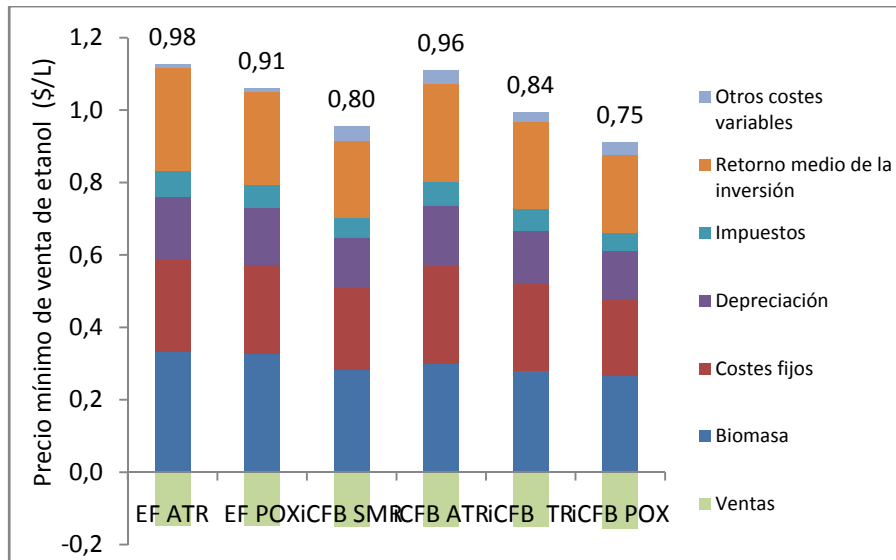


Figura 4.12. Distribución de la potencia generada para las diferentes configuraciones evaluadas.

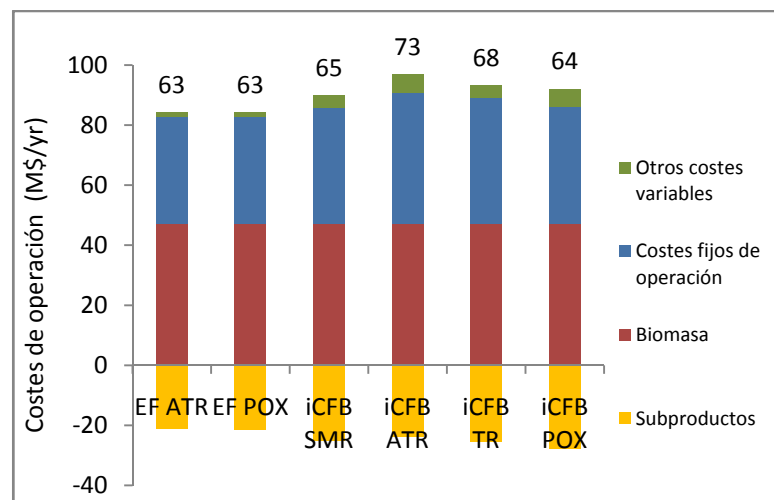
4.2.2 Resultados económicos

En la figura 4.13 se muestra el precio mínimo de venta de etanol (PMVE) para las diferentes configuraciones evaluadas. Los mayores PMVE corresponden a las configuraciones basadas en el gasificador EF y la configuración de iCFB-ATR algo que no es de extrañar pues son los casos con menor eficiencia a etanol. Como ya se comentó, para los casos de tecnología de gasificación EF la eficiencia está muy influenciada por el tipo de pretratamiento de la biomasa necesario para alimentarla a elevada presión en el gasificador. En este trabajo se ha considerado la pirólisis rápida pero otras opciones como la torrefacción podrían cambiar los resultados del PMVE significativamente. Por este motivo, es muy importante la disponibilidad de tecnologías de alimentación de biomasa a presión para la mejorar competitividad de estos gasificadores. El PMVE para los casos de gasificador iCFB se encuentra en el rango de 0,75 y 0,96 \$/L, mientras que para EF se encuentra entre 0,91 y 0,98 \$/L. El menor PMVE corresponde a la configuración iCFB-POX (0,75 \$/L), seguido de iCFB-SMR (0,8 \$/L) y de iCFB-TR (0,84 \$/L). En todos los casos la contribución relativa de los costes de operación y los costes de capital en el PMVE es muy similar. Los mayores costes de operación son el coste de la biomasa y el coste fijo de operación (ver figura 4.14). El precio de la biomasa se ha asumido 66 \$/T seca (5 \$/GJ_{pci}). Los costes fijos de operación se calculan como un porcentaje del coste de capital como se indica en el apartado 3.3.2.



Notas: ¹Los valores sobre las barras indican el PMVE considerando los créditos obtenidos por la venta de subproductos. ²Otros costes variables incluye todos los costes variables del proceso excepto la biomasa.

Figura 4.13. Precio Mínimo de Venta de Etanol (\$/L) para las diferentes tecnologías estudiadas.



Notas: (1) El dato sobre las barras indica el valor de operación neto considerando las ventas de subproductos. (2) Otros costes variables incluyen otros costes variables excepto la biomasa.

Figura 4.14. Costes de operación de las diferentes configuraciones evaluadas.

Las principales diferencias en los costes fijos de capital, entre las configuraciones con EF y con iCFB son debidas al pretratamiento de la biomasa, la producción de oxígeno, la compresión de gas de síntesis y el reformado (Tabla 4.2). Los casos con gasificador EF tienen mayores costes de pretratamiento de biomasa, debido al elevado coste de la pirólisis, y mayores costes en la producción de oxígeno, debido al consumo de este reactivo en el gasificador y en menor medida en los reformadores. Sin embargo, los casos con los gasificadores iCFB tienen mayores costes de reformado, porque el gasificador produce más metano, y mayores costes de compresión del gas de síntesis, porque el gasificador trabaja a presión casi atmosférica. Comparando los costes de inversión del área de gasificación, para una capacidad de procesamiento de biomasa de 500 MWth, se deduce que el coste de un gasificador compacto de alta presión tipo EF es similar al de cuatro gasificadores atmosféricos

4. RESUMEN GLOBAL DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

del tipo iCFB. El coste de capital de la configuración EF-POX es el menor (456 M\$₂₀₁₀) seguido de las configuraciones iCFB-SMR (463 M\$₂₀₁₀), iCFB-POX (467 M\$₂₀₁₀) e iCFB-TR (499 M\$₂₀₁₀). Sin embargo, la menor eficiencia a etanol del caso EF-POX, con respecto a estas tres últimas configuraciones, hace que su PMVE sea mayor. En cuanto a la tecnología de reformado ATR, es la opción menos favorable tanto para el gasificador de lecho de arrastre como para el gasificador de doble lecho, ya que son las opciones de mayor PMVE.

	EF		iCFB			
	ATR	POX	SMR	ATR	TR	POX
Acondicionamiento de la biomasa	75,2	75,1	34,7	34,7	34,7	34,7
Gasificador	98,5	98,5	115,3	115,3	115,3	115,3
Generación y compresión de O ₂	79,1	79,9	0	44,9	0	45,6
Limpieza y acondicionamiento del gas	87,4	67,1	55,3	71,3	45,2	86,6
Tren de compresión	3,1	3,2	39,7	33,1	63,4	31,5
Síntesis de etanol	9,4	8,2	10,6	10,2	11,2	12,9
Separación de alcoholes	14,1	12,5	13,0	10,3	10,2	13,7
Reformado	14,7	13,3	107,1	87,1	115,3	59,6
Ciclo de potencia	90,5	78,4	52,4	78,6	77,9	34,9
Intercambiadores de calor	23,3	20,0	34,9	36,3	26,4	32,0
Total (M\$)	495,3	455,6	463,0	521,8	499,6	466,6

Nota: el coste del terreno no está incluido.

Tabla 4.2 Costes fijos de capital en M\$₂₀₁₀ para cada caso evaluado.

Para evaluar la incertidumbre en los costes fijos de capital sobre el precio mínimo de venta del etanol se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad considerando una variación del +/-30% de estos costes (figura 4.15).

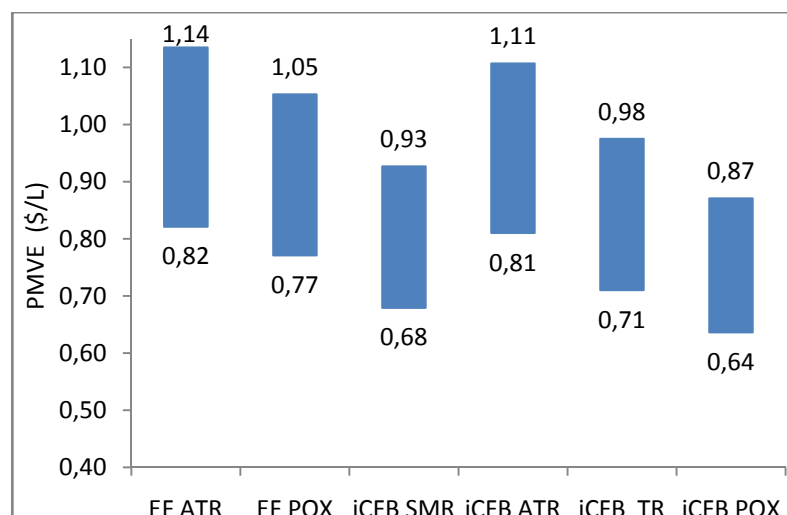


Figura 4.15. Análisis de sensibilidad al precio de venta de etanol (PMVE) con una incertidumbre en los costes de capital de +/-30% para las configuraciones evaluadas.

Los resultados muestran que las configuraciones menos competitivas serían las del gasificador EF y la opción iCFB-ATR. Además, se observa un considerable solapamiento del

PMVE para los casos iCFB con tecnologías de reformado POX, SMR y TR, por lo que no se puede definir con claridad la opción más económica. Debido a lo anterior, se llega a la conclusión de que la selección de la tecnología de reformado debería llevarse a cabo por criterios técnicos antes que económicos. Las tecnologías de SMR y POX se han utilizado ampliamente en la industria para el reformado de gas natural, pero no existe experiencia previa para el uso de estas tecnologías en reformado de gases con bajas concentraciones de hidrocarburos. Es muy probable que la tecnología de SMR necesite un diseño con tubos más cortos para alcanzar las conversiones requeridas en estos casos. Para la tecnología POX no se esperan grandes complicaciones, excepto por las elevadas temperaturas que se alcanzan y que pueden afectar a los materiales del equipo debido a la presencia de H₂S en el gas. Teniendo en cuenta estas consideraciones, parece viable la adaptación de las tecnologías SMR y POX para el reformado de este tipo de gas, aunque serían necesarias pruebas experimentales que permitieran su validación. Por otra parte, la tecnología TR aún no ha sido demostrada, siendo la regeneración del catalizador un aspecto clave para este tipo de reformadores. A la vista de los resultados, a día de hoy la elección de la tecnología POX parece la más coherente.

También se ha considerado un escenario futuro donde se analizan hipotéticas mejoras en aspectos críticos del proceso termoquímico de producción de etanol como son: 1) mejora de la selectividad y conversión del catalizador S₂Mo (caso LP de tabla 3.7), (2) desarrollo de un alimentador de pistón que permita alimentar la biomasa a presión en el gasificador EF sin necesidad de pirólisis rápida y (3) Gasificadores iCFB con una capacidad de procesamiento de biomasa mayor, 250 MWth en vez de 125 MWth. Los resultados se muestran en la figura 4.16.

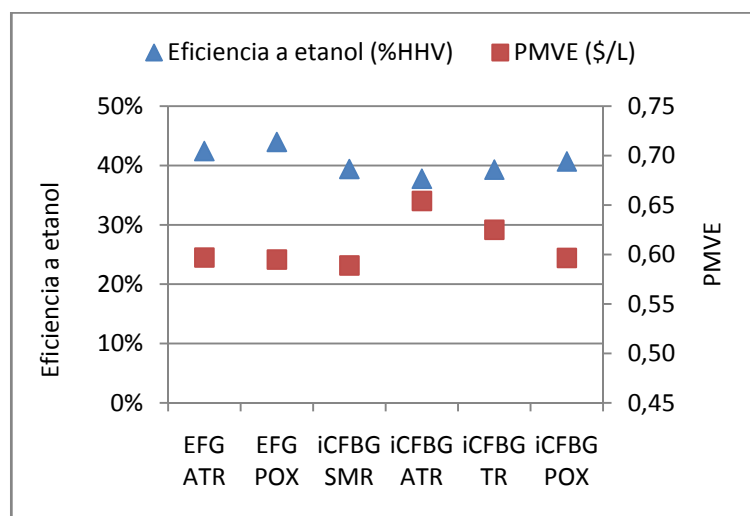


Figura 4.16. Precio Mínimo de Venta de Etanol (\$/L) y eficiencia energética a etanol (%PCS basado en la biomasa alimentada) en un escenario a largo plazo.

A diferencia de la situación actual, en el escenario con mejoras a largo plazo, los precios de venta de etanol se reducirían considerablemente, dejando de ser tan crítica la elección de la tecnología de reformado. Los casos con gasificadores de EF serían competitivos con los de iCFB. Esto es debido principalmente a la importante subida de eficiencia a etanol que han experimentado los casos con EF, en torno al +45%, como consecuencia de la eliminación de la etapa de pirólisis. En los casos con gasificador iCFB, las opciones más

competitivas siguen siendo los reformadores SMR y POX. El caso iCFB ATR se mantiene como la opción más costosa y de peor eficiencia energética.

4.2.3 Comparación con otros trabajos

En 2011, NREL publicó un estudio tecnoeconómico sobre la producción de etanol termoquímico en el que consideraba el gasificador iCFB y la tecnología de reformado de alquitranes [DUT11]. En dicho trabajo actualizaron los resultados de trabajos previos sobre la misma ruta [PHI07]. A continuación se realiza una comparación del presente trabajo con el publicado por NREL. Ambos trabajos coinciden en el tamaño de planta, tipo de biomasa, la tecnología de gasificación y de reformado, el diseño autosuficiente de la planta y las consideraciones económicas. La principal diferencia radia en el uso de un modelo cinético basado en el catalizador de MoS_2 patentado por Dow Chemical. Dicho modelo ha sido adaptado para incrementar la productividad específica un 20% para poder alcanzar el objetivo de PMVE fijado a corto plazo para estos catalizadores. En la tabla 4.3 se muestran las condiciones de operación y las productividades empleadas en el trabajo de [DUT11] y en el presente trabajo. En el caso evaluado por [DUT11] el catalizador de síntesis tiene menor conversión por paso pero mayor selectividad a etanol y menor selectividad a CO_2 e hidrocarburos. Además el catalizador opera a mayor presión y velocidad espacial que el desarrollado por ABNT. La eficiencia energética a alcoholes, los costes fijos de capital, los costes de operación y el PMVE publicados por [DUT11] son: 46,5% (basada en PCS), 516 $\text{M}\$_{2010}$, 99 $\text{M}\$_{2010}/\text{año}$ y 0,57 $\$/\text{L}$. Aunque el coste fijo de capital y el coste de operación es ligeramente superior para [DUT11], el PMVE es menor debido a que la eficiencia a etanol del modelo cinético empleado es mucho mayor a los resultados obtenidos con el catalizador de S_2Mo desarrollado por ABNT (ver tabla 4.3). Según los resultados obtenidos en los apartados anteriores, todo hace indicar que si en lugar de seleccionar el reformador TR se emplearan los reformadores POX o SMR en el trabajo de [DUT11] los precios de etanol podrían ser aún menores.

	ABNT	Configuración NREL
Conversión	35,3	29
Productividad EtOH	12,49	12,3
T (°C)	300	305
P (bar)	90	206
GHSV (h^{-1})	971	5000
H_2/CO	1	1,5
Reciclo de metanol	No	Sí
Selectividad		
CO_2	35,20	31,01
Hidrocarburos	17,69	12,88
Alcoholes	47,11	55,05
CH_3OH	7,52	6,97
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	35,38	42,86
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	4,21	5,22

Tabla 4.3 Comparación entre las condiciones de operación y las productividades de los catalizadores usados en el presente trabajo y en el trabajo desarrollado por NREL.

También resulta interesante comparar los resultados obtenidos en este trabajo con la ruta bioquímica de producción de etanol. Los resultados de la ruta bioquímica se han tomado del trabajo desarrollado por [KAZ10], en el que se determina la opción más competitiva de la ruta bioquímica a partir de rastrojos de maíz. El proceso bioquímico seleccionado se basa en el pretratamiento de la biomasa mediante dilución con ácido sulfúrico, hidrólisis enzimática y co-fermentación de glucosa y xilosa. Debido a que el mercado de la biomasa no está aún establecido, se asume el mismo precio de alimentación de biomasa para la madera empleada en el presente trabajo sobre la ruta termoquímica y para los rastrojos de maíz empleados en el trabajo de [KAZ10].

	Bioquímica PAD+HE+CF ^g	Termoquímica EF+MoS ₂ +POX	Termoquímica iCFB+MoS ₂ +POX
Precio de biomasa (\$/T seca)	87	87	87
Tamaño de planta (T seca/día) ^a	2000	2140	2140
Producción de etanol (ML/año) ^b	202	156	186
Exportación de electricidad (MWe) ^c	25,8	0	3,4
Coste de inversión (M\$) ^d	395	491	504
Ventas extras (M\$/año) ^e	12,3	22,7	29,3
Costes de operación netos (M\$/año) ^f	124,5	78,9	80,0
PMVE (\$/L)	0,95	0,98	0,81

Notas: ^a Biomasa alimentada a la ruta bioquímica es rastrojo de maíz (25% humedad) y a la ruta termoquímica astillas de madera (30% humedad); ^b 8406 horas de operación al año; ^c electricidad vendida a la red: 5,7 cent/kWh; ^d incluido capital circulante; ^e ventas de subproductos y electricidad; ^f costes de operación fijos y variables menos ventas de subproductos y electricidad; ^g PAD = Pretratamiento con ácido diluido; HE = Hidrólisis Enzimática; CF = co-fermentación.

Tabla 4.4. Comparación del estado del arte de las tecnologías de producción de etanol por la vía bioquímica [KAZ10] y por la vía termoquímica evaluada en el presente trabajo (basado en millones de \$ de 2010).

Según la tabla 4.4, el proceso de obtención de etanol por la ruta bioquímica a partir de rastrojos de maíz produce entre un 9 - 29% más de etanol y requiere entre un 20% - 22% menos de inversión que el proceso de producción de etanol termoquímico a partir de biomasa. Esto es debido a la baja selectividad a etanol del catalizador de S₂Mo y a que la ruta termoquímica requiere de un proceso más complejo, con mayor número de equipos y con condiciones de operación más severas. Sin embargo, la ruta bioquímica tiene un 56% más de costes de operación debido al elevado precio de las enzimas empleadas en la hidrólisis. El menor PMVE se alcanza con la ruta termoquímica y la configuración iCFB-POX (0,81\$/L). Teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a los coste de capital y de operación, y asumiendo el mismo precio de biomasa para la madera empleada en la ruta termoquímica y los rastrojos de maíz de la bioquímica, el resultado de la comparación sugiere que la ruta termoquímica es una opción prometedora para la producción de etanol y podría ser competitiva con la ruta bioquímica a partir de residuos de la agricultura.

4.3 Resultados del análisis de ciclo de vida del proceso

A continuación, se realiza el análisis de ciclo de vida del proceso de producción de etanol por la ruta termoquímica para las diferentes configuraciones evaluadas. Dicho análisis se lleva a cabo teniendo en cuenta las consideraciones indicadas en el apartado 3.4 de metodología. El principal objetivo de este estudio es determinar si el etanol producido puede ser considerado como biocombustible según las condiciones impuestas por la Directiva Europea sobre Energía Renovables o ERED (European Renewable Energy Directive) [DIR09].

En esta evaluación se consideran tres escenarios: autosuficiente, importación de energía fósil y venta de emisiones de CO₂. En el primer lugar se evalúa la planta operando con el criterio de autosuficiencia energética, es decir, no existe importación de energía fósil al proceso. Cuando los casos que operan de forma autosuficiente, tengan un exceso de reducción de emisiones respecto al fijado por la ERED, es decir, reducciones mayores del 60% referente a un combustible fósil de referencia, se consideran dos opciones para mejorar la economía del proceso, que son el segundo y el tercer escenario estudiados. En el segundo escenario, parte de la biomasa se sustituye por gas natural y, cuando la demanda eléctrica de la planta sea superior a la electricidad generada con el propio calor del proceso, no se desvía parte del gas de síntesis a una turbina de gas si no que se importa electricidad de la red. En este escenario el límite de gas natural y electricidad que es posible importar estará determinado por el límite de reducción de emisiones del 60% fijado por la normativa para los biocombustibles. En el tercer escenario, se considera que el exceso de reducción de emisiones podría venderse en el mercado como derechos de emisión de CO₂. Este escenario es hipotético ya que no está regulada la venta de derechos de emisión en el mercado de CO₂ para las biorefinerías no está regulada por la ERED, como se aclara en el apartado 4.3.3. No obstante, se analiza para ver la potencial mejora en la economía del proceso si se regulara en el futuro. Los dos últimos escenarios se evalúan llevando a cabo un análisis económico y de ciclo de vida de manera integrada, determinando las condiciones en las que ofrecen alguna ventaja con respecto al escenario autosuficiente (apartado 4.2).

4.3.1 Escenario autosuficiente

En la tabla 4.5 se muestra la contribución total de emisiones de gases de efecto invernadero (GHG) desde la cuna hasta el tanque de suministro (Well-To-Tank o WTT) para cada configuración de la planta considerando el escenario de autosuficiencia energética. Las emisiones más importantes corresponden a la fase de cultivo de la biomasa, debido principalmente al uso de agroquímicos y a las emisiones de NO₂ directas e indirectas. La cantidad de biomasa cultivada y transportada es la misma para todas las configuraciones pero las emisiones asociadas a estas etapas son mayores para los casos de menor producción de etanol (EF ATR y EF POX) al ser emisiones expresadas por MJ de etanol producido. En otras publicaciones sobre análisis de ciclo de vida de biorefinerías, también se concluye que estas etapas son las de mayores emisiones [ROY12, CHE10]. Para los casos que emplean gasificador iCFB y tecnologías de reformado POX, SMR o ATR, la segunda fuente de emisiones más importante es el fase de conversión de biomasa, debido al consumo de solvente orgánico (biodiesel) usado en la tecnología OLGA. Sin embargo, los casos en los que el gas no contiene alquitranes (EF-POX y EF-ATR) o se emplea otra tecnología para eliminarlos (iCFB-TR), la etapa

de conversión de biomasa es la que menos contribuye a las emisiones totales. En el caso iCFB-TR se emplea el reformador de alquitranes para eliminar estos contaminantes pero las emisiones debidas a su catalizador son mucho menores que las debidas al solvente orgánico del proceso OLGA.

	EF		CFB			
	POX	ATR	POX	TR	SMR	ATR
Emisiones (g CO₂ eq/MJ de etanol)						
Cultivo de la biomasa	5,58	5,74	4,46	4,65	4,97	5,23
Transporte de la biomasa	0,26	0,27	0,21	0,22	0,23	0,24
Conversión de la biomasa	0,13	0,16	1,40	0,11	1,51	1,56
Transporte y distribución de etanol	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Emisiones GHG totales	6,86	7,05	6,95	5,86	7,59	7,91
Reducción de emisiones (%)	91,8%	91,6%	91,7%	93,0%	90,9%	90,6%

Tabla 4.5. Emisiones de la cuna al tanque de las diferentes configuraciones evaluadas para el escenario de autosuficiencia.

Un resultado común a todos los casos, es que se alcanza una reducción de emisiones superior al 90%, comparado con las emisiones asociadas al combustible de referencia determinado por la ERED (83,8 gCO₂ eq/MJ) [DIR09]. Además, en todas las plantas el etanol generado puede ser certificado como biocombustible porque se consigue una reducción de emisiones superior al 60% de reducción requerido a partir de 2018 por la ERED [DIR09]. Esta reducción superior a la requerida plantea dos posibles escenarios a evaluar: (1) importar energía fósil para mejorar la eficiencia a etanol del proceso siempre que no se alcance la mínima reducción de emisiones fijada por la Directiva; (2) vender el exceso de reducción de emisiones en el mercado de emisiones de CO₂.

El diseñar una planta para importar energía fósil (gas natural y electricidad), vender emisiones de CO₂, o ambas opciones, con el objeto de reducir los costes de producción de etanol durante la vida de la planta, dependerá en gran medida de los precios relativos de biomasa, gas natural y emisiones de CO₂, así como de su evolución en el tiempo. Esto lleva asociado un problema de optimización con una incertidumbre relativamente alta en cuanto a los precios: los mercados de biomasa y de emisiones de CO₂ no están maduros aún y el precio del gas natural es bastante sensible a conflictos mundiales y asuntos políticos. Por estos motivos en los resultados mostrados en los siguientes apartados se lleva a cabo un análisis de sensibilidad sobre los costes de producción de etanol.

Teniendo en cuenta que todos los casos analizados cumplen la normativa de emisiones [DIR09] y que la reducción de emisiones alcanzada es muy similar para todos ellos, se consideran las tres configuraciones con los menores PMVE (iCFB POX, iCFB TR e iCFB SMR) para evaluar los dos escenarios indicados anteriormente: importación de energía fósil y venta de emisiones de CO₂.

4.3.2 Escenario con importación de energía fósil

En este escenario, una parte de la biomasa alimentada es reemplazada por gas natural, que es alimentado al reformador, y se importa electricidad de la red cuando sea necesario satisfacer el déficit de potencia de la planta en lugar de enviar parte del gas de síntesis a un ciclo de potencia. En España el gas natural es suministrado por la red principal a 60 bar [GRE14], por lo tanto, será necesario expandirlo o comprimirlo en función de la presión de operación de reformador en el que se introduzca. En los casos de reformadores de alquitranes (TR) y de vapor (SMR) el gas natural se alimenta al combustor del reformador, evitando así quemar parte del gas de síntesis del proceso, como ocurre en las configuraciones autosuficientes. En caso de reformado con vapor, esto es debido a que los catalizadores de S_2Mo requieren de ratios H_2/CO molar cercano a 1 y si se reformo el gas natural con vapor el ratio se incrementaría. Un modo de evitarlo es recircular grandes cantidades de CO_2 al reformador lo que aumentaría el tamaño de los equipos dentro del lazo de recirculación, además de los costes asociados a la absorción de CO_2 y a la recirculación. Por este motivo se alimenta el gas natural al combustor del reformador. En el caso de reformado de alquitranes, este ha sido diseñado para trabajar con gas de síntesis procedente del gasificador y su contenido en metano es reducido. Si se alimenta gas natural al reformador la concentración de metano aumentaría considerablemente alejándose de los rangos para los que se ha diseñado esta tecnología.

La sustitución de parte de la biomasa por gas natural se hace de manera que la energía total entre ambas se mantenga en 500 MWth en base al PCS. Para cada configuración la máxima cantidad de gas natural que se puede importar está limitada por el cumplimiento de un mínimo de reducción de emisiones del 60% y corresponde a 126 MWth para iCFB-POX, 117 MWth para iCFB-TR y 108 MWth para iCFB-SMR. Como se esperaba, las emisiones totales de gases de efecto invernadero aumentan linealmente con la cantidad de biomasa sustituida por gas natural (figura 4.17). Aunque no se muestra, la producción de etanol también aumenta con la cantidad de gas natural importada, al igual que la eficiencia a etanol (ver figura 4.18).

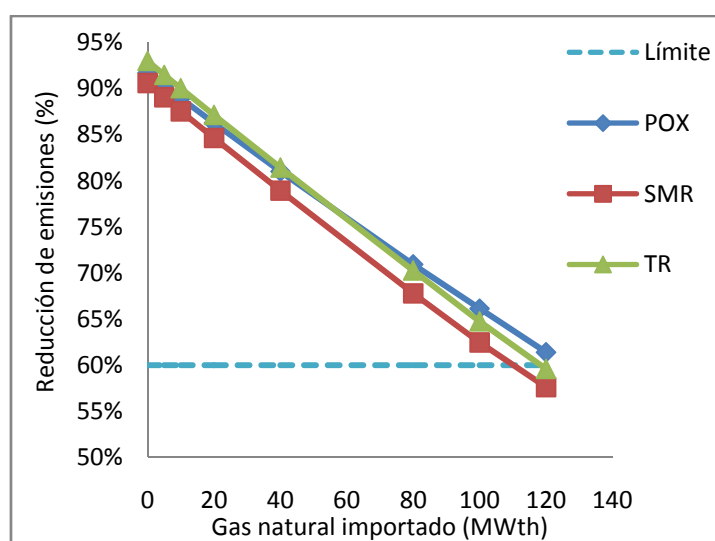


Figura 4.17. Efecto en la reducción de emisiones al reemplazar parte de la biomasa por gas natural.

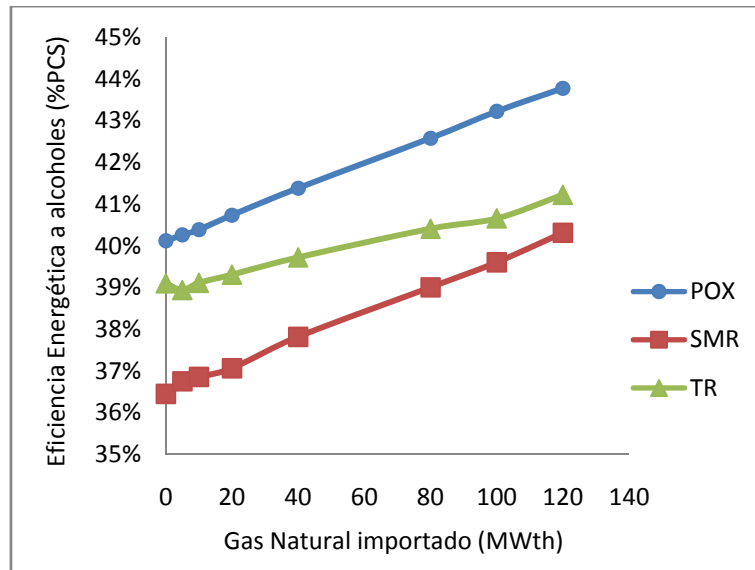


Figura 4.18. Efecto en la eficiencia energética a alcoholes (%PCS) al reemplazar parte de la biomasa por gas natural.

En la figura 4.19 se muestra el efecto que tiene la sustitución de parte de la biomasa por gas natural sobre la electricidad importada o exportada en la planta. Las tendencias para cada caso son diferentes y son el resultado neto del incremento o disminución de la demanda de potencia de las unidades de proceso y de la capacidad de generación de potencia para cada planta. En el caso de la POX la electricidad exportada se mantiene, mientras que para los casos TR y SMR la energía exportada e importada respectivamente, tiende a cero. No obstante, si se compara la cantidad de electricidad importada o exportada para cada configuración no es significativa comparada con el contenido energético en la mezcla de alcoholes finales ya que supone entre un 0,5 y un 2% del total de alcoholes.

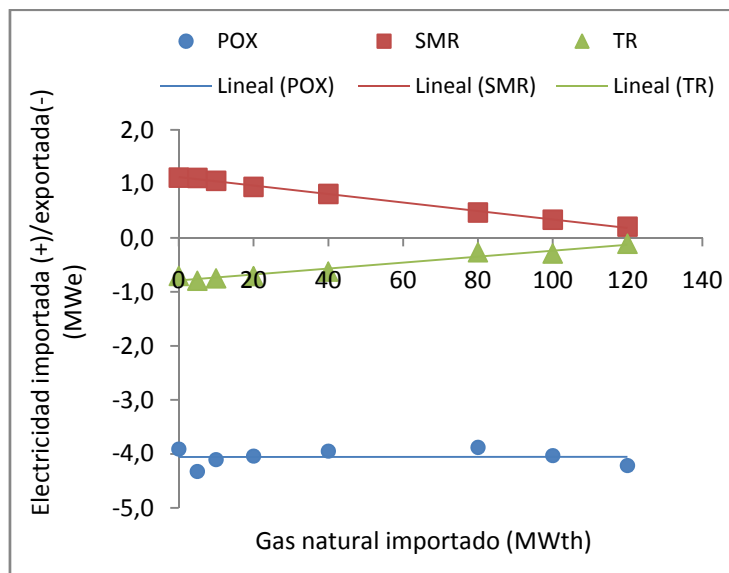


Figura 4.19. Efecto de la importación de gas natural sobre la electricidad exportada o importada en cada configuración de planta.

La sustitución de biomasa por gas natural es beneficiosa en términos de producción de alcoholes pero que sea conveniente económicamente dependerá del efecto que tenga sobre la inversión en capital y sobre los costes de operación. En la figura 4.20 se muestra que la inversión se reduce a medida que aumenta la cantidad de gas natural importado para todas las configuraciones. Cuando se importa el máximo de gas natural, el coste de capital se reduce un 4,5% para SMR, 6,6% POX y 7% para TR. La mayor parte del ahorro en la inversión es debido a la reducción de capacidad de las áreas de gasificación y limpieza del gas de síntesis que compensan el incremento de tamaño de otras áreas como el lazo de síntesis o el tren de separación de productos, debido al aumento de la producción de alcoholes. Por lo tanto, el uso tanto de gas natural como de biomasa es beneficioso en términos de costes de capital.

Los costes de operación están dominados por el precio del gas natural y de la biomasa. El precio del gas natural ha fluctuado considerablemente en la última década [IEA12] y el precio de la biomasa depende de la localización de la planta y la demanda del mercado. Como existe una incertidumbre significativa en torno a estos precios, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad para cada configuración de la planta con ambos precios. Cuando la planta está diseñada para ser autosuficiente energéticamente sólo se alimenta biomasa al proceso. En este caso la configuración con POX es la de menor PMVE, seguida de TR y SMR (figura 4.21). Al tener todas las plantas una inversión total en capital muy similar, es lógico que para un mismo precio de biomasa tengan menor PMVE los casos con mayor eficiencia a etanol (POX 28,8%; TR 27,4%; SMR 27,1%). Para el escenario en el que se alimenta gas natural además de la biomasa, se han considerado tres niveles de precios (basado en PCI) de gas natural teniendo en cuenta la evolución histórica de los precios de la última década [IEA12]: bajo (6,5\$/GJ), intermedio (9\$/GJ) y alto (12\$/GJ). Para cada nivel, se ha realizado un análisis de sensibilidad del PMVE con el precio de la biomasa. El precio de la electricidad que se ha considerado es el de la red eléctrica española (0,07 \$/kWh) [OMI14]. La figura 4.22 muestra los resultados para el nivel intermedio del precio de gas natural. Para los otros niveles las diferencias relativas para el PMVE entre las diferentes configuraciones son similares.

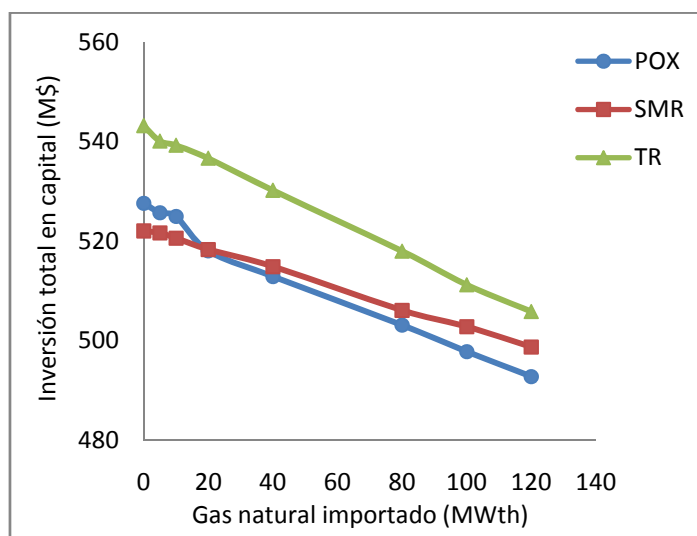


Figura 4.20. Variación de la inversión total en capital con la cantidad de gas natural importado para cada configuración de planta.

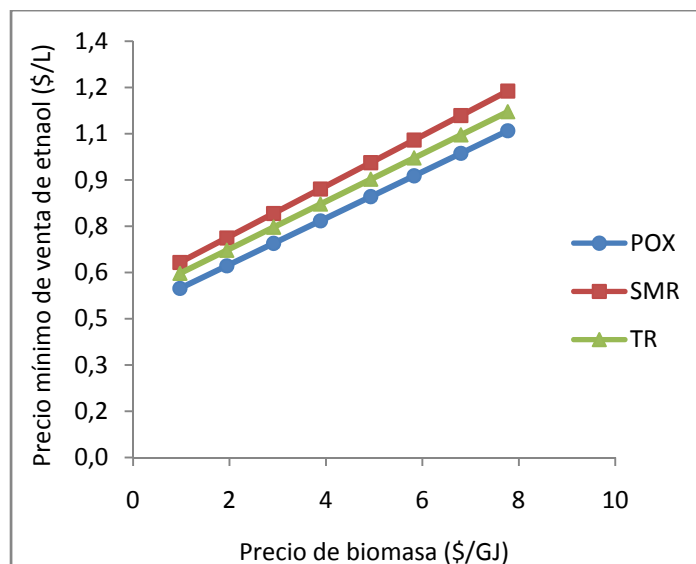


Figura 4.21. Análisis de sensibilidad del PMVE sobre el precio de la biomasa para el escenario de autosuficiente energética. Precio de biomasa húmeda basada en el PCI.

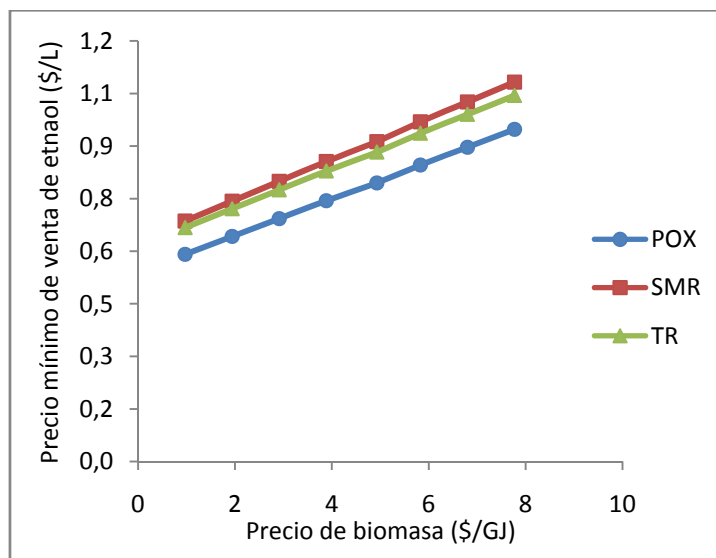


Figura 4.22. Análisis de sensibilidad del PMVE sobre el precio de la biomasa para el escenario de alimentación de biomasa y gas natural. Precio de gas natural de 9\$/GJ (basado en PCI).

Independientemente del precio de la biomasa y del gas natural, la configuración con menor PMVE es la POX. El PMVE para las configuraciones TR y SMR es muy similar, excepto para precios altos de la biomasa, donde aparece una ligera divergencia, siendo ligeramente superiores los precios para la configuración POX. Tanto para el escenario de autosuficiencia como para el escenario en el que se alimenta gas natural, la configuración POX es la de mayor eficiencia a etanol y menor PMVE. Por lo tanto, se puede concluir que la configuración con POX es la más adecuada, independientemente del escenario evaluado y de los precios de biomasa y gas natural.

La decisión entre diseñar la planta para ser autosuficiente energéticamente usando sólo biomasa o reemplazar la máxima cantidad de biomasa posible por gas natural dependerá

principalmente de los precios de ambas materias primas. Para facilitar la decisión se ha realizado una gráfica que se mostrará más adelante (figura 4.24). La metodología seguida para generar dicha gráfica se explica para la configuración POX y se basa en la información presentada en la figura 4.23. En primer lugar, se identifican los puntos de corte entre la curva de PMVE para la opción de autosuficiencia con las curvas de PMVE para la opción de alimentación de gas natural considerando los tres precios indicados anteriormente. Estas intersecciones son pares de puntos de precios biomasa-gas natural para los que el PMVE coincide tanto para los escenarios de autosuficiencia como para los de importación de gas natural. Estos puntos definen una frontera en el espacio de precios de biomasa y gas natural para cada configuración de la planta, como se muestra en la figura 4.24. Si en un futuro los precios de la biomasa y del gas natural se sitúan por debajo de dicha frontera, la configuración de la planta autosuficiente será más viable que la de importación de energía fósil, y viceversa. Si el rango de precios se distribuye por encima y por debajo de dicha frontera, será necesario diseñar la planta para que sea flexible en cuanto a la importación de gas natural. Esto significa que la planta debe ser diseñada para adaptar su producción diaria o mensual a la fluctuación de precios de la biomasa y del gas natural, con el objeto de mantener los costes de operación lo más bajos posible.

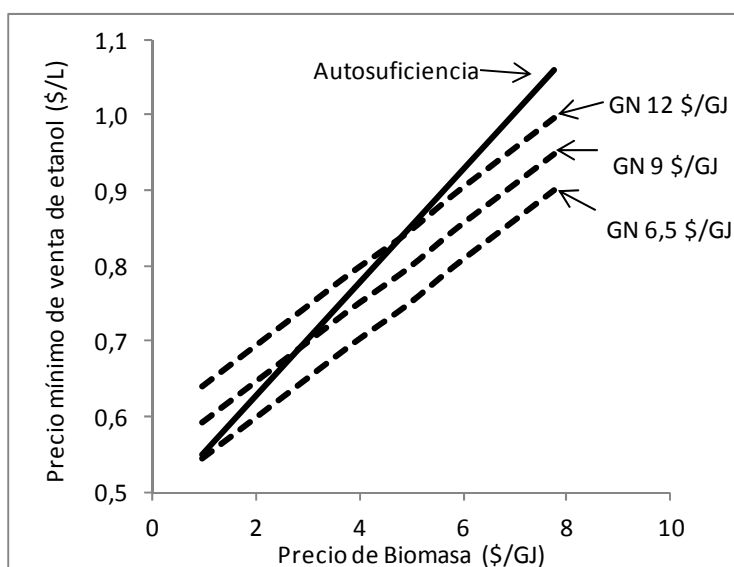


Figura 4.23. Configuración POX: intersecciones de la curva de PMVE para el escenario de autosuficiencia energética con las curvas de PMVE para el escenario de alimentación de gas natural cuando se alcanza el mínimo de emisiones permitidas (60% de reducción de GHG).

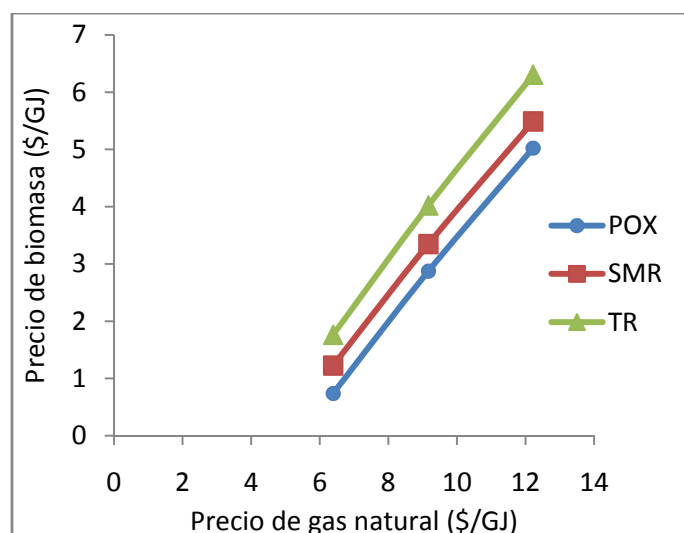


Figura 4.24. Frontera entre los escenarios de autosuficiencia energética y alimentación de gas natural para cada configuración de la planta.

Para una planta que ya estuviese construida y en operación podría ser conveniente variar la cantidad de gas natural y biomasa importada debido a las fluctuaciones del precio de mercado de estos últimos con el fin de reducir los costes de operación manteniendo la capacidad de producción de etanol. Como ya se mostró en la figura 4.20 la producción de alcoholes aumenta al importar gas natural. Así, el gas natural debe reemplazarse por una mayor cantidad de biomasa en términos energéticos con objeto de mantener la producción de etanol. Esto implica que las áreas de gasificación y limpieza del gas deberán estar sobredimensionadas, en mayor medida que el área de reformado, para adaptarse a los cambios en la distribución biomasa/gas natural respecto del punto nominal de diseño. Sin embargo, en la configuración con TR, el área de reformado debería estar sobredimensionada el mismo grado que el gasificador, puesto que el reformador se emplea tanto para limpiar el gas, eliminando alquitranes, como para reformar los hidrocarburos. En el presente trabajo se ha considerado un tren de gasificadores con una capacidad máxima de cada gasificador de 125 MWth [REY13]. En el punto nominal de diseño los gasificadores deberían operar por debajo de esta capacidad máxima (en torno al 80%) para tener flexibilidad para adaptarse a los cambios en la alimentación empleando dicho margen de operación. Por otra parte, la demanda eléctrica no se ve prácticamente afectada por los cambios en el tipo de alimentación (figura 4.19) por lo que no debe ser un problema en la operación de la planta.

La posición relativa entre las fronteras (Figura 4.24) está relacionado con cuánto mejora la economía de cada configuración cuando se pasa del escenario de autosuficiencia al escenario de máxima importación de gas natural, principalmente debido al incremento en la eficiencia a alcoholes. Así, la frontera de la configuración que experimenta mayor incremento de eficiencia se encuentra abajo (POX) y la de menor incremento arriba (TR).

Como ya se indicó en el apartado 4.2.2, existe cierta incertidumbre en torno al PMVE debido a las estimaciones de costes fijos de capital. En cualquier caso, la configuración POX es la que tiene mayor eficiencia energética y menor estimación de PMVE, tanto para la opción de autosuficiencia como para la de importación de gas natural. Además, la POX es una tecnología

madura. Por lo tanto, parece que la tecnología de reformado que mejor se adapta a la producción de alcoholes es la POX.

4.3.3 Escenario con venta de emisiones de CO₂

El Mercado Europeo de regulación de emisiones (European Trading System – ETS) impone un límite al total de emisiones para aquellos sectores que más contaminan, como las refinerías. Las empresas a las que se imponen estas restricciones pueden comprar o vender derechos de emisión siempre dentro de este límite, tanto si contaminan más o menos de lo permitido, respectivamente [ETS14]. Una biorefinería puede producir biocombustibles con mayor ahorro de emisiones del impuesto por la ERED (European Renewable Energy Directive). Si esto fuera reconocido por la ERED, las biorefinerías podrían vender su exceso de ahorro de emisiones hasta alcanzar el límite permitido del 60% de reducción y aprovecharse económicamente de una producción más “verde”. A continuación, se evalúa este hipotético escenario con objeto de analizar como mejoraría la economía de la planta al vender estos derechos de emisión.

El mercado europeo de emisiones de CO₂ aún no está desarrollado y el precio de las emisiones de CO₂ ha fluctuado considerablemente en los últimos años, desde 5 €/T hasta 17 €/T (7-25 \$/T) [VER14]. Este comportamiento del mercado se espera que continúe hasta que próximamente aparezca una nueva normativa europea de regulación de emisiones que reduzca la oferta de emisiones de CO₂ y suba el precio de venta de las mismas [ETS14]. La figura 4.25 muestra, para todas las configuraciones, que el PMVE se reduce linealmente al vender el exceso de ahorro de emisiones. El precio de la biomasa en este análisis se ha fijado con el precio actual de la madera de chopo en España (66 \$/T húmeda o 5 \$/GJ basado en el PCI) [IDA14]. Considerando el rango de precios históricos de las emisiones de CO₂, la reducción del PMVE es muy baja, en torno al 0-2%.

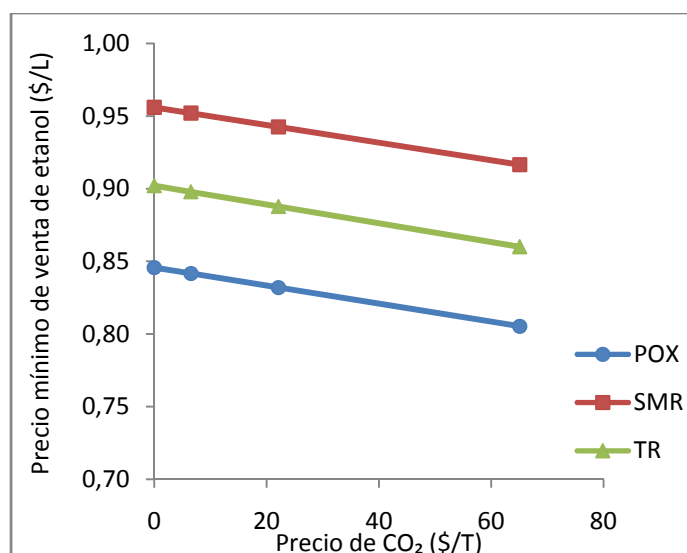


Figura 4.25. Relación entre el PMVE y el precio de las emisiones de CO₂ considerando la venta del ahorro de emisiones de GHG. (Precios: biomasa 5 \$/GJ; gas natural 9 \$/GJ).

Si el proceso es más rentable trabajando únicamente con biomasa y vendiendo el exceso de ahorro de emisiones, o importando la máxima cantidad de gas natural hasta alcanzar el límite de emisiones permitido, dependerá del precio de la biomasa, del precio del gas natural, del precio de las emisiones de CO₂ y, en menor medida, del precio de la electricidad. Para un precio determinado de biomasa y de gas natural se puede identificar el precio de CO₂ que permite igualar la rentabilidad de ambos escenarios. Este precio de CO₂ se ha determinado para cada configuración, considerando el precio actual de la madera de chopo en España (5 \$/GJ) y el precio medio histórico del gas natural (9 \$/GJ). Los resultados han sido 85 \$/T CO₂ para la POX, 72 \$/T CO₂ para SMR y 32 \$/T CO₂ para TR. Es lógico que el precio de CO₂ que iguala la rentabilidad de los dos escenarios planteados sea mayor para aquellas configuraciones que mejoran considerablemente su eficiencia con la importación de gas natural (POX y SMR), mientras que para el caso de TR el precio de CO₂ es inferior y cercano al rango en el que han evolucionado los precios de las emisiones. Por lo tanto, no se espera que para las configuraciones SMR y POX sea rentable vender el exceso de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, pero sí lo será diseñar estas plantas para que admitan la importación de energía fósil.

4.3.4 Comparación con otros trabajos

Los análisis de ciclo de vida sobre la producción de etanol de segunda generación por vía termoquímica son escasos [MU10, DAY13, IEA13, DAY12] y todos están basados en la propuesta de proceso termoquímico realizada por NREL [PHI07] que ya se comparó en el apartado 4.2.3 con el presente trabajo. Cómo ya se indicó en dicho apartado, en el trabajo de [PHI07] se consideró una mejora sobre el estado actual de catalizador de S₂Mo desarrollado por DOW.

[MU10] compara la producción de etanol por la ruta bioquímica y termoquímica mediante un ACV para varios escenarios tecnológicos (actual, corto plazo y largo plazo) y diferentes biomasa (astillas de madera, rastrojos de maíz, residuos de papel y paja de trigo). Emplea como unidad funcional 1L de etanol y una capacidad de planta de 2.000 T de biomasa seca al día. El ACV considera las etapas de cultivo y transporte de la biomasa, y la producción de etanol, dejando fuera del estudio las etapas de transporte y distribución de etanol. En la tabla 4.6 se muestra los resultados de emisiones obtenidos por [MU10] considerando astillas de madera como materia prima, comparado con los resultados de la opción iCFB TR del presente trabajo ya que es la configuración más cercana a la del proceso evaluado por [MU10].

	Ruta bioquímica [MU10]	Ruta termoquímica [MU10]	Ruta termoquímica [REY15]
Cultivo y transporte de biomasa (kg CO ₂ /L etanol)	0,15	0,17	0,15
Conversión de biomasa (kg CO ₂ /L etanol)	0,11	0,01	0,003
Total (kg CO ₂ /L etanol)	0,26	0,18	0,15

¹ Para [MU10] datos aproximados obtenidos de la figura 2 de su publicación.

Tabla 4.6. Comparación de emisiones para las etapas de cultivo, transporte y conversión de biomasa entre [MU10] y [REY15].

Las emisiones de GHG calculadas por Mu para la ruta termoquímica en las etapas de cultivo y transporte de biomasa, así como en la etapa de producción de etanol, son muy similares a las obtenidas en este trabajo para la opción TR. Las emisiones de la ruta bioquímica para la etapa de conversión son muy superiores a las de la ruta termoquímica debido a las emisiones indirectas de esta etapa [MU10]. Dichas emisiones son debidas principalmente al consumo de ácido sulfúrico en la etapa de pretratamiento para la hidrólisis, el consumo de cal para la neutralización del sulfúrico en el hidrolizado y los nutrientes consumidos en la fermentación. Los resultados de emisiones globales del estudio de Mu indican que, si se consideran los alcoholes superiores generados en la ruta termoquímica como productos químicos, la ruta termoquímica tiene menos emisiones de GHG que la ruta bioquímica. Sin embargo, no es posible comparar los resultados globales del presente trabajo con los obtenidos por Mu porque los límites del sistema de ambos estudios y el método de asignación de emisiones a los subproductos son diferentes. En el trabajo de Mu también se lleva a cabo la importación de gas natural para producir calor y vapor en lugar de quemar gas de síntesis. El resultado es el mismo que el obtenido en el presente trabajo, la producción etanol se incrementa al igual que lo hacen las emisiones de GHG [MU10]. Sin embargo, Mu importa gas natural con el único objetivo de no quemar gas de síntesis en la producción de calor y vapor, sin analizar la posibilidad de importar aún más para mejorar la producción de alcoholes, como en el presente trabajo.

Daystar y otros autores [DAY13] han publicado un trabajo en el que analizan el efecto de la composición de diferentes tipos de biomasa sobre la producción de etanol y sobre las emisiones asociadas al proceso termoquímico. En su trabajo sólo consideran dentro de los límites de estudio el proceso de transformación de biomasa a etanol. Al realizar el ACV de dicha etapa, [DAY13] contabiliza el CO₂ generado en el proceso de producción, mientras que en el presente trabajo no han sido consideradas dichas emisiones al proceder de una fuente renovable como es la biomasa. Otra fuente de emisión considerada son los productos químicos consumidos en la transformación de etanol que representan 0,00073 kg CO₂/L etanol para el caso en el que se alimenta madera de chopo. Este valor es inferior al asignado a la misma etapa en el presente trabajo (0,003 kg CO₂/L), pero [DAY13] no indica como se ha llevado a cabo el cómputo de dichas emisiones, por lo que no es posible identificar las causas de estas diferencias.

El mismo autor también publicó otro trabajo sobre ACV de la producción de etanol a partir de residuos de pino [DAY12]. La productividad por hectárea del cultivo es inferior (233 L etanol/ha año) a la considerada en el presente trabajo (882 L etanol/ha año) (tabla 4.7), ya que consideran sólo la parte del árbol que no es empleada en la fabricación de listones para la industria maderera. En este trabajo no se consideraron cambios en el uso del terreno, ni las emisiones de CO₂ derivadas de la quema de residuos. Al definir los límites del sistema, [DAY12] considera desde la captura de CO₂ en la etapa de cultivo hasta el uso final del combustible, dejando fuera las emisiones asociadas a las tareas de cultivo. Esto es debido a que la materia prima empleada son los residuos de la producción de listones de madera de chopo por lo que dichas emisiones se asocian al producto principal y no a la corriente residual. En [IEA13] también se analizan las emisiones de la producción de etanol termoquímico a partir de residuos de madera y a partir de cultivos forestales de corta duración (como el cultivo del chopo analizado en el presente trabajo). En este trabajo, cuando se trata de residuos, tampoco

4. RESUMEN GLOBAL DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se consideran las emisiones asociadas a cambios en el uso del terreno, ni a la quema de residuos, ni al cultivo de la materia prima. En la tabla 4.7 se muestra la comparación de los resultados de [DAY12] y [IEA13] con los del presente trabajo [REY15].

Emisiones por etapas (g CO ₂ eq / MJ etanol)	Residuos forestales		Cultivos forestales de corta duración	
	[DAY12]	[IEA13]	[IEA13]	[REY15]
Materia prima	1,45	1,03	11,49	4,65
Captura durante crecimiento	-169	0	0	0
Transporte biomasa	1,36	2,26	2,26	0,22
Transformación de biomasa	115	2,80	2,80	0,11
Transporte de combustible	0,25	1,69	1,69	0,9
Consumo del combustible	73,8	2,01	2,01	0
Total	22,8	9,79	20,25	5,86
Reducción de emisiones (%)	70	89	77	93

Tabla 4.7. Comparación de los resultados de emisiones para las etapas de la producción termoquímica de etanol a partir de residuos de madera y de cultivos forestales [DAY12, IEA13, REY15].

Las etapas que presentan una mayor diferencia en las emisiones de CO₂ son la etapa de crecimiento y transformación de la biomasa, y la de consumo de combustible. Daystar contabiliza la cantidad de CO₂ absorbido por el cultivo durante su crecimiento y lo expresa como emisiones negativas, mientras que en [IEA13] y el presente trabajo no se contabiliza dicha captura. En el trabajo de [DAY12], la captura de CO₂ contrarresta las elevadas emisiones CO₂ de las etapas de transformación de biomasa y consumo de combustible, que en el presente trabajo se han considerado nulas al proceder de una fuente renovable. [IEA13] tampoco ha considerado emisiones directas de CO₂ en el proceso de transformación, pero, las emisiones indirectas asociadas al consumo de químicos, son mayores para el caso de [IEA13] que para [REY15]. Por otra parte, [IEA13] considera que las emisiones asociadas al consumo del combustible son muy inferiores a las indicadas por [DAY12]. La conclusión que se puede extraer de esta comparativa es que, en función de las consideraciones realizadas en el ACV, los resultados pueden variar considerablemente, aunque el tipo de proceso analizado y el origen de la materia prima considerados sean muy similares.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han propuesto y evaluado diferentes configuraciones para la producción termoquímica de etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Para las configuraciones se consideran el estado del arte de dos tipos de catalizadores de síntesis de etanol, basados en rodio y sulfuro de molibdeno, y el estado actual de diferentes tecnologías de gasificación, limpieza y acondicionamiento de gas de síntesis. Además se han analizado mejoras a largo plazo de algunos de los puntos críticos del proceso. Todas las configuraciones se han diseñado inicialmente bajo el criterio de autosuficiencia energética, empleando únicamente biomasa como materia prima, con el fin de minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero asociados al etanol producido. La sostenibilidad de las configuraciones se ha evaluado mediante un análisis de ciclo de vida. Para aquellas más prometedoras económicamente se han estudiado dos escenarios adicionales para aprovechar el exceso de reducción de emisiones respecto al exigido por la normativa europea: importación de energía fósil y venta de emisiones de CO₂. Los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Las configuraciones de proceso basadas en catalizador de rodio tienen mayor eficiencia a etanol que las basadas en catalizadores de S₂Mo, pero el impacto del precio del rodio sobre el coste de producción de etanol hace económicamente menos atractivos estos catalizadores. No obstante si se consiguiera mejorar la selectividad a etanol de los catalizadores de rodio o mantuviesen la selectividad actual reduciendo su contenido en rodio, el impacto del precio de dicho metal sobre los costes de producción se reduciría y podrían ser una opción a tener en cuenta. Además, dentro de los catalizadores de sulfuro de molibdeno considerados, el catalizador patentado por Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías ofrece mejores resultados que el patentado por Dow Chemical, por tanto, se selecciona el primero como el catalizador más prometedor de entre los evaluados.
- La eficiencia energética a alcoholes de las configuraciones basadas en gasificador de lecho de arrastre son menores que las basadas en gasificador de doble lecho, principalmente debido a la alta pérdida de eficiencia por el uso de la tecnología de pretratamiento de pirólisis rápida, para poder alimentar a alta presión la biomasa al gasificador de lecho de arrastre.
- El precio mínimo de venta de etanol para recuperar la inversión con un tasa interna de retorno del 10% y en un periodo de amortización de 20 años oscila entre 0,75 – 0,98 \$/L etanol, considerando todas las configuraciones con el catalizador de S₂Mo seleccionado como más prometedor. La configuración con la que se obtiene menor precio de venta es la opción del gasificador de doble lecho con oxidación parcial como tecnología de reformado y la de mayor precio el gasificador de lecho de arrastre con reformador autotérmico.
- Si se consideran mejoras a largo plazo en determinados aspectos críticos del proceso (mejora de la selectividad y conversión del catalizador de S₂Mo seleccionado, desarrollo de un alimentador de pistón que permita alimentar la biomasa a presión en el gasificador de lecho de arrastre sin necesidad de pirólisis rápida y gasificadores de

doble lecho con una capacidad de procesamiento de biomasa mayor al estado del arte actual) el rango de precios de venta se reduce considerablemente (0,59 – 0,65 \$/L etanol) y la elección de la tecnología de reformado no sería tan crítica. En este escenario las configuraciones con gasificadores de lecho de arrastre serían competitivas con las del gasificador de doble lecho.

- Al comparar los resultados de precio de venta de etanol obtenidos en el presente trabajo sobre la ruta termoquímica, con los obtenidos por otros autores para la ruta bioquímica, se llega a la conclusión de que la ruta termoquímica es una opción prometedora para la producción de etanol y podría ser competitiva con la ruta bioquímica a partir de residuos de agricultura.
- Todas las configuraciones evaluadas bajo el criterio de autosuficiencia energética, alcanzan una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero superior al 90%, comparado con las emisiones asociadas al combustible de referencia determinado por la Directiva Europea 2009/28/CE. Con el nivel de reducción de emisiones alcanzado, en todas las configuraciones puede certificarse el etanol como biocombustible porque se consigue una reducción de emisiones superior al 60% requerido a partir de 2018 por la misma Directiva.
- Para los casos en los que se ha considerado la importación de gas natural y electricidad, respetando el mínimo de emisiones impuesto por la Directiva, se ha concluido que dicha sustitución es beneficiosa en términos de producción de alcoholes y de inversión en capital. No obstante, la idoneidad de sustituir biomasa por gas natural depende fuertemente de los precios de dichas materias primas, por su alto impacto en los costes de producción. En cualquier caso, independientemente del precio de estas materias primas, la opción más eficiente y con menor precio de venta de etanol continúa siendo la configuración del gasificador de doble lecho con oxidación parcial, tanto para el escenario de autosuficiencia como para el de importación de energía fósil.
- Para el hipotético escenario en el que fuera posible la venta de emisiones de CO₂ en la plantas de producción de etanol termoquímico, se ha estimado el precio del CO₂ que igualaría la rentabilidad del escenario autosuficiente y del escenario de máxima importación de energía fósil. El rango de precios obtenido oscila entre 32 – 85 \$/T de CO₂, superior al rango histórico de precios de CO₂ en el mercado europeo (7-25 \$/T de CO₂). Por lo tanto, no se espera que sea rentable la venta de emisiones de CO₂ para las configuraciones analizadas.

5.1 Estudios futuros

Los resultados de esta tesis sugieren los siguientes estudios futuros:

- Evaluar configuraciones basadas en tecnologías de gasificación a presión, concretamente gasificación en lecho fluidizado con oxígeno y vapor, cuyas características son intermedias a las dos opciones de gasificación evaluadas.

- Obtener un modelo cinético del catalizador de síntesis de sulfuro de molibdeno que considere el efecto de la recirculación de metanol para aumentar la producción de etanol. El modelo cinético permitiría optimizar de manera conjunta las condiciones de operación del reactor y el resto del proceso.
- Evaluar la torrefacción como pretratamiento alternativo a la pirolisis rápida para las configuraciones basadas en gasificador de lecho de arrastre, con el objetivo de reducir las altas pérdidas de eficiencia debidas al proceso de pirolisis rápida.

6. REFERENCIAS

- [AAS04] Aasberg-Petersen K, Christensen TS, Dybkjær I, Sehested J, Østberg M, Coertzen RM, Keyser MJ, Steynberg AP. Synthesis gas production for FT synthesis. In: Steynberg AP, Dry ME, editors. Fischer-tropsch technology studies in surface science and catalysis; 2004. p. 52 [Chapter 4].
- [AEM10] Agencia Estatal de Meteorología (AEMET). Gobierno de España. <http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos/valoresclimatologicos?l=2030&k=cle>. Acceso Enero 2013.
- [AMO98] Amos, W. A. Report on biomass drying technology. NREL. 1998.
- [AND12] Anderson J.E., DiCicco D.M., Ginder J.M., Kramer U., Leone T.G., Raney-Pablo H.E., Wallington T.J., Fuel. 97 (2012) 585-594.
- [AND15] Anderson R. "Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over MoS₂-based catalyst" Sweden. (2015).
- [ASP07] Aspen Physical Property System. Physical property methods. Aspen Technology. Available from: www.aspentech.com; Accessed in 2007.
- [ASP08] Aspen Plus Model of the CO₂ Capture Process by Selexol. Aspen Technology, c2008. Available from: www.aspentech.com; Accessed in 2008.
- [BAI92] Bain R. Material and energy balances for methanol from biomass using biomass gasifiers. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; January 1992. Report No.: NREL/TP-510-17098. Contract No.: DE-AC36- 83CH10093.[BAI07] Bain RL. World biofuels assessment worldwide biomass potential: technology characterizations. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2007 Dec. Report No.: NREL/MP-510e42467. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337.
- [BAL10] Baldwin RM, Magrini-Bair KA, Nimlos MR, Pepiot P, Donohoe BS, Hensley JE, Phillips SD. Current research on thermochemical conversion of biomass at the National Renewable Energy Laboratory. Applied Catalysis B, Environmental 2010;115-116: 320-9
- [BAK87] Baker, E. G.; Mudge, L. K.; Brown, M. D. Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26 (7), 1335–1339.[BAK04] Richard W. Baker. Membrane Technology and Applications. Wiley. 2004
- [BAR79] Bartish, C. M. *Synthesis of ethanol by homologation of methanol*. U.S. Patent 4,171,461, October 1979.
- [BAR05] Bartholomew CH, Farrauto RJ. Fundamentals of industrial catalytic processes. 2nd ed. New Jersey: Wiley; 2005.
- [BAR14] Biofuels Barometer 2014. EurObserv'ER http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro222_en.pdf. Accessed in April 2015.
- [BER96] Beretta, A.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P.; Pasquon, I. *Ind.Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2154.

[BER05] Bergman PCA, Prins MJ, Boersma AR, Ptasiński KJ, Kiel JHA, Janssen FJJG. Torrefaction for entrained flow gasification of biomass. Energy Centre of Netherlands; 2005. Report No: ECN-C-05-067.

[BFD15] "US Bankruptcy judge gives OK to KiOR's \$15 million debtor-in-possession plan". January 19, 2015. Biofuels Digest. <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/tag/kior/>. Accessed January 2015

[BIO13] Complete list of standard values, version 4-Public. Biograce Project. www.biograce.net. Accessed January 2013.

[BKG07] Biomasse-Kraftwerk Güssing GmbH&Co(BKG). Results on long terms tests of gas cleaning unit. RENEW Repot. 2007

[BOE05] Boerrigter H, Van Paasen SVB, Bergman PCA, Könemann JW, Emmen R et al. "OLGA" tar removal technology: Proof-of-Concept (PoC) for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems. Energy Centre of Netherlands; January 2005. Report No.: ECN-C-05-009.

[BOE06a] Boerrigter H. Economy of Biomass-to-Liquids (BTL) plants. Energy Centre of Netherlands 2006 May; Report No.: ECN-C--06-019.

[BOE06b] Boerrigter H, Bolhár-Nordenkampf M, Deurwaarder EP, Eriksson T, Könemann JW et al. OLGA Optimum: Improving the economics of integrated biomass gasification plants by extension of the functionalities of the OLGA tar washer. Energy Centre of Netherlands; November 2006. Report No.: ECN-E-06-048.

[BRI95] Bridgwater A.V.; "Biomass gasification for power generation" Fuel 1995, 74, 5.

[BRI02] Bridgwater AV, Toft AJ, Brammer JG. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2002; 6: 181–248.

[BUR97] Burch, R.; Hayes, M. J. J. Catal. 1997, 165, 249.

[BUR98] Burcham, M. M.; Herman, R. G.; Klier, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 4657.

[BUR09] Burrige E. Chemical profile: N-butanol. ICIS Chemical Business 2009;275(10):37.

[BUR10] Burrige E. Trends & data. ICIS Chemical Business 2010;278(8):12.

[CAL92] Calverley, E. M.; Smith, K. J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 73, 111.

[CAM96] Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G.; Guerrero-Ruiz, A.; Herman, R. G.; Klier, K. J. *Catal.* **1996**, 163, 418.

[CAT83] Catalytica Associates, Inc. Synthesis of methanol, glycols, higher alcohols and other oxygenates from CO/H₂; Multiclient study No. 4162, 1983.

[CCA13] CCalC Database (Carbon Calculations over the Life Cycle of the Industrial Activities) <http://www.ccalc.org.uk/> Accessed January 2013.

- [CER11] <http://www.consumerenergyreport.com/2011/02/17/the-medias-role-in-the-range-fuels-fiasco/> Accessed January 2013.
- [CER10] <http://www.consumerenergyreport.com/2010/02/23/broken-promises-from-range-fuels/> . Accessed February 2013.
- [CHA88] Chaumette, P.; Courty, P.; Durand, D.; Grandvallet, P.; Travers, C. *Process for synthesizing a mixture of primary alcohols from a synthesis gas in the presence of a catalyst containing copper, cobalt, zinc, and aluminum*. U.S. Patent No. 4,791,141, December 1988.
- [CHE10] Cherubini F, Jungmeier G. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, Bioenergy and chemicals from switchgrass. *Int J Life Cycle Assess* 2010;15: 53-66
- [COU78] Courty, P.; Durant, D.; Sugier, A.; Fremund, E. *Process for manufacturing a mixture of methanol and higher alcohols from synthesis gas*. U.S. Patent 4,659,742, April 1978.
- [COU87a] Courty, P.; Durand, D.; Sugier, A.; Edouard, F. *Process for manufacturing a mixture of methanol and higher alcohols from synthesis gas*. U.S. Patent No. 4,659,742, April 1987.
- [COU87b] Courty, P.; Durand, D.; Forestiere, A.; Grandvallet, P. E. *Process of use of a catalyst for synthesizing saturated primary aliphatic alcohols*. U.S. Patent No. 4,675,343, June 1987.
- [COU88] Courty, P.; Chaumette, P.; Durand, D.; Verdon, C. *Process for manufacturing of primary alcohols from a synthesis gas in the presence of a catalyst containing copper, cobalt, zinc, and at least one alkali and/or alkaline earth metal*. U.S. Patent No. 4,780,481, October 1988.
- [COU90] P. Courty, P. Chaumette, C. Raimbault, P. Travers, *Oil & Gas Sci.Tech.* 45 (1990) 561.
- [CUM02] Cummer KR, Brown RC. Ancillary equipment for biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 2002;23:113e28.
- [CUT07] Clausthaler Umwelttechnik- Institut GmbH (CUTEC). Report on gas cleaning, including high temperature filter and two scrubbers. CUTEC. RENEW Report. 2007.
- [CUT08] CUTEC- Institut GmbH. Optimum processing route in FT Synthesis (CUTEC). 2008.
- [DAH07] OLGA Tar Removal Technology. Technical Information Paper. Dahlman. 2007.
- [DAT04] Datar RP, Shenkman RM, Cateni BG, Huhnke RL, Lewis RS. Fermentation biomass-generated producer gas to ethanol. *Biotechnol. Bioeng.* 2004; 86:587–94.
- [DAV05] Davis, B. H. *Top. Catal.* 2005, 32, 143.
- [DAY12] Daystar J., Reeb C., Venditti R., Gonzalez R., Puettmann M. E. Life-Cycle Assessment of Bioethanol from Pine Residues via Indirect Biomass Gasification to Mixed Alcohols. *Forest Products Society* 2012; 62(4):314–325.
- [DAY13] Daystar JS, Venditti RA, González R, Jameel H, Jett M, Reeb CW. Impact of feedstock composition on alcohol yields and greenhouse gas emissions from the NREL thermochemical ethanol conversion processes. *BioResources* 8(4):5261-5278, 2013.

[DES12] Deshmukh M., Shete A. and Pawar D. M. "Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide using Iron-chelate Based Process: Chelate Degradation Girish" Journal Analytical and Bioanalytical Techniques 2012, 3:3.

[DIR09] Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. 23 de abril de 2009.

[DOA01] Doan, P. T. Characterization of Cu-Co-Cr-K catalysts. Master's Thesis, Mississippi State University, Mississippi State, MS, August 2001.

[DOC94] Doctor RD, Molburg JC, Thimmapuram PR, Berry GF, Livengood CD. Gasification Combined Cycle: Carbon Dioxide Recovery, Transport, and Disposal. Argonne, Illinois: Argonne National Laboratory 1994 Sep; Report No.: ANL/ESD-24. Contract No.: DE-92MC29220. Sponsored by Department of Energy.

[DOC96] Doctor RD, Molburg JC, Thimmapuram PR. KRW oxygen-blown gasification combined cycle: carbon dioxide recovery, transport, and disposal. argonne. Illinois: Argonne National Laboratory; August 1996. Report No.: ANL/ESD-34. Sponsored by Department of Energy of USA.

[DOE92] US Department of Energy. 'Electricity from Biomass – a Development Strategy', Report no. DOE/CH10093-152, 1992

[DRY02] Dry, M. E. J. Chem. Tech. Biotech. 2002, 77, 43.

[DRI04] Van der Drift A, Boerrigter H, Coda B, Cieplik MK, Hemmes K. Entrained flow gasification of biomass. Energy Centre of Netherlands; 2004 April. Report No: ECN-Cd04e039. Financed by SDE (Dutch Agency for Research in Sustainable Energy).

[DUT09] Dutta A, Phillips S. Thermochemical ethanol via direct gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2009 July. Report No.: NREL/TP-510-45913, Contract No.: DE-AC36-08-GO28308. Sponsored by the Department of Energy.

[DUT10] Dutta A, Bain R L, Biddy M J. Techno-economics of the production of mixed alcohols from lignocellulosic biomass via high-temperature gasification. Environmental Progress & Sustainable Energy 2010; 29 (2): 163-74.

[DUT11] Dutta A, Talmadge M, Hensley J, Worley M, Dudgeon D et al. Process Design and Economics for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Thermochemical Pathway by Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2011 May. Report No.: NREL/TP-5100-51400, Contract No.: DE-AC36-08GO28308. Sponsored by the Department of Energy.

[ECO13] "Energy technology: Making large amounts of fuel from organic matter has proved to be more difficult and costly than expected". Sep 7th 2013. The economist. <http://www.economist.com/news/technology-quarterly/21584452-energy-technology-making-large-amounts-fuel-organic-matter-has-proved-be>

[ECO13b] Ecoinvent Database. <http://www.ecoinvent.org/database/>. Acceso Enero 2013.

[EDW11] Edwards R., Larivé J-F, Beziat J-C. "Well to Wheel Analysis of Future Fuels and Powertrains in the European context", European Commission Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport, IET (July 2011). <http://iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/downloads>.

[EHW91] Ehwald, H.; Ewald, H.; Gutschick, D.; Hermann, M.; Miessner, H.; Ohlmann, G.; Schierhorn, E. *Appl. Catal.* 1991, 76, 153.

[EPA00] EPA. Air Pollution Technology Fact Sheet. Packed Tower Wet Scrubbers. Center on Air Pollution.2000.

[EPA14] United States Environmental Protection Agency (EPA), Frequently asked questions, How much ethanol is in gasoline and how does it affect fuel economy?, <http://www.eia.gov/tools/faqs>, accessed: 2014-12-13

[EPL98] Epling, W.; Hoflund, G. B.; Minahan, D. M. *J. Catal.* **1998**, 175, 175.

[EPL99] Epling, W. S.; Hoflund, G. B.; Minahan, D. M. *Appl. Catal. A:General* **1999**, 183, 335.

[EPL13] European Platform on Life Cycle Assessment: European Life Cycle Database. http://eplca.jrc.ec.europa.eu/?page_id=126. Acceso enero 2013.

[ETS14] The EU Emissions Trading System (EU ETS). http://ec.europa.eu/clima/publications/docs/factsheet_ets_en.pdf. Accessed November 2014.

[EUB12] World Trade Atlas and the European Renewable Ethanol Association (ePURE). "EU Biofuels Annual 2012".

[EUR13] "Los biocarburantes enfrentan a la Comisión Europea y al Parlamento" Medioambiente. Euroexpress. Noviembre 2013. <http://www.euroexpress.es/index.php/noticias/2013/9/11/los-biocombustibles-enfrentan-a-la-comision-europea-y-el-parlamento/>

[EXP13] "Brasil olvida su apuesta por el etanol y se rinde a la gasolina" Mirella Falcao. Diario Expansión Digital. Madrid. Mayo 2013. <http://www.expansion.com/2013/05/19/empresas/energia/1368994916.html>

[FQD09] European Union, Fuel Quality Directive 2009/30/EC.

[GAS09] Gasol C. M., Gabarrella X., Anton A., Rigola M., Carrasco J., Ciria P., Rieradevall J. LCA of poplar bioenergy system compared with Brassica carinata energy crop and natural gas in regional scenario. *Biomass and Bioenergy* 2009; 33: 119-129.

[GON10] González-García S., Gasol C. M., Gabarrell X., Rieradevall J., Moreira M. T., Feijoo G.. Environmental profile of ethanol from poplar biomass as transport fuel in Southern Europe. *Renewable Energy* 2010; 35: 1014-1023.

[GON12] González-García S., Bacenetti J., Murphy R. J., Fiala M.. Present and future environmental impact of poplar cultivation in the Po Valley (Italy) under different crop management systems. *Journal of Cleaner Production* 2012; 26: 56-66

- [GRE97] Green DW, Maloney JO. Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. New York: McGraw Hill; 1997.
- [GRE14] Gregorio Arroyo A. El suministro de gas natural. Comisión Nacional de la Energía. <http://www.cne.es/cne/doc/jornadas/cursomadrid/PDF51.pdf>. Acceso noviembre 2014.
- [GRO94] Gronchi, P.; Tempesti, E.; Mazzocchia, C. Appl. Catal. A: General 1994, 120, 115.
- [GUE10] Guerrero R., Marrero G., Martínez-Duart J.M., Puch, L.A. -2010- Biocombustibles líquidos: situación actual y oportunidades de futuro para España. Fundación IDEAS. Madrid.
- [HAA07] Adrianus van Haandel, Jeroen van der Lubbe. "Handbook Biological Waste Water Treatment". 2007.
- [HAL07] Halabi M.H., Croon M.H.J.M., Schaaf J., Cobden P.D., Schouten J.C. "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer". (May 2007).
- [HAM01] Carlo N. Hamelick; André P.C. Faaij. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. 2001
- [HAM03] Hammelink C. Outlook for advanced biofuels [dissertation]. Utrecht University; 2003
- [HAS08] Haslbeck JL, Black J, Kuehn N, Lewis E, Rutkowski MD, Woods M, et al. Pulverized coal oxycombustion power plants. In: Bituminous coal to electricity (revision 2), vol. 1. National Energy Technology Laboratory; 2008 Aug. Report No: DOE/NETL-2007/1291, Contract No: Contract No: DEAC26e04NT41817.
- [HAR12] Haro P, Ollero P, Villanueva Perales AL and Reyes Valle C, Technoeconomic assessment of lignocellulosic ethanol production via DME (dimethyl ether) hydrocarbonylation. Energy 44(1):891–901 (2012).
- [HAR13a] Haro P., Ollero P., Villanueva Perales A. L., Vidal Barrero F.. Potential routes for thermochemical biorefineries. Biofuels, Bioproducts & Biorefining. 7:551–572 (2013)
- [HAR13b] Haro P, Ollero P, Villanueva Perales AL and Gómez-Barea A, Thermochemical biorefinery based on dimethyl ether as intermediate: Technoeconomic assessment. Appl Energy 102:950–961 (2013).
- [HE11] He J, Zhang W. Techno-economic evaluation of thermo-chemical biomass-to ethanol. Appl Energy 2011;88:1224–32.
- [HEG03] Heguy, DL; Nagl GJ. Consider optimized iron-redox processes to remove sulfur. Hydrocarbon Processing, 2003 January.
- [HEN02] Henrich E, Weirich F. Pressurized entrained flow gasifiers for biomass. IT3'02 Conference; 2002 May 13e17. New Orleans, Louisiana.
- [HER00] Herman, R. G. Catal. Today 2000, 55, 233.

- [HER93] Herbert, P. K. and Loeffler, J. C. 'Gas from biomass and waste for industrial use', in Proceedings of a Conference on Thermal Power Generation and the Environment, Hamburg, Unipede and IEA, 1993
- [HER10] Heraeus-trading.com. Internet. Frankfurt: Heraeus Precious Metals Group. Available from: www.heraeus-trading.com; 2010.
- [HIG03] Higman Chris; Maarten Van Der Burgt. Gasification. 2003.
- [HOL85] Holy, N. L.; Carey, T. F. *Appl. Catal.* **1985**, *19*, 219.
- [HU07a] Hu, J.; Wang, Y.; Cao, C.; Elliott, D. C.; Stevens, D. J.; White, J. F. *Catal. Today* **2007**, *120*, 90.
- [HU07b] Hu, J.; Dagle, R. A.; Holladay, J. D.; Cao, C.; Wang, Y.; White, J. F.; Elliott, D. C.; Stevens, D. J. Alcohol synthesis from CO or CO₂. *US Patent application publication No. US2007/0161717*, July 2007.
- [HUB06] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* 2006, *106*, 4044.
- [HUM09] Humbird D, Aden A. Biochemical Production of Ethanol from Corn Stover: 2008 State of Technology Model. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2009 Aug. Report No.: TP-510-46214. Sponsored by the Department of Energy.
- [ICC11] Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, <http://www.articlesnatch.com/Article/Mixed-Alcohol-Synthesis-Syngas-Successful-Pilot/1990561>, access to 12/2012 (2011).
- [ICH82] Ichikawa, M.; Shikakura, K.; Kawai, M. Heterogeneous Catalysis Related to Energy Problems. Proceedings of Symposium, Dalian, China, 1982.
- [IDA14] Informe de precios energéticos combustibles y carburantes. IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). Informe nº 86, Agosto 2013. <http://www.idae.es>
- [IEA12] Energy prices and taxes. Quarterly Statistics. Fourth quarter 2012. International Energy Agency. ISSN 0256-233
- [IEA13] Don O'Connor. Advanced Biofuels – GHG Emissions and Energy Balances: A report to IEA Bioenergy Task 39. Report T39-T5, 25 May 2013.
- [INU96] Inui, T. *Catal. Today* **1996**, *29*, 329.
- [INU98] Inui, T.; Yamamoto, T. *Catal. Today* **1998**, *45*, 209.
- [INU99] Inui, T.; Yamamoto, T.; Inoue, M.; Hara, H.; Takeguchi, T.; Kim, J. *Appl. Catal. A: General* **1999**, *186*, 395.
- [IPC06] IPCC 2006, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Chapter 11: N₂O Emissions from Managed Soils, and CO₂ Emissions from Lime and Urea Application. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L.,

- Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan. <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol4.html>
- [IRA02] Iranmahboob, J.; Hill, D. O. *Catal. Lett.* **2002**, 78, 49.
- [IRA03] Iranmahboob, J.; Toghiani, H.; Hill, D. O. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 247, 207.
- [JAC01] Jackson, G. R.; Mahajan, D. Method for production of mixed alcohols from synthesis gas. U.S. Patent 6,248,796, June 19,2001.
- [KAT93] Katofsky, R. The production of fluid fuels from biomass. Princeton University. June 1993.
- [KAZ10] Kazi FK, Fortman JA, Annex RP, Hsu DD, Aden A, Dutta A, et al. Technoeconomic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuel* 2010;89:20–8.
- [KIN 85] Kinkade, N. E. *Process for producing alcohols from carbon monoxide and hydrogen using an alkali-molybdenum sulfide catalyst*. PCT Int. Pat. Publication No. WO 85/03073, July 1985.
- [KIE91] Kiennemann, A.; Idriss, H.; Kieffer, R.; Chaumette, P.; Durand, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1130.
- [KOH97] Arthur Kohl; Richard Nielsen. Gas Purification. Gulf Publishing Company.1997
- [LAC99] Lachowska, M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, 67, 149.
- [LAR06] Eric D. Larson; Stefano Consonni; Silvia Napoletano; Ryan E. Katofsky; Kristiina Iisa; Jim Frederick. A Cost- Benefit Assessment of Gasification- Based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry. Volume 2: Detailed Biorefinery Design and Performance Simulation. 2006.
- [LEE86] van der Lee, G.; Schuller, B.; Post, H.; Favre, T. L. F.; Ponc, V.J. *Catal.* 1986, 98, 522
- [LI98] Li, X.; Feng, L.; Zhenyu, L.; Zhong, B.; Dadyburjor, D. B.; Kugler, E. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3863.
- [LI98] Li, X.; Feng, L.; Zhenyu, L.; Zhong, B.; Dadyburjor, D. B.; Kugler, E. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3863.
- [LI99](169) Li, Z.; Fu, Y.; Jiang, M. *Appl. Catal. A: General* **1999**, 187, 187.
- [LI01](170) Li, Z.; Fu, Y.; Bao, J.; Jiang, M.; Hu, T.; Liu, T.; Xie, Y. *Appl. Catal. A: General* **2001**, 220, 21.
- [LI04] (176) Li, D.; Yang, C.; Qi, H.; Zhang, H.; Li, W.; Sun, Y.; Zhong, B. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 605.
- [LI05] (177) Li, D.; Yang, C.; Li, W.; Sun, Y.; Zhong, B. *Top. Catal.* **2005**, 32, 233.
- [LIN83] Lin, J.-J.; Knifton, J. F. Synthesis of ethanol by homologation of methanol. U.S. Patent 4,374,285, 1983.

- [LIN95] Lin, P.-Z.; Liang, D.-B.; Lou, H.-Y.; Xu, C.-H.; Zhou, H.-W.; Huang, S.-Y.; Lin, L.-W. *Appl. Catal. A: General* 1995, 131, 207.
- [LIN06] Lin Y, Tanaka S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006; 69: 627–42.
- [LIN11] Link F., Seeman M., Thunman H., “Continuous Catalytic Tar Reforming of Biomass Derived Gas with Simultaneous Catalyst Regeneration” *Industrial Engineering Chemistry Research*. Vol. 50 (2011), 20, p. 11553-11562.
- [LIU09] Liu, Ke Song, Chunshan Subramani, Velu. “Hydrogen and Syngas Production and Purifications Technologies”. (Noviembre 2009).
- [LLO11] Lloyd L. “Handbook of Industrial Catalysts”. *Fundamental and Applied Catalysis*, (2011).
- [LUD08] Ludwig EE. *Applied process design for chemical & petrochemical plants*. 3rd ed. Gulf Professional Publishing; 2008.
- [LUO01] Luo, H. Y.; Zhang, W.; Zhou, H. W.; Huang, S. Y.; Lin, P. Z.; Lin, L. W. *Appl. Catal. A: General* 2001, 214, 161.
- [LUR07] Heinz Hiller, Lurgi. *Gas Production*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [MAA07] Estadísticas de la Comisión Nacional del Chopo. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Gobierno de España: <http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/estadisticas/Estadisticas-chopo.aspx>. Accessed January 2013.
- [MAI03] Maitlis, P. M. J. *Mol. Catal. A: Chemical* 2003, 204–205, 55.
- [MAR92] Marengo, S.; Martinengo, S.; Zanderighi, L. Symposium on octane and cetane enhancement processes for reduced-emissions moter fuels. Presented before the ACS-DVission of Petroleum Chemistry, San Francisco, April 5–10, 1992.
- [MAR11] Martin M, Grossman IE. Energy optimization of bioethanol production via gasification of switchgrass. *AIChE* 2011;57:3408–28.
- [MAT09] Matsushika A, Inoue H, Kodaki T, Sawayam S. Ethanol production from xylose in engineered *Saccharomyces cerevisiae* strains: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009; 84:37–53.
- [MAZ86] Mazanec, T. J. *J. Catal.* **1986**, 98, 115.
- [MOH06] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 2006; 20: 848-89.
- [MU10] Mu S, Seager T, Rao PS, Zhao F. Comparative life cycle assessment of lignocellulosic ethanol production: biochemical versus thermochemical conversion. *Environmental management* 2010; 46:565-578.

- [NAG10] Nagl GJ. Small Capacity Sulfur Recovery Units [internet]. Merichem Company c2010. Available from: <http://www.merichem.com>.
- [NIE12] P.E.H. Nielsen, B. Temel, P. Beato, WO2012003901, (2012).
- [NOV13] "Commercial-scale cellulosic ethanol refinery opens in Italy" By Novozymes. October 09, 2013. Ethanol Producer Magazine.
<http://ethanolproducer.com/articles/10332/commercial-scale-cellulosic-ethanol-refinery-opens-in-italy>
- [NRL05] Gridley Ethanol Demonstration Project Utilizing Biomass Gasification Technology: Pilot Plant Gasifier and Syngas Conversion Testing. Subcontractor Report NREL. 2005.
- [NRL06b] Nexant Inc. Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment. Task 2: Gas Cleanup Design and Cost Estimates – Wood Feedstock. San Francisco (CA): Nexant Inc. 2006 May; Report No.: NREL/SR-510-39945. Contract No.: ACO-5-44027. Sponsored by National Renewable Energy Laboratory.
- [NRL06c] Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment. Task 2.3: Sulfur Primer. NREL Subcontract Report. May 2006.
- [NUA89] Nuan, J. G.; Bogdan, C. E.; Klier, K.; Smith, K. J.; Young, C. W.; Herman, R. G. *J. Catal.* **1989**, *116*, 195.
- [OEE13] Observatorio de la electricidad en España.
http://www.wwf.es/que_hacemos/cambio_climatico/nuestras_soluciones/energias_renovables/observatorio_de_la_electricidad/ Acceso enero 2013.
- [OJE04] Ojeda, M.; Granados, M. L.; Rojas, S.; Terreros, P.; Garcia-Garcia, F. J.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A: General* 2004, *261*, 47.
- [OMI14] Evolución del mercado de energía eléctrica. Septiembre 2014. <http://www.omie.es>
- [OWE95] Owen K., Coley T., Weaver C.S., *Automotive fuels reference book*, Society of Automotive Engineers, Warrendale, 1995.
- [PAR97] Park TY, Nam IS, Kim YG. Kinetic Analysis of Mixed Alcohol Synthesis from Syngas over K/MoS₂ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997; *36*: 5246-57.
- [PAT01] Patel NC, Abovsky V, Watanasiri S. Calculation of vapor-liquid equilibrium for a 10 component system: comparison of EOS, EOS-GE and GE-Henry's law models. *Fluid Phase Equilibria* 2001;*185*:397e405.
- [PER01] Perry R. H., Green D. W. *Manual de ingeniero químico*. Séptima Edición. 2001.
- [PER07] «Programa de trabajo de la energía renovable — Las energías renovables en el siglo XXI: construcción de un futuro más sostenible». Comunicación de la comisión al consejo y al parlamento europeo. Bruselas, 10.1.2007. COM(2006) 848 final

[PET03] Peters MS, Timmerhaus K, West RE. Plant design and economics for chemical engineers. 5th ed. McGraw-Hill, cop; 2003.

[PHI07] Phillips S, Aden A, Jechura J, Dayton D, Eggeman T. Thermochemical ethanol via indirect gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2007 April. Report No.: NREL/TP-510-41168, Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the Department of Energy.

[PRI11] Prieto G, Serra JM, Martinez A, Sanz JL, Caraballo J, Arjona R, inventors. Abengoa Bioenergías Nuevas Tecnologías S.A, assignee. Method for obtaining a multimetallic sulfurous catalyst and use thereof in a method for producing higher alcohols by catalytic conversion of synthesis gas. Spanish Patent. International publication number: WO/2011/029973; 2011 March.

[QUA84] Quarderer, Q. J.; Cochram, G. A. *Catalytic process for producing mixed alcohols from hydrogen and carbon monoxide*. PCT Int. Pat. Publication No. WO84/03696, September 1984.

[RAF06] Raffelt K, Henrich E, Koegel A, Stahl R, Steinhardt J, Weirich F. The BTL2 process of biomass utilization entrained-flow gasification of pyrolyzed biomass slurries. Applied Biochemistry & Biotechnology 2006;129:153e64.

[RAT06] Rathke, J. W.; Chen, M. J.; Klinger, R. J.; Gerald, R. E.; Marshall, C. L.; Rodgers, J. L. Proceedings of the 2006 Meetings of the DOE/BES Catalysis and Chemical Transformations Program, Cambridge, MD, May 21–24, 2006.

[REE87] Reed, T. B. 'Operation of a Pressurized Downdraft Gasifier to Produce Medium-Btu Gas'. Biofuels and Municipal Waste Technology Research Program Summary, FY 1986, Report no. DOE/CH/10093-6, US Dept. of Energy, 1987, p. 189

[REG13] Empresa Regaber. Grupo Matholding.

http://regaber.com/agricultura/gotero-pcj?category_id=1159. Acceso enero 2013.

[REN14] Renewables 2014. Global status report. REN21 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century.

[REY13] Reyes Valle C, Villanueva Perales AL, Vidal-Barrero F, Gómez-Barea A. Technoeconomic assessment of biomass-to-ethanol by indirect fluidized bed gasification: Impact of reforming technologies and comparison with entrained flow gasification. Applied Energy 2013; 109: 254–266.

[REY15] Reyes Valle C., Villanueva Perales A.L., Vidal-Barrero F., Ollero P. Integrated economic and life cycle assessment of thermochemical production of bioethanol to reduce production cost by exploiting excess of greenhouse gas savings. Applied Energy 148 (2015) 466–475.

[RFA14] 2014 Ethanol Industry Outlook. Renewable Fuel Association.

[RFS15] Renewable Fuel Standar. <http://www.epa.gov/oms/fuels/renewablefuels/index.htm>. Accessed April 2015.

- [RIN06] Ringer M, Putsche V, Scahil J. Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2006 Nov. Report No.: NREL/TP-510-37779. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337.
- [ROB07] Eric P. Robertson. Analysis of CO₂ Separation from Flue Gas, Pipeline, Transportation, and Sequestration in Coal. Idaho National Laboratory. 2007.
- [ROS84] Rostrup-Nielsen JR. Sulfur-passivated nickel catalyst for carbon-free steam reforming of methane. *J Catal* 1984;85:31–43.
- [ROS04] Rostrup-Nielsen, *Catal. Rev.–Sci. Eng.* 2004, 46, 247.
- [ROY12] Roy P, Tokuyasu K, Orikasa T, Nakamura N, Shiina T. A review of Life Cycle Assessment of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Japan Agricultural Research Quarterly*, 46 (1), 41-57, 2012.
- [SAC09] Sachin K, Surendra PS, Indra MM, Dilip KA. Recent Advances in Production of Bioethanol from Lignocellulosic Biomass. *Chem. Eng. Technol.* 2009; 32 (4): 517–26.
- [SEI03] Seider WD, Seader JD, Lewin RL. *Product & process design principles*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 2003.
- [SEK14] SEKAB, How we create sustainable transport, <http://www.sekab.com/biofuel/ed95-for-sustainable-transport>, accessed: 2014-12-14
- [SIM02] Simbeck D. and Chang E. Cost Estimate for Hydrogen Pathways – Scoping analysis. National Renewable Energy Laboratory; 2002 November; NREL/SR-540-32525.
- [SPA03] Spath PL, Dayton DC. Preliminary screening – technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2003 Dec. Report No.: NREL/TP-510-34929. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the Department of Energy.
- [SPA05] Spath P, Aden A, Eggeman T, Ringer M, Wallace B, Jechura J. Biomass to hydrogen production detailed design and economics utilizing the Battelle Columbus Laboratory indirect-heated gasifier. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2005 May. Report No.: NREL/TP-510-37408 Contract No.: DE-AC36-99-GO10337.
- [SPI07] Spivey JJ, Egbebi A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass derived syngas. *Chem. Soc. Rev.* 2007; 36: 1514-28.
- [SPO09] <http://www.iacx.com/co2sponge/>. 2009.
- [STE89](163) Stevens, R. R. *Process for producing alcohols from synthesis gas*. U.S. Patent No. 4,882,360, November 1989.
- [SUB08] Subramani V, Gangwal SK. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol. *Energy & Fuels* 2008; 22: 814-39.

[SUG78] Sugier, A.; Freund, E. *Process for manufacturing alcohols, particularly linear saturated primary alcohols, from synthesis gas*. U.S.-Patent No. 4122110, October 1978.

[SUG81] Sugier, A.; Freund, E. *Process for manufacturing alcohols and more particularly saturated linear primary alcohols from synthesis gas*. U.S. Patent No. 4,291,126, September 1981.

[SUG82] Sugier, A.; Freund, E.; Page, J. L. *Production of alcohols from synthesis gases*. U.S. Patent No. 4,346,179, August 1982.

[SWA03] Swanson ML, Musich MA, Schmidt DD, Schultz JK. Feed system innovation for gasification of locally economical alternative fuels. University of North Dakota: Energy & Environmental Research Centre; 2003 Feb. Report No.: 2003-EERC-02e04. Contract No.: DE-FC26-00NT40904. Sponsored by Department of Energy.

[SYN45] Haensel V., Jones J. P., Horne W. A. "Report on investigations by fuels and lubricants teams". http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/gvt_reports/MofFP/ig_farb_at_leuna/ig_synol.htm. Accessed April 2015.

[TAK89a] Takeuchi, K.; Matsuzaki, T.; Hanaoka, T.-A.; Arakawa, H.; Sugi, Y.; Wei, K.; "Alcohol synthesis from syngas over cobalt catalysts prepared from CO₂(CO)". *Journal of Molecular Catalysis*. 1989, 55, 361.

[TAK89b] Takeuchi, K.; Matsuzaki, T.; Arakawa, H.; Hanaoka, T.; Sugi, Y. "Synthesis of C₂-oxygenates from syngas over cobalt catalysts promoted by ruthenium and alkaline earths". *Applied Catalysis*. 1989, 48, 149.

[TUV05] Vienna, University of Technology (TUV). Installed gas cleaning unit and test performed. RENEW Report. 2005.

[TUV07] Vienna, University of Technology (TUV). Optimum processing route for FT synthesis. RENEW Report. 2007.

[UDE92] Udengaard NR, Hansen JHB, Hanson DC, Stal JA. Sulfur passivated reforming Udengaard NR, Hansen JHB, Hanson DC, Stal JA. Sulfur passivated reforming process lowers syngas H₂/CO ratio. *Oil Gas J* 1992:62–7.

[UOP00] UOP "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves Book". <http://pdf.architecture6.com/An-Introduction-to-Zeolite-Molecular-Sieves-download-w10472.html>. Acceso enero 2013.

[UOP12] UOP SELEXOL™ Technology for acid gas removal. UOP Company. <<http://www.uop.com/wp-content/uploads/2011/02/UOP-Selexol-Technology-for-Acid-Gas-Removal-tech-presentation.pdf>>; 2012.[VIL08] Villanueva AL, Gómez-Barea A, Revuelta E, Campoy M, Ollero P. Guidelines for selection of gasifiers modelling strategies. In: Proceedings of 16th european biomass conference & exhibition, Valencia, Spain; 2–6 June 2008. p. 980–6.

- [VIL11] Villanueva Perales AL, Reyes Valle C, Ollero P, Gómez-Barea A. Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification. *Energy* 2011; 36: 4097-4108.
- [VER99] Verkerk, K. A. N.; Jaeger, B.; Finkeldei, C.; Keim, W. *Appl. Catal., A: General* 1999, 186, 407.
- [VER01] Verma S. S., Niwa T., Okazaki K. Kinetics of N₂O formation/destruction from coal combustion at low temperatures. *Int. J. Energy Res.* 2001; 25: 165-186.
- [VER14] Vertis Environmental Finance. <http://vertis.com>. Accessed september 2014.
- [WAN00] Wang, Y.; Lou, H.; Liang, D.; Bao, X. *J. Catal.* 2000, 196, 46.
- [WAT91] Watkinson AP, Lucas JP, Lim CJ. A prediction of performance of coal gasifiers. *Fuel* 1991; 70: 519-27
- [WEI06] R. Weishaupt. Consider updates for gasification process. Improvements for purification and CO conversion increase reliability of syngas process. *Hydrocarbon processing*. 2006.
- [WEN51] Wender, I.; Friedel, R. A.; Orchin, M. *Science* 1951, 113, 206.
- [WOO07] Woods MC, Capicotto PJ, Haslbeck JL, Kuehn NJ, Matuszewski M, Pinkerton LL, et al. Cost and baseline for fossil energy plants. In: *Bituminous coal and natural gas to electricity (revision 1)*, vol. 1. National Energy Technical Laboratory; 2007 Aug. Report No.: DOE/NETL-2007/1281. Sponsored by Department of Energy.
- [WRI05] Pilot-scale demonstration of PEFI's oxygenated transportation fuels production technology. Western Research Institute (2005), WRI 05-R007R. Sponsored by U.S Department of Energy under DE-FC26-98FT40323.
- [WU12] Wu Q. "Catalytic synthesis of alcoholic fuels for transportation from syngas" PhD Thesis. December 2012.
- [XIA87] Xiaoding, X.; Doesburg, E. B. M.; Scholten, J. J. F. *Catal. Today* 1987, 2, 125.
- [XIA07a] Xiang, M.; Li, D.; Li, W.; Zhong, B.; Sun, Y. *Catal. Commun.* 2007, 8, 503.
- [XIA07b] Xiang, M.; Li, D.; Li, W.; Zhong, B.; Sun, Y. *Catal. Commun.* 2007, 8, 513.
- [XU99] Xu, M.; Iglesia, E. *J. Catal.* 1999, 188, 125.
- [YUH87] Yu-Hua, D.; De-An, C.; Khi-Rui, T. *Appl. Catal.* 1987, 35, 77.
- [YON99] Yoneyama, Y.; Song, C. *Catal. Today* 1999, 50, 19.
- [ZAL01] Zaldivar J, Nielsen J, Olsson L. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001; 56:17-34.

[ZHA01] Zhang, Y.; Sun, Y.; Zhong, B. *Catal. Lett.* **2001**, 76, 249.

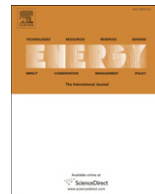
[ZHU08] Zhu Y, Gerber MA, Jones SB, Stevens DJ. Analysis of the Effects of Compositional and Configurational Assumptions on Product Costs for the Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Mixed Alcohols. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory 2008 Dec.; Report No.: PNNL-17949. Contract No.: DE-AC05-76RL01830. Sponsored by the Department of Energy.

7. PUBLICACIONES

La modalidad en la que se presenta esta tesis es la de compendio de publicaciones. La información incluida en la misma ha sido previamente publicada en tres artículos que se indican a continuación:

- Villanueva Perales A.L., Reyes Valle C., Ollero P., Gómez-Barea A. Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification. *Energy* 2011; 36: 4097-4108.
- Reyes Valle C., Villanueva Perales A.L., Vidal-Barrero F., Gómez-Barea A. Technoeconomic assessment of biomass-to-ethanol by indirect fluidized bed gasification: Impact of reforming technologies and comparison with entrained flow gasification. *Applied Energy* 2013; 109: 254–266.
- Reyes Valle C., Villanueva Perales A. L., Vidal-Barrero F., Ollero P. Integrated economic and life cycle assessment of thermochemical production of bioethanol to reduce production cost by exploiting excess of greenhouse gas savings. *Applied Energy* 2015; 14: 466–475.

Los dos últimos artículos cumplen con los requisitos mínimos fijados por la normativa de la Universidad de Sevilla para la presentación de dichos trabajos como compendio de publicaciones: (1) la autora de esta tesis es la primera autora de dichos artículos, (2) los trabajos publicados están relacionados con la temática el proyecto de tesis doctoral asociado a esta tesis y (3) han sido publicados con posterioridad a la primera matrícula de la autora en el programa de doctorado. La primera publicación no cumple los requisitos indicados al haber sido publicada con anterioridad a la primera matrícula en dicho programa. No obstante, se ha incluido dentro del contenido de la tesis al formar parte de los objetivos planteados en la misma. A continuación se incluye una copia completa dichas publicaciones para facilitar su consulta.



Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification

A.L. Villanueva Perales^{a,*}, C. Reyes Valle^b, P. Ollero^a, A. Gómez-Barea^a

^a Bioenergy Group, Chemical and Environmental Engineering Department, Escuela Superior de Ingenieros, University of Seville, Camino de los Descubrimientos s/n. 41092 Seville, Spain

^b Foundation Advanced Technological Centre for Renewable Energy (CTAER), Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 December 2010

Received in revised form

19 April 2011

Accepted 23 April 2011

Available online 8 June 2011

Keywords:

Gasification

Ethanol

Thermochemical

Biomass

Economics

ABSTRACT

The production of ethanol via entrained flow gasification of biomass and subsequent catalytic synthesis is economically assessed by considering current and future scenarios. In the current scenarios, the process plants proposed only make use of available technologies and state-of-the-art mixed alcohol catalysts (Rh–Mn/SiO₂ and KCoMoS₂ catalysts). In the future scenarios, the effects of improvements in MoS₂ catalyst performance and the availability of pressurized solid biomass feeding systems are assessed. A plant size of 2140 dry tonnes/day of wood chip (500 MW_{th}) is considered with the criteria of being energy self-sufficient. The economic results are discussed and also compared with state-of-the-art production of biochemical lignocellulosic ethanol.

The results reveal that although the Rhodium catalyst presents better performance than MoS₂ catalysts in terms of selectivity to ethanol, the high price of the Rhodium catalyst leads to higher production costs. For current catalysts, the minimum ethanol selling price (including 10% rate of return) is in the range of 0.90–1.25 \$/L. In a future scenario, expected improvements in MoS₂ catalyst performance would lead to a decrease in price to 0.71 \$/L. Besides, if biomass piston feeders were commercially available, as an alternative for flash pyrolysis pre-treatment, the minimum ethanol selling price would decrease to 0.55 \$/L.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Among second generation biofuels, ethanol, Fischer–Tropsch liquids (FTL), dimethyl ether (DME) and synthetic natural gas (SNG) are those which are attracting more attention since they can substitute petroleum-based fuels in car engines [1]: ethanol can substitute for gasoline in spark-ignition engines, while SNG, DME and FTL are suitable for compression ignition engines. Ethanol can be produced by either thermochemical or biochemical processing, as well as by a combination of both. In the thermochemical route, biomass is first converted by gasification, typically above 800 °C, into synthesis gas, which is thereafter conditioned and catalytically converted into ethanol. The catalytic conversion of syngas to ethanol can be accomplished in one step (direct routes) or several steps through intermediates (indirect routes) [2,3]. In the biochemical route, sugars contained in lignocellulosic biomass are extracted and then fermented into ethanol in an aqueous medium.

In the approach combining the thermochemical and biochemical routes, the synthesis gas from biomass gasification is fermented to produce ethanol [4,5].

Nowadays, there are a few demonstration plants producing ethanol from lignocellulosic biomass via biochemical processing but none via thermochemical processing. Significant breakthroughs are necessary to make either pathway cost-competitive. The biochemical processing must address factors such as the minimization of sugar degradation in the biomass pre-treatment, reduction of the cost of enzymatic hydrolysis and efficient microorganisms for co-fermentation of hexose and pentose sugars [6–9]. The thermochemical production of ethanol rests on the adaptation of mature technologies, but it is necessary to develop an efficient catalyst for the synthesis. Homogeneous and heterogeneous catalysts exist for direct synthesis of ethanol from syngas. The former is expensive and involves extreme operating conditions, while the latter suffers from low yield and selectivity [2].

Extensive research is still necessary to make commercialization of ethanol plants from lignocellulosic biomass competitive, either by thermochemical or biochemical routes. There are studies in which the economics of production of ethanol from lignocellulosic

* Corresponding author. Tel.: +34 954487281; fax: +34 954461775.

E-mail address: villanueva@esi.us.es (A.L. Villanueva Perales).

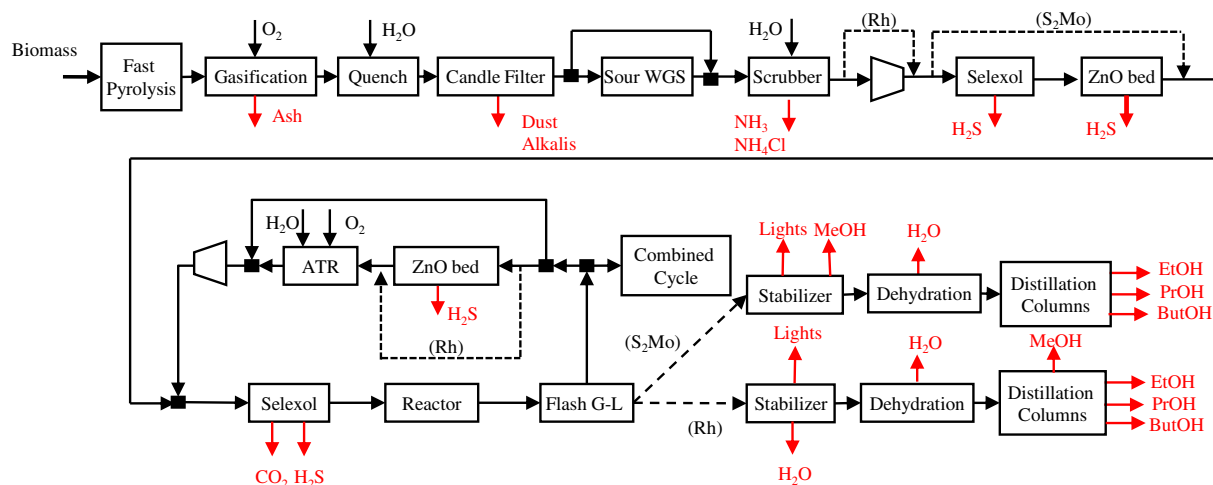


Fig. 1. General configuration of alternatives based on entrained flow gasification.

biomass have been evaluated, especially for biochemical routes, considering either present technology or envisioning technological improvements in the short or long term [10–13]. Galbe et al. [14] reviewed economic studies on biochemical ethanol production from lignocellulosic biomass published from 1996 to 2007. Gnan-sounou et al. [15] updated Galbe et al's review by including studies published from 2007 to present.

The number of published techno-economic assessments of ethanol production by means of a thermochemical pathway is more limited [16–21]. NREL [18–20] considered two thermochemical processes based on allothermal and autothermal gasification. In the former, an atmospheric dual fluidized bed gasifier was selected [18], whereas in the latter, two types of gasifiers were explored: an oxygen-blown pressurized fluidized bed gasifier [19] and entrained flow gasifier [20]. These studies by NREL assume remarkable breakthroughs in critical areas, especially regarding mixed alcohol catalysts and reforming, so that thermochemical ethanol could be competitive in the short term. These breakthroughs have been also assumed by other authors in later techno-economic assessments on catalytic synthesis of ethanol [16,17]. Martín and Grossman [16] addressed the conceptual design of the thermochemical process by optimizing a superstructure where different technologies for gasification, reforming, H_2/CO adjustment and ethanol synthesis (syngas fermentation and catalytic synthesis) were considered. He and Zhang [17] expanded the work by NREL [18] by analyzing the effect of plant scale on the economics. We see that the production of thermochemical ethanol from lignocellulosic biomass based on current state of technology and synthesis catalysts has not been economically assessed yet. Thus, it is still unknown which pathway, thermochemical or biochemical, is currently more mature and promising for the production of ethanol from biomass.

This article is part of a larger study which aims to economically assess thermochemical conversion of biomass to ethanol. Two gasification technologies are considered in the study: circulating fluidized bed gasification and entrained flow gasification. This article focuses on processes based on entrained flow gasification. A subsequent article will deal with those based on circulating fluidized bed gasification and compare them with the processes assessed in this work. In particular, the present paper economically assesses current and future scenarios. In the current scenarios, the process plants proposed only make use of available technologies and state-of-the-art mixed alcohol catalysts (Rh–Mn/SiO₂ and KCoMoS₂ catalysts). In the future scenarios, the effects of improvements in MoS₂ catalyst performance in the medium and long term and

availability of pressurized solid biomass feeding systems are assessed. As it will be shown below, development of more efficient technologies for production of pressurized oxygen is also a key aspect for this process but its impact is not explored in this work. The performance and economics of the various cases are discussed and also compared with state-of-the-art production of biochemical ethanol from lignocellulosic biomass. Aspen Plus 2006.5 is used as a simulation tool for solving material and energy balances. These results are used to calculate the production cost of ethanol.

2. Design and modeling of process alternatives

Fig. 1 shows the general configuration of the plant remarking the differences for each type of catalyst. Commercial processes selected include Selexol acid gas removal, autothermal reforming, sour water gas shift and air separation units (ASU). On the other hand, fast pyrolysis plants for producing bioslurry from biomass, entrained flow gasifiers for bioslurry and catalytic reactors for mixed alcohol synthesis are not commercially available. It is expected that they will be available in the near future based on experience in demonstration plants of fast pyrolysis of biomass [22,23] and adaptation of commercial coal-slurry entrained flow gasifiers and methanol synthesis reactors.

As a design basis, a plant size of 2140 dry tonnes/day of poplar chip (500 MW_{HHV}) is selected. The ultimate analysis of the biomass feedstock is shown in Table 1. This plant size is typically chosen in economic studies for Biomass To Liquids (BTL) plants [12,18–21,24]. The plant is designed with the criteria of being energy self-sufficient, that is, without the import or export of electricity and/or heat. The reason is to reduce as much as possible net carbon emission incurred in the production of ethanol. However, this is at the cost of lower ethanol production as a fraction of syngas from

Table 1
Properties of the biomass feedstock.

Component	% wt, dry basis
Carbon	50.90
Hydrogen	6.05
Oxygen	41.92
Nitrogen	0.17
Sulfur	0.04
Ash	0.92
Moisture	30% wt
HHV (d.b)	20.18 MJ/kg

biomass has to be diverted for power production. Below, the description and modeling of the main sections of the plant (pre-treatment and gasification, syngas conditioning, synthesis and products separation) is presented. Since each catalyst imposes specific restrictions on the gas to be fed to the synthesis reactor, the arrangement of each alternative depends to a large extent on the type of catalyst. Therefore, the main characteristics of each catalyst are discussed first.

2.1. Selection of catalysts

A Rh–Mn/SiO₂ catalyst reported by Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) at two operating conditions [25] and two patented KCoMoS₂ catalysts by Dow Chemical [26] and Abengoa Bioenergy New Technologies (ABNT) [27], respectively, are selected under the criteria of catalysts with the highest ethanol yields per pass found in the literature. Table 2 includes the performance of the catalysts in terms of conversion and selectivity to products. For each catalyst, higher selectivity to ethanol can be achieved at the cost of lower CO conversion although this does not necessarily lead to a higher ethanol yield. Total selectivity to alcohols is similar for all catalysts except for PNNL's catalyst 1, which is remarkably higher. A significant difference between these types of catalyst is that carbon selectivity is shifted to CO₂ in the MoS₂ catalysts while it is shifted to hydrocarbons for the Rhodium catalyst. Besides, MoS₂ catalysts require 50–100 ppm of sulfur in the form of H₂S in the syngas to maintain the sulfidity of the catalyst [2,5] while H₂S is a poison for the Rhodium catalyst. The CO₂ in the syngas tends to inhibit the activity of both types of catalyst but it is not clear what level of CO₂ concentration is allowable to prevent this effect [2]. In this work, a level of 5% of CO₂ is set for both types of catalysts following the recommendation by S. Phillip [18] for MoS₂ catalysts. These requirements lead to the need for CO₂ removal for both types of catalyst and extreme H₂S removal for Rhodium catalysts. Table 2 also shows rough performance estimates of MoS₂ catalysts in the medium (5 years) and long term (10 years) based on the experience gained by Abengoa Bioenergy in the development of its catalyst. It is not expected that carbon dioxide selectivity can be decreased in the future because CO₂ is co-produced with alcohols. The alcohol

formation mechanism over MoS₂ catalysts co-produces water which is rapidly converted into CO₂ due to the high activity for the water gas shift reaction of these catalysts [28]. Therefore, increase of selectivity to ethanol is assumed at the cost of reducing the selectivity to other alcohols (methanol and higher alcohols). Higher conversion per pass of carbon monoxide is also expected to be achievable in the future by developing more active catalysts.

2.2. Pre-treatment and gasification

The slugging oxygen-blown pressurized entrained flow gasifier operates at 1300 °C, resulting in no tar production [29]. Due to this high operating temperature it is modeled as an equilibrium reactor [30]. The operating pressure is set according to the synthesis pressure of the catalyst to minimize syngas compression. The gasification pressure is chosen at 60 and 70 bar for Rhodium and MoS₂ catalysts, respectively. In the case of MoS₂ catalysts, the gasification pressure is limited by the maximum pressure allowable for a sour Water Gas Shift (WGS) reactor located downstream [31]. Owing to the high operating pressure of the gasifier, conventional feeding systems for solid biomass are not suitable [29,32,33] and hence, biomass is first converted into bioslurry by fast pyrolysis. Pumping of coal slurries to pressurized gasifiers is a mature technology, which has also been tested for bioslurry from biomass pyrolysis [34,35]. Decentralized production of bioslurry is not considered in this work and biomass is converted into bioslurry in a flash pyrolysis plant on site.

In the fast pyrolysis process (Fig. 2) the biomass is dried in a rotary drum to 7% wt moisture and ground in a hammer mill to 2 mm particle size. The product is fed to a fluidized bed pyrolysis reactor operating at 500 °C and atmospheric pressure. In the pyrolysis reactor the biomass is converted into light gas, heavy hydrocarbons and char. The heavy hydrocarbons are condensed by two-stage cooling of the gas to 100 °C and 35 °C by means of quenching with bio-oil and indirect heat exchange with cooling water, respectively. The light gas produced in the reactor is purged to be burnt to generate heat for pyrolysis, while the fluidizing gas is reheated and recycled to the reactor. The char in the gas is removed in a cyclone, ground and then mixed with condensed hydrocarbons to produce the bioslurry. The pyrolysis plant is modeled using data reported by Ringer et al. [36] with the criteria of being energy self-sufficient on its own. In this way, bioslurry as a raw material can be produced independently of the rest of the plant. The pyrolysis reactor is simulated as an adiabatic nonstoichiometric reactor (RYIELD in Aspen Plus) based on the yield distribution shown in Table 3. In this table, the results of the pyrolysis plant are also presented. Nearly 45% of the char produced in the reactor has to be burnt to completely satisfy the power (steam cycle) and thermal energy demands of the pyrolysis plant, and thus, only 80% of the biomass energy (on HHV basis) is recovered in the bioslurry.

Since the water content of the bioslurry is high (~21% wt, see Table 3), there is no need to feed steam into the gasifier. The

Table 2
Selected mixed alcohol catalysts.

	Rh		MoS ₂			
	PNNL ^b N° 1	PNNL ^b N° 2	Dow Chemical	Abengoa Bioenergy	Medium term	Long term
Conversion	24.6	40.5	39.0	35.3	40	50
EtOH yield ^a	13.8	18.02	10.34	12.49	18	25
T (°C)	280	300	305	300	305	305
P (bar)	54	54	100	90	100	100
GHSV ^c (h ⁻¹)	3750	3750	1300	971	1300	1300
H ₂ /CO	2	2	1	1	1	1
Selectivity						
CO ₂	0	3.40	33.50	35.20	35.03	35.03
HC's	40	50.20	16.16	17.69	14.27	13.26
CH ₄	38.4	48.1	8.38	14.51	11.80	10.96
C ₂ H ₆	0	0	7.78	0.95	0.74	0.69
C ₂ H ₄	1.6	2.1	0	0.85	0.66	0.61
C ₃ +	0	0	0	1.37	1.06	0.99
Alcohols	60	46.4	50.34	47.11	50.70	51.71
CH ₃ OH	3.9	1.9	10.71	7.52	5.70	1.71
C ₂ H ₅ OH	56.1	44.5	26.53	35.38	45.00	50.00
C ₃ H ₇ OH	0	0	9.91	4.21	0	0
C ₄ H ₉ OH	0	0	2.86	0	0	0
C ₅ H ₁₁ OH	0	0	0.33	0	0	0

^a CO to ethanol per CO fed to reactor (%).

^b Reported selectivity to C₂ and higher oxygenates has been ascribed to C₂H₄ for the sake of simplicity (%).

^c Measured at standard temperature and pressure.

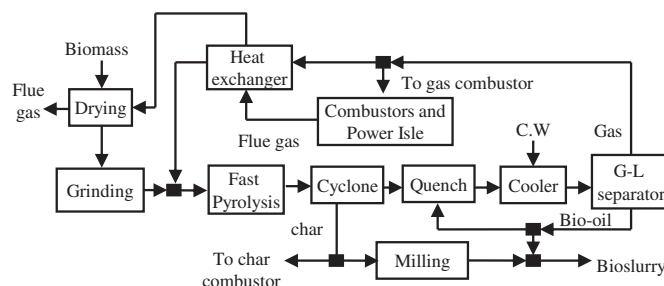


Fig. 2. Block diagram of fast pyrolysis plant.

Table 3
Pyrolysis plant: main modeling assumptions and results.

Fast pyrolysis reactor yield (g/g dry feed) [37]	Overall organics elemental composition ^a (%wt) [36]	Gas composition (%wt) [36]	Bioslurry product composition (%wt) and plant performance				
Organics	59.9%	C	60%	CO ₂	41.37%	Organics	68.48%
Reaction water	10.8%	H	4.08%	CO	50.07%	Char	10.26%
Char	16.2%	O	35.2%	CH ₄	0.26%	Total water	21.26%
Gas	13.1%	N	0	C ₂ H ₄	1.08%	HHV (w.b)	19 MJ/kg
Total	100%	S ^b	0	H ₂	4.49%	Mass yield ^c = 0.60	
Fluidization ratio: 2.75 kg inert gas/kg feed pyrolysis reactor ([36])		Ash ^b	0	C ₃ H ₆	1.16%	Energy efficiency ^d = 80%	
		HHV (d.b)	24 MJ/kg	NH ₃	0.09%		
				N ₂	1.46%		

^a Organic compounds (not listed) adjusted to match typical composition and HHV of organic fraction of bio-oils from wood [38].

^b It is assumed that all S and ash of biomass remains in char.

^c kg bioslurry product/kg biomass feedstock (w.b).

^d Energy in bioslurry product to energy in biomass feedstock (HHV).

operating parameters of the gasifier and its performance are shown in Table 4. The large amount of water fed to the gasifier causes high oxygen consumption (obtained from an ASU) and low methane content in the produced gas. The latter is due to the reforming of methane, although it is believed that methane content in the gas is underestimated in the simulations despite the fact that low methane content has been reported for entrained flow gasification of bioslurries [34].

2.3. Gas clean-up and conditioning

The produced gas is cooled down to 500 °C by water quenching to solidify sticky ash and prevent fouling in downstream equipment (500 °C is chosen due to the typical high alkali content of biomass ash [39]). The syngas is then cooled to 400 °C in a syngas cooler integrated into the steam cycle to superheat steam. At 400 °C most of the alkali compounds in the syngas deposit on the fly ash, which is captured in a candle filter [40]. Next, the H₂/CO mole ratio is adjusted in a sour WGS reactor to meet the H₂/CO requirement of the mixed alcohol catalyst. The sour WGS catalyst is sulfur-tolerant and there is no need for prior H₂S removal. In fact, H₂S must be present in the syngas to keep the catalyst active [40]. In the sour WGS reactor conversion of COS and HCN to H₂S and NH₃ also occurs, allowing for easy removal of these compounds later [40]. The temperature of the sour WGS reactor is set at 400 °C [31], while the operating pressure is practically that of the gasifier. There is no need to feed high pressure steam to the WGS reactor as the syngas is almost saturated with

Table 4
Entrained flow gasifier operating parameters and performance.

Exit gas composition		
Component	Mole (%)	Mole (%)
H ₂	19.31	19.67
CO	39.52	39.91
CO ₂	17.09	16.70
H ₂ O	24.01	23.66
CH ₄	108 ppm	90 ppm
H ₂ S	152 ppm	152 ppm
NH ₃	5.2 ppm	4.7 ppm
COS	13 ppm	13 ppm
N ₂	300 ppm	301 ppm
Operating parameters		
Temperature	1300 °C	1300 °C
Pressure (bar)	70	60
H ₂ /CO molar	0.49	0.49
Bioslurry conversion	100%	100%
Cold gas efficiency ^a	73.6%	74.5%
kg fed O ₂ /kg bioslurry	0.77	0.76
Heat loss in gasifier ^b	1%	1%

^a HHV basis.

^b Based on heat content of bioslurry (MW_{HHV}).

water after the previous water quench. The H₂/CO mole ratio at the inlet of the mixed alcohols reactor was controlled by feeding a fraction of the syngas into the WGS reactor (~30% and ~35% in the case of MoS₂ and Rhodium based catalysts, respectively). The fraction is similar for both type of catalyst despite of the larger H₂/CO mole ratio required for Rhodium based catalysts. The reason is that in the case of Rhodium based catalysts a larger amount of H₂ is produced by reforming of the gas recycled from the synthesis reactor as these catalysts are more selective to methane. The heat released in the WGS reactor is used to generate high pressure steam. The reactions in the raw WGS reactor were assumed to achieve equilibrium at 410 °C (temperature approach of 10 °C to equilibrium).

After the raw WGS reactor, NH₃ and possible traces of NH₄Cl are removed in a venturi scrubber with water. A design ratio of 1 m³ of water per 1000 m³ of gas is chosen [41]. The venturi scrubber is modeled as an adiabatic flash. Then, in the case of MoS₂ based catalysts, the scrubbed syngas is cooled down to 60 °C and compressed to the synthesis pressure in a single stage compressor (78% isentropic efficiency) before being fed to the synthesis loop. In the case of the Rhodium catalyst, H₂S must be completely removed from the syngas. This is accomplished by first treating the syngas in a section of a Selexol plant, where H₂S is selectively removed down to 10 ppmv using solvent saturated with CO₂ from the other section of the Selexol plant located in the synthesis loop. Then, the treated syngas is heated to 375 °C and fed to a ZnO polishing bed, where the H₂S content is reduced to 50 ppbv [42]. The H₂S-rich acid gas from the Selexol plant is sent to a liquid-phase oxidation catalytic process (LO-CAT) where H₂S is captured and converted into elemental sulfur. A LO-CAT process was selected because it is suitable for a low sulfur production scale (<20 tonne/day, 720 kg/day S in our case) [43,44]. The Selexol plant was simulated by using a simplified model in which component splits are specified by the user to meet the design H₂S content of the treated gas. The LO-CAT process was simulated as a conversion reactor at 45 °C where all incoming H₂S is oxidized to sulfur by feeding enough air.

2.4. Synthesis loop

The composition of the syngas fed to the synthesis loop is shown in Table 5 for each type of mixed alcohol catalyst. The synthesis loop comprises at least four stages, irrespective of the type of catalyst (Fig. 1): Selexol plant, synthesis reactor, autothermal reformer and gas-liquid separator.

The Selexol plant removes CO₂ to meet 5% mole CO₂ at the reactor inlet. It also prevents CO₂ build-up because CO₂ is generated in the synthesis reactor and autothermal reformer. For the process using the MoS₂ catalyst, the syngas contains H₂S which has to be removed to meet 50 ppmv H₂S at reactor inlet. The resulting acid gas containing H₂S and CO₂ is sent to a LO-CAT process, which is

Table 5
Syngas at the inlet of synthesis loop for each catalyst type.

Syngas composition at loop inlet		
Catalyst type	MoS ₂	Rh
Component	Mole (%)	Mole (%)
H ₂	34.34	42.22
CO	33.47	18.56
CO ₂	31.74	39.17
H ₂ O	0.37 ppm	<1
CH ₄	125 ppm	91
H ₂ S	175 ppm	<1 ppm
NH ₃	<1 ppm	<1
COS	<1 ppm	<1
N ₂	346 ppm	307
Conditions		
H ₂ /CO molar	1.02	2.27
Temperature (°C)	112	80
Pressure (bar)	90–100	56

suitable for very H₂S dilute streams. The Selexol plant was simulated by using a simplified model where the H₂S and/or CO₂ splits were specified to meet the mentioned targets at the reactor inlet. In an independent simulation, the Selexol plant was rigorously simulated by using a Selexol absorber model by AspenTech [45] finding that 1% of the inlet CO and H₂ might be lost in the solvent regeneration, so in the simplified model the splits of CO and H₂ were set at these values. The power consumption of the Selexol plant was estimated at 205 kJ per kg of CO₂ removed [46].

The syngas from the Selexol plant is preheated to the temperature of the synthesis reactor and then converted into alcohols in the synthesis reactor. The latter was simulated as an isothermal nonstoichiometric reactor (RYIELD in Aspen Plus) based on known yield distribution of the catalysts (Table 2). The amount of each carbonaceous product is directly calculated from the yield distribution while water produced in the reactor is calculated by closing the atomic balance of oxygen.

The effluent of the reactor is cooled to separate the condensable products from unreacted syngas and light products in a knock-out vessel, simulated as a flash. The effluent is successively cooled to 96, 60, 40 and 20 °C by process-to-process heat exchange, air-cooled heat exchangers, cooling water heat exchangers and an ammonia refrigeration cycle. The lowest temperature selected was a trade-off between the recovery of alcohols and syngas loss due to solubility in alcohols. The condensable products are sent to a separation train, a fraction of the syngas is purged to a combined cycle to meet the power demands of the plant while the rest of the gas is recycled. A fraction of the recycled syngas is sent to an autothermal reformer to limit the light hydrocarbon content (mainly methane) to 8% mole at the reactor inlet. In the process using the MoS₂ catalyst, the syngas sent to the autothermal reformer is previously preheated to 375 °C and desulfurized in a ZnO bed as H₂S is a poison for reforming catalysts [47]. The syngas to be reformed is mixed with oxygen and high pressure saturated steam and the mixture is preheated to 550 °C [48] before entering the autothermal reformer. This reactor operates at the synthesis loop pressure and 1000 °C. It was simulated as an adiabatic equilibrium reactor where the amounts of oxygen and steam were adjusted to control the temperature at 1000 °C and the steam-carbon ratio at 2 (carbon in light hydrocarbons). Because chemical equilibrium predicted complete reforming of methane it was imposed that 2% of the inlet methane is not reformed in order to be less optimistic.

The reformed syngas is successively cooled to 60 °C by generating steam, preheating the feed of the autothermal reformer, process-to-process heat exchange and air-cooled heat exchangers. The reformed syngas is mixed with the unreformed syngas and

conditioned syngas as shown in Fig. 1, sending the mixture to the Selexol plant.

2.5. Separation section

The stream of condensates from the gas-liquid separator is depressurized and sent to a separation train to recover alcohols. Table 6 shows the composition of the condensate from the gas-liquid separator for two particular catalysts. An explanation for the huge amount of water generated by the Rhodium catalyst could be that the Rhodium catalyst, unlike MoS₂ catalyst, is not active for the water gas shift reaction, as it suggests its low CO₂ selectivity (Table 2), and water co-produced with ethanol is not significantly converted to CO₂. Water must be removed before attempting the separation of ethanol and higher alcohols by simple distillation due to the water-alcohol azeotropes. The separation train slightly differs for processes using MoS₂ and Rhodium catalysts because of the different water concentration in the condensate. For MoS₂ catalysts the stream of condensates is fed to a stabilizer where dissolved gases and methanol are recovered as vapor and liquid distillate, respectively (partial condenser), while the rest of the alcohols and water are recovered in the bottoms. In contrast, for the Rhodium catalyst most of the water is recovered in the bottoms of the stabilizer while alcohols with a reduced content of water and dissolved gases are recovered as liquid and vapor distillate, respectively. In both cases, the resulting alcohol-water stream is vaporized, reheated to 150 °C and fed to dehydrators (molecular sieves) where the water is completely removed. The alcohols are then distilled in a direct sequence. The simulation of the distillation columns was made using rigorous distillation models in Aspen Plus (Radfrac models). The molecular sieves were simulated using a SEP model where the split of water was set to meet fuel grade ethanol standards.

2.6. Further aspects on modeling

Various key aspects of modeling are briefly discussed below, including the thermodynamic method, the criteria for heat integration and some details of the economic evaluation.

2.6.1. Thermodynamic methods

Three thermodynamic methods are used. The NRTL method is appropriate for the fast pyrolysis plant and the distillation section as the operation pressure is nearly atmospheric and the behavior of the liquid phase is non-ideal. The RKS-BM equation of state was selected for the gasification, clean-up, conditioning sections and

Table 6
Condensate composition from the gas-liquid separator for particular MoS₂ and Rhodium catalysts.

Condensate composition		
Catalyst	Dow Chemical	PNNL N° 2
Component	Mole (%)	Mole (%)
CO	1.2	0.01
CO ₂	7.1	1.0
H ₂ O	7.1	73.1
Methanol	31.6	1.2
Ethanol	38.6	23.3
Propanol	9.7	0
Butanol	1.3	0
Pentanol	0.02	0
Conditions		
Mass Flow (kg/h)	21921	38157
Temperature (°C)	20	20
Pressure (bar)	100	56

the synthesis loop, since it is able to handle mixtures of non-polar and mildly polar compounds in a wide range of pressures and temperatures [49]. The NRTL method with the Redlich–Kwong equation of state was selected for modeling the high pressure gas-liquid separator as suggested by Patel [50], who assessed different thermodynamic models for representing phase equilibria in high pressure gas-liquid separators of synthetic alcohol production processes.

2.6.2. Heat integration

The processes are designed to be energy self-sufficient, that is, without the import or export of electricity and/or useful heat. In particular, the pre-treatment section (fast pyrolysis plant) is designed to be energy self-sufficient on its own while the rest of the plant is globally heat integrated. The heat integration is carried out by hand with the aim of maximizing steam production, as done by Hamelinck [41]. Pinch point analysis is not used in order to avoid too complex heat exchanger networks, keeping the integration simple. Appendix 1 summarizes the main aspects followed for the heat integration.

2.6.3. Process economics and cost estimations

For each mixed alcohol catalyst a minimum ethanol selling price is determined to recover the initial investment plus a 10% rate of return considering 100% equity financing. It is calculated as the selling price of ethanol which makes the net present value of the project zero. The economic parameters for the discounted cash flow analysis are shown in Table 7 and the calculation of fixed capital cost and operating costs are described in Appendix 2.

As it will be shown later, the operating costs are dominated by the cost of biomass feedstock which depends on factors such as plant location and market demand. We have considered a base case value of 66 \$/tonne dry (3 \$/G_{JHHV}) for the sake of comparison with other BTL techno-economic assessments in the literature ([18,41]) but the uncertainty is high and a sensitivity analysis is carried out in the Results section to predict the effect of the cost of biomass on the profitability of the processes. The minimum selling price of ethanol is also affected by the revenues from the other alcohols co-produced in the plant, that is, methanol, propanol, butanol and pentanol. The selling price of methanol is set at 243 \$/tonne [51] while the selling prices of the others are assumed to be the market price of n-butanol, that is, 760 \$/tonne [52].

3. Results and discussion

3.1. Energy efficiency

Fig. 3 shows the energy efficiency to products for each catalyst, defined as energy in product(s)/energy of biomass feedstock on a high heating value basis. Among state-of-the-art mixed alcohol catalysts, the Rhodium catalyst results in higher efficiencies to

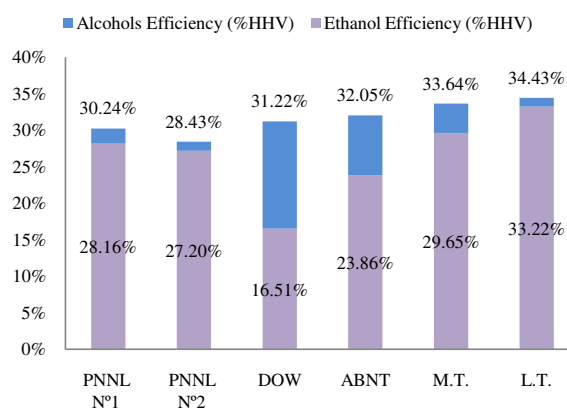


Fig. 3. Energy efficiency to ethanol and total alcohols (% HHV of biomass feedstock).

ethanol than MoS₂ catalysts due to its higher ethanol selectivity. However, the overall efficiency to alcohols is higher for MoS₂ catalysts. The increase in efficiency to total alcohols expected for MoS₂ catalyst in the future is not very significant despite the significant increase in conversion per pass. The reason is that the efficiency to any product is most affected by its selectivity and total selectivity to alcohols is not expected to increase in the future for MoS₂ catalysts. The conversion per pass mainly affects investment in equipment of the synthesis loop, as will be shown later.

The chemical energy in the biomass that is not converted to alcohols is either lost in residual material streams or converted to thermal energy, which is used to produce electricity in the steam cycle or gas turbine, and finally released to the atmosphere as waste heat. Fig. 4 shows the distribution of the chemical energy of the biomass into products and losses, which is similar for all catalysts. Most of the chemical energy in the biomass is lost as waste heat in the condensers of the steam cycles and those of the distillation train. There are other significant losses with the acid gas vented from the Selexol plant, flue gas from the combined cycle, lights removed in the stabilizer and condensates from knock-out drums. The efficiency to products achieved is explained by analyzing where the chemical energy in the biomass is converted to thermal energy. The flash pyrolysis pre-treatment and gasification severely limits the energy efficiency to products since 20% and 21% of the chemical energy in the biomass is transformed into thermal energy in these stages, respectively. As a result, only 59% of the chemical energy in the biomass is transferred as such to the syngas. In addition, further treatment of syngas in the WGS reactor to meet

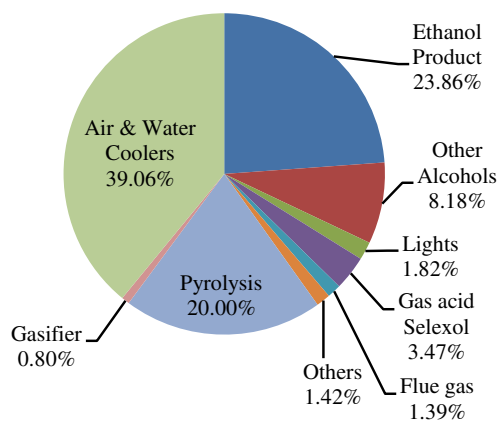


Fig. 4. Usage of energy in biomass (HHV basis) for ABNT's MoS₂ catalyst. Note: Chemical energy loss of fast pyrolysis accounts for waste heat in the condenser of its own steam cycle and flue gases.

Table 7

Economic assumptions for discounted cash flow analysis. Working capital and cost of land are recovered at the end of plant life.

Parameter	Value
Rate of return	10%
Debt/Equity	0/100%
Plant life	20 years
Depreciation (Linear)	10 years
Salvage value	0 M\$
Construction period	1 year
Income tax	30%
Working capital	1-month operating costs
Land	6% TIC

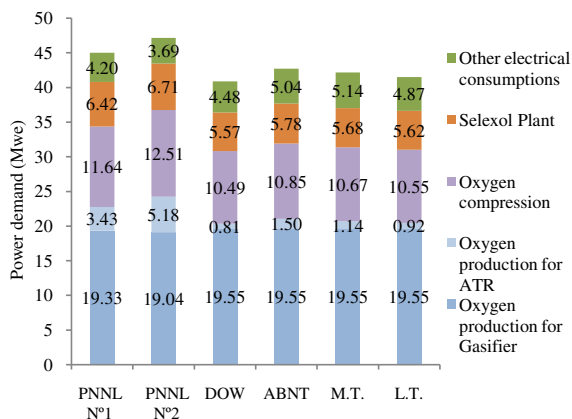


Fig. 5. Power demands of the process for each mixed alcohol catalyst (MWe). Power demand of the pyrolysis plant is not included (13 MWe for grinding, drying and compression). Notes: 1) specific power consumption of ASU is assumed 0.3 kWh/kg O₂ produced at ambient conditions [41]; 2) other electrical consumptions include pumps, compressors and refrigeration cycle.

H₂/CO requirements of the catalysts leads to additional thermal energy release of 3.2% and 1.6% for Rhodium and MoS₂ catalysts, respectively. Accounting for all the chemical energy converted to thermal energy up to the entrance of the synthesis loop, 56–57.5% of the chemical energy of the biomass remains available to be converted into alcohols. The final efficiency to products results from additional chemical energy conversion to thermal energy in the synthesis loop (autothermal reforming, alcohols synthesis) and combustion of syngas purge for power production.

Fig. 5 shows the power demands of the process for each catalyst, excluding the pyrolysis plant. The total power demand in the cases of state-of-the-art catalysts ranges from 40.9 to 47.1 MWe being the highest demand for processes based on the Rhodium catalyst. The main reason for this is the higher oxygen demand of the autothermal reforming due to the higher selectivity to hydrocarbons of the Rhodium catalyst, resulting in higher power consumption by the ASU. In all cases, the production and compression of oxygen account for 75% of the power demand of the plant. This is satisfied by steam turbines fed with steam raised in the process and by a combined cycle fed with a syngas purge from the synthesis loop. A small amount of power is also generated by expanding this purge before being fed to the gas turbine. Fig. 6 shows the distribution of power generation for each catalyst. Generation of high pressure steam for power generation is limited by the heat duty available from the effluent of the autothermal reformer, which is the highest

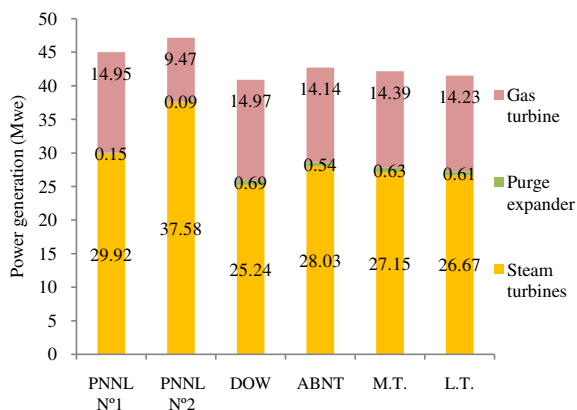


Fig. 6. Sources of power generation (MWe). Power generation in the pyrolysis plant is not included (13 MWe).

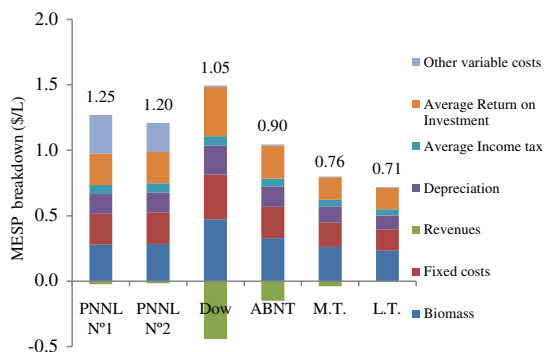


Fig. 7. Minimum ethanol selling price (\$/L) for each mixed alcohol catalyst. Figures over bars indicate net MESP, taking into account revenues from co-products. Other variable costs include all variable costs but biomass cost.

temperature source from which steam is generated. The higher the selectivity to hydrocarbons of the catalysts, the higher the heat duty available from reforming, and therefore, the higher the power generated by steam turbines. This explains that most of the power is generated in steam turbines for the process using the Rhodium catalyst. The power generated in the gas turbine is that needed to satisfy the remaining power demand of the plant.

3.2. Process economics and feasibility of alternatives

Fig. 7 shows a breakdown of the minimum ethanol selling price (MESP) for the processes based on each catalyst. In the case of state-of-the-art catalysts, the MESP ranges from 0.90–1.25 \$/L, being lower for MoS₂ catalysts than for the Rhodium catalyst. In particular, the lowest MESP corresponds to the process using ABNT's MoS₂ catalyst. In the medium and long term, the MESP is expected to decrease by enhancement of MoS₂ catalysts down to 0.71 \$/L. The higher MESP in the case of Rhodium catalysts is mainly due to the high price of these catalysts, entailing high operating costs (Fig. 8). Moreover, the fixed capital cost for the process using the Rhodium catalyst is higher due to its higher selectivity to light hydrocarbons, leading to larger investments in the ASU and the autothermal reformer (Fig. 9). This larger investment in equipment results in higher fixed operating costs for the process using the Rhodium catalyst, as these are factored from total installed costs.

From the breakdown of fixed capital costs (Fig. 9) we can see that in all cases the fast pyrolysis plant, ASU and the gasifier are the largest fixed capital costs of the plant, accounting nearly 60% of the total fixed capital cost. The cost of the power cycle is also important,

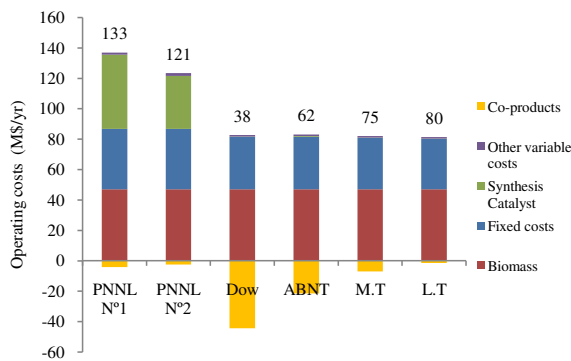


Fig. 8. Break-down of operating costs (M\$) for each mixed alcohol catalyst. The figures above the bars indicate the net operating costs taking into account revenues from co-products. Other variable costs include all variable costs but biomass and synthesis catalyst costs.

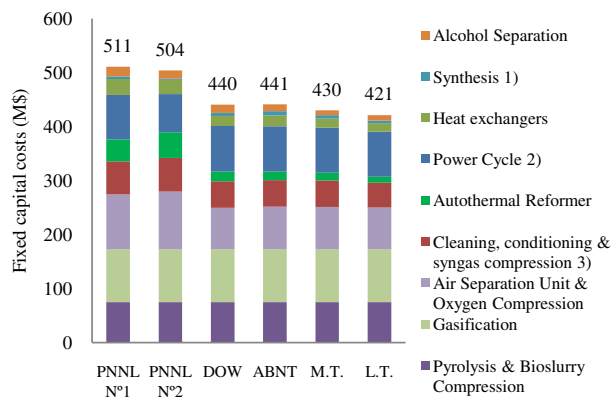


Fig. 9. Break-down of fixed capital costs (M\$) for mixed alcohol catalyst (cost of the land is not included). Notes: 1) Synthesis includes synthesis reactor and gas-liquid separator; 2) Power cycle includes steam system and power generation; 3) Cleaning and conditioning includes Selexol plant, LO-CAT plant, WGS reactor and ZnO beds.

accounting for 20% and 15% of total fixed capital costs for processes based on MoS_2 and Rhodium catalysts, respectively. Overall, the fixed capital costs are significant, from 440 to 510 M\$ for state-of-the-art catalysts, down to 421 M\$ in the long term for MoS_2 catalysts. The reduction of the fixed capital cost by enhancement of the ABNT's MoS_2 catalyst is only 4.5% in the long term since the improvement expected would only result in lower fixed capital costs of equipment of the synthesis loop, whose burden on the total fixed cost of the plant is relatively small.

The operating costs are mostly determined by biomass cost and fixed operating costs in the case of MoS_2 catalysts but also by synthesis catalyst cost in the case of the Rhodium catalyst (Fig. 8). There is a significant uncertainty in the operating costs related to the price of biomass and the Rhodium catalyst. Therefore, a sensitivity analysis was carried out. Fig. 10 shows the changes in the MESP with biomass price for each catalyst. As it was anticipated by the breakdown of MESP presented in Fig. 8, the biomass price has a large impact on the economy of the process. The relationship between MESP and biomass price is linear, decreasing the slope with energy efficiency to ethanol. For instance, a change of ± 10 \$/dry tonne in biomass price results in a variation of the ethanol product cost of ± 0.043 , 0.050 and ± 0.072 \$/L for PNNL 1, ABNT's and Dow Chemical's catalysts, whose energy efficiencies to ethanol are 28.16, 23.86 and 16.51%, respectively. Therefore, high ethanol production is desired to reduce the risk of uncertainty in biomass price. There is also significant uncertainty in the price of the

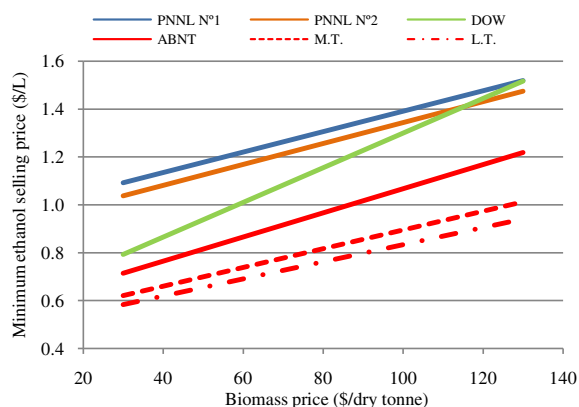


Fig. 10. Sensitivity of minimum ethanol selling price to biomass price.

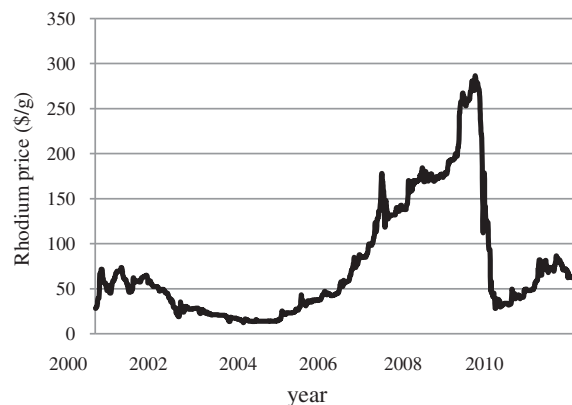


Fig. 11. Evolution of Rhodium market price from January 2000 to October 2010 [57].

Rhodium catalyst because the market price of pure Rhodium has fluctuated greatly in the last decade, as shown in Fig. 11. As Fig. 12 shows, the market price of Rhodium significantly affects the MESP. The MESP for state-of-the-art MoS_2 catalysts even at the minimum historical market price of Rhodium. This means that under the same economic conditions, processes based on the Rhodium catalyst assessed in this work will never be as competitive as those based on state-of-the-art MoS_2 catalysts. In this analysis it is assumed that the price of Rhodium catalyst mostly depends on the price of pure Rhodium and other costs incurred in the production of the catalysts are negligible.

3.3. Comparison with biochemical ethanol production processes

The commercial viability of biochemical ethanol production from lignocellulosic biomass (corn stover) was recently examined by Kazi et al. [53] by comparing several process technologies expected to be mature in the short term. The methodology for calculating the ethanol production cost was the same as that used in this work, the economic assumptions also being very similar (10% rate of return, 20 years plant life, 100% equity financed). Among the seven process alternatives assessed by Kazi et al. [53], the process with the lowest MESP was that based on dilute sulfuric acid pre-treatment, separate enzymatic hydrolysis and co-fermentation of glucose and xylose. Table 8 shows a comparison

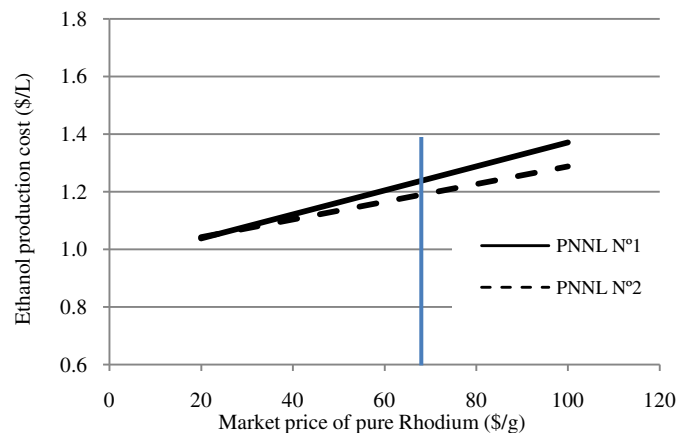


Fig. 12. Sensitivity of minimum ethanol selling price to market price of pure Rhodium. Vertical bar indicates price of pure Rhodium initially assumed in the economic assessment (70.5 \$/g, October 2010 [57]).

Table 8

Comparison of state of technology production of ethanol via biochemical processing [53] with most competitive thermochemical process assessed in this work (2010 year-dollars).

	Biochemical (DAP + EH + CF)	Thermochemical EF + MoS ₂ ABNT
Feedstock price (\$/dry tonne)	87	87
Plant size (dry tonne/day) ^a	2000	2140
Ethanol production (ML/yr) ^b	202	147
Export of electricity ^c (MW)	25.8	0
Total capital investment ^d (M\$)	395	476
Extra revenues ^e (M\$/yr)	12.3	21.4
Net operating costs ^f (M\$/yr)	124.5	76.6
MESP (\$/L)	0.95	1.00

DAP = Dilute acid pre-treatment; EH = enzymatic hydrolysis; CF = co-fermentation; EF = entrained flow gasification.

^a Biomass feedstock for biochemical and thermochemical processing is corn stover (25% moisture) and poplar chips (30% moisture), respectively.

^b 8406 and 8000 operating hours per year for biochemical and thermochemical processing.

^c Sold to grid, 5.7 cent/kWh credits for electricity.

^d Including working capital.

^e Revenues from co-products or electricity.

^f Fixed and variable operating costs less revenues from co-products or electricity.

between this process and the state-of-the-art thermochemical process with the lowest MESP analyzed in the present work (ABNT's MoS₂ catalyst). The costs were updated to 2010 using the Consumer Price Index. The results of the thermochemical process were also updated using the same biomass price of the biochemical process. It is shown that MESP of state-of-the-art thermochemical processing via entrained flow gasification is 5% higher than that of state-of-the-art biochemical processing. The biochemical process shows higher ethanol production and lower investment cost but larger operating costs due to the high price of cellulase for enzymatic hydrolysis. On the other hand, the state-of-the-art thermochemical processing is highly capital intensive because it requires more complex processes. Moreover, this process suffers from low ethanol production due to the low selectivity to ethanol of the MoS₂ catalyst. Therefore, an improvement of selectivity to ethanol in MoS₂ catalysts is a critical aspect for future competition with the biochemical pathway.

3.4. Comparison with similar works

Dutta et al. [20] have recently reported the techno-economics of a mixed alcohol production process, similar to that proposed in this work, by assuming remarkable breakthroughs in critical areas expected to be achievable in the short term. In particular, the main assumptions were notable improvements of current MoS₂ catalyst, (same degree of those expected in this work for the long term) and development of high pressure piston feeders for biomass. Under economic assumptions and plant size similar to this work, the MESP was 0.66 \$/L for a biomass price of 53 \$/dry tonne. Apart from the important improvements of the MoS₂ catalyst, the lower MESP reported by Dutta et al is largely due to the use of a piston feeder, which allows feeding solid biomass to pressurized gasifiers without needing a flash pyrolysis pre-treatment as compared to this work. As a result, the energy efficiency to alcohols is high, around 38% on HHV basis. By considering in our simulations the same biomass feed handling system as Dutta et al (drying, grinding and piston feeder), the results indicate that in the best current case (ABNT's MoS₂ catalyst) the MESP could be reduced from 0.90 to 0.68 \$/L and, in the long term, from 0.71 to 0.55 \$/L. This clearly shows the high impact of the feed handling system on the process economics in the case of pressurized entrained flow gasifiers [29].

4. Conclusions

The results of the current scenarios reveal that thermochemical processing using the state-of-the-art Rhodium catalyst results in higher energy efficiency to ethanol than using state-of-the-art MoS₂ catalysts, due to its higher selectivity to ethanol. However, the impact of the Rhodium catalyst price on ethanol production cost economically outweighs that performance. Development of more active Rhodium catalysts would reduce the effect of catalyst price on the operating costs. The lowest MESP of thermochemical ethanol via entrained flow gasification for state-of-the-art catalysts is slightly higher than that of biochemical lignocellulosic ethanol, based on the results of Kazi et al. [53]. Improvement of mixed alcohol catalysts seems to be a critical factor for thermochemical pathway development. Analysis of expected improvements in MoS₂ catalysts reveals that the reduction of MESP could be significant. Developments in the technology for production of pressurized oxygen as well as high pressure feeding systems for gasification have been identified as critical aspects to make thermochemical ethanol via entrained flow gasification competitive in a future scenario. The latter would eliminate the need for thermal pre-treatment [29], where the chemical energy of the biomass is lost, while the former should decrease investment and operating costs associated with oxygen production. An assessment has confirmed that significant reduction of MESP would be possible if biomass piston feeders were available in the future.

Acknowledgments

Technical support by Jose Caraballo Bello and Jose Antonio García Redondo from ABNT is gratefully acknowledged.

Appendix A. Heat integration procedure

First, an inventory of heat demand and supply within the plant is made, ordered by temperature range. Then, hot and cold streams are matched under the following constraints: 1) matches between near streams (same plant section) are preferred and 2) a minimum temperature difference of 20 °C, 30 °C and 40 °C is imposed for liquid–liquid, liquid–gas and gas–gas heat transfer matches, respectively. Once heat demand is satisfied by process-to-process heat transfer, high pressure steam is produced. The main sources for steam generation are the outlet streams of the gasifier and autothermal reformer, and the heat reaction released in the mixed alcohols reactor and raw WGS reactor. High pressure steam is produced at the operating pressure of the autothermal reformer as that is the highest pressure at which steam has to be supplied. High pressure steam not diverted to the reformer is used for power production in a steam cycle, where extractions from the steam turbines satisfy the heat demand of the reboilers of the distillation columns. As a result, in all cases the power generated by steam raised from the process itself is never enough to satisfy the power demand of the plant and a combined cycle is also necessary. The fuel gas for the gas turbine is the purge of the synthesis loop and its flow rate is adjusted in the simulations until the power demand of the plant is totally satisfied, without producing any excess of electricity.

On the other hand, plant cooling demands above 60 °C and between 60 °C and 40 °C is met by air-cooled exchangers and a cooling water system, respectively. Cooling below 40 °C is only necessary in the gas–liquid separator and an ammonia refrigeration cycle is used for that purpose.

Appendix B. Calculation of fixed capital cost and operating costs

From the simulation results the fixed capital cost and operating costs are estimated based on quotes from vendors, engineering handbooks [54–56] and public scientific publication on biofuel production [18,19,41,42].

The fixed capital cost comprises direct and indirect costs. The direct costs are calculated by multiplying the purchase cost of the equipment by an installation factor. The purchase costs are calculated by scaling either from purchase cost correlations or quotes from vendors and correcting the effect of inflation by using the CEPCI cost index. The installed equipment costs are calculated by applying individual installation cost factors to the scaled purchased costs. If the installation factor is unknown it is assumed 2.47 according to Table B1 [18]. Table B2 shows cost data of the equipment that account for most of the capital investment. The synthesis reactor is considered a pressurized vessel for cost estimation purposes and it is sized based on the GHSV of the catalyst and a height to diameter ratio of 2. Regarding the heat exchanger network, the purchase cost of the exchangers are calculated from cost correlations [54] for double-pipe heat exchangers if the required exchange area is less than 200 ft² or for U-tube heat exchangers otherwise. The required surface area is calculated from the heat transfer equation $Q = UA(\Delta T)_m$, where Q is the heat duty, U is the global heat transfer coefficient, A the exchange area and

$(\Delta T)_m$ is the log mean temperature difference by assuming pure countercurrent heat exchange. The U coefficients are estimated from engineering handbooks [55,56]. Finally, the total installed cost (TIC) is calculated by adding up the cost of the individual equipment. The indirect costs are estimated as a percentage of the TIC, as shown in Table B1.

Finally, the operating costs are calculated according to Table B3. Fixed operating costs are calculated as a percentage of the TIC while variable operating costs are calculated based on cost of the consumables shown.

Table B3

Data for calculating operating costs. 8000 operating hours per year is assumed.

Fixed operating costs	% TIC
Labor	1.56%
Maintenance	1.50%
General expenses	3.07%
Management and operation services	0.44%
Cost of goods sold – marketing, logistics and others	1.32%
Insurance	0.50%
Total	8.39%
Variable operating costs	
Biomass (\$/tonne dry)	66
ATR catalyst (\$/kg) ^a	10.30
Rh catalyst (\$/kg catalyst) ^b	4232
S ₂ Mo catalyst (\$/kg catalyst) ^c	11.57
Lo-Cat Chemical (\$/kg sulfur produced)	0.15
Waste water (\$/m ³)	0.6
Boiler chemicals (\$/ton)	0.12
Water demineralization (\$/ton)	0.34
Ash disposal cost (\$/ton)	29.02

^a GSHV (standard conditions) = 1780 h⁻¹, 25% catalyst replacement per year, catalyst density = 910 kg/m³.

^b 20% catalyst replacement per year, catalyst density = 500 kg/m³, 6% wt content of Rhodium in the catalyst [25], pure Rhodium price 70.5 \$/g (October 2010 [57]).

^c 20% catalyst replacement per year, catalyst density = 625 kg/m³.

Table B1

Cost factors for estimating direct and indirect costs as a percentage of purchased cost equipment (PCE) and total installed cost (TIC), respectively. Direct costs taken from reference [18].

Direct costs	% PEC
Purchased equipment installation	39
Instrumentation and control	26
Piping	31
Electrical systems	10
Building (including services)	29
Yard improvements	12
Total direct costs	147%
Indirect costs	
Engineering design and procurement	7.9%
Contractor management and control	2.2%
Capital spares and other costs	2%
Operator training	1%
Start up assistance	1%
Constructor contingency	15%
Total indirect costs	29.1%

Role of the funding source

This work has been fully funded by Abengoa Bioenergy New Technologies (ABNT) and carried out in the framework of the CENIT project “I + DEA”, in which the Spanish Ministry of Science and Innovation grants 50% of the project budget. The role of ABNT in the making of the paper is limited to providing technical information for the assessment.

Table B2

Data for capital cost calculations of the most important equipment. Scaling equation: $\text{Cost}/\text{Cost}_{\text{base}} = (\text{Scale}/\text{Scale}_{\text{base}})^n$.

Unit	Base purchase cost (M\$)	Reference year	Scale factor (n)	Units	Base scale	Installation factor ^a	Reference
Fast pyrolysis plant	44.8	2003	0.70	tonne dry biomass/day	2000	1	[58]
EF Gasifier + Quench ^d	120.05	2006	0.70	Slurry energy input (MW _{LHV})	730	1	[59]
Air separation unit ^e	254.55	2007	0.70	tonne oxygen produced/day	533.3	1	[60]
Oxygen compressor	7.82 ^b	2009	0.70	MWe (electrical consumption)	38.23	1.32	Quote
Selexol plant	48.00	2000	0.75	kmol CO ₂ removed/h	9909	1	[41]
Autothermal reformer	31.02	2009	0.67	m _{STP} ³ output/s	119.6	1	[61]
Gas turbine + HRSG	20.7	2002	0.70	MWe (net power production)	26.30	2.47 ^c	[41]

^a The installation factor is 1 if the base cost already includes the direct costs.

^b The cost of a conventional compressor from a vendor quote is increased by 40% due to special design for oxygen compressors [41].

^c Estimated as Table B1.

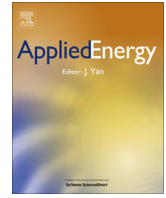
^d The cost of the gasifier is estimated by scaling the cost of a coal-slurry entrained flow gasifier (E-Gas). The base purchased cost has been increased by 30% due to the higher operating pressure than that of the reference (42 bar) and uncertainty of special design for biomass. The scaling factor is assumed 0.7.

^e The scaling factor is assumed 0.7.

References

- [1] Larson ED. Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development. New York: United Nations Conference on Trade and Development; 2009.
- [2] Subramani V, Gangwal SK. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol. *Energy & Fuels* 2008;22:814–39.
- [3] Spivey JJ, Egbebi A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass derived syngas. *Chemical Society Reviews* 2007;36:1514–28.
- [4] Datar RP, Shenkman RM, Catani BG, Huhnke RL, Lewis RS. Fermentation biomass-generated producer gas to ethanol. *Biotechnology and Bioengineering* 2004;86:587–94.
- [5] Spath PL, Dayton DC. Preliminary screening – technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2003 Dec. Report No.: NREL/TP-510–34929. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the Department of Energy.
- [6] Lin Y, Tanaka S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2006;69:627–42.
- [7] Zaldivar J, Nielsen J, Olsson L. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2001;56:17–34.
- [8] Sachin K, Surendra PS, Indra MM, Dilip KA. Recent advances in production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering & Technology* 2009;32(4):517–26.
- [9] Matsushika A, Inoue H, Kodaki T, Sawayam S. Ethanol production from xylose in engineered *Saccharomyces cerevisiae* strains: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2009;84:37–53.
- [10] Aden A, Ruth M, Ibsen K, Jechura J, Nieves K, Sheehan J, et al. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2002 June. Report No.: NREL/TP-510–32438, Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the Department of Energy.
- [11] Aden A. Biochemical production of ethanol from corn stover: 2007 state of technology model. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2008 May. Report No.: TP-510–43205. Sponsored by the Department of Energy.
- [12] Humbird D, Aden A. Biochemical production of ethanol from corn stover: 2008 state of technology model. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2009 Aug. Report No.: TP-510–46214. Sponsored by the Department of Energy.
- [13] Aden A, Foust T. Technoeconomic analysis of the dilute sulfuric acid and enzymatic hydrolysis process for the conversion of corn stover to ethanol. *Cellulose* 2009;16(4):535–45.
- [14] Galbe M, Sussner P, Wingren A, Zacchi G. Process engineering economics of bioethanol production. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 2007;108:303–27.
- [15] Gnansounou E, Dauriat A. Techno-economic analysis of lignocellulosic ethanol: a review. *Bioresource Technology* 2010;101:4980–91.
- [16] Martin M, Grossman I.E. Energy optimization of bioethanol production via gasification of switchgrass. *AIChE Journal*, doi:10.1002/aic.12544.
- [17] He J, Zhang W. Techno-economic evaluation of thermo-chemical biomass-to-ethanol. *Applied Energy* 2011;88:1224–32.
- [18] Phillips S, Aden A, Jechura J, Dayton D, Eggeman T. Thermochemical ethanol via indirect gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2007 April. Report No.: NREL/TP-510–41168, Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the Department of Energy.
- [19] Dutta A, Phillips S. Thermochemical ethanol via direct gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2009 July. Report No.: NREL/TP-510–45913, Contract No.: DE-AC36-08-GO28308. Sponsored by the Department of Energy.
- [20] Dutta A, Bain RL, Biddy MJ. Techno-economics of the production of mixed alcohols from lignocellulosic biomass via high-temperature gasification. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2010;29(2):163–74.
- [21] Zhu Y, Gerber MA, Jones SB, Stevens DJ. Analysis of the effects of compositional and configurational assumptions on product costs for the thermochemical conversion of lignocellulosic biomass to mixed alcohols. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory; 2008 Dec. Report No.: PNNL-17949. Contract No.: DE-AC05-76RL01830. Sponsored by the Department of Energy.
- [22] Dynamotive Energy Systems Corporation [Internet]; 2009. Available from: www.dynamotive.com.
- [23] Ensyn Corporation [Internet]. Available from: <http://www.ensyn.com>.
- [24] Boerrigter H. Economy of biomass-to-liquids (BTL) plants. Energy Centre of Netherlands; 2006 May. Report No.: ECN-C–06–019.
- [25] Hu J, Wang Y, Cao C, Elliott DC, Stevens DJ, White JF. Conversion of biomass-derived syngas to alcohols and C₂ oxygenates using supported Rh catalysts in a microchannel reactor. *Catalysis Today* 2007;120:90–5.
- [26] Stevens RR, inventor. Dow Chemical Company, assignee. Process for producing alcohols from synthesis gas. United States patent 4882360; 1989 Nov. 21.
- [27] Prieto G, Serra JM, Martinez A, Sanz JL, Caraballo J, Arjona R, inventors. Abengoa Bioenergías Nuevas Tecnologías S.A, assignee. Method for obtaining a multimetallic sulfurous catalyst and use thereof in a method for producing higher alcohols by catalytic conversion of synthesis gas. Spanish Patent. International publication number: WO/2011/029973; 2011 March.
- [28] Park TY, Nam IS, Kim YG. Kinetic analysis of mixed alcohol synthesis from syngas over K/MoS₂ catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1997;36:5246–57.
- [29] Van der Drift A, Boerrigter H, Coda B, Cieplik MK, Hemmes K. Entrained flow gasification of biomass. Energy Centre of Netherlands; 2004 April. Report No.: ECN-C–04–039. Financed by SDE (Dutch Agency for Research in Sustainable Energy).
- [30] Watkinson AP, Lucas JP, Lim CJ. A prediction of performance of coal gasifiers. *Fuel* 1991;70:519–27.
- [31] Weishaupt R. Consider updates for gasification process. *Hydrocarbon Processing*; 2006 July.
- [32] Cummer KR, Brown RC. Ancillary equipment for biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 2002;23:113–28.
- [33] Swanson ML, Musich MA, Schmidt DD, Schultz JK. Feed system innovation for gasification of locally economical alternative fuels. University of North Dakota: Energy & Environmental Research Centre; 2003 Feb. Report No.: 2003-EERC-02–04. Contract No.: DE-FC26-00NT40904. Sponsored by Department of Energy.
- [34] Henrich E, Weirich F. Pressurized entrained flow gasifiers for biomass. IT'02 Conference; 2002 May 13–17. New Orleans, Louisiana.
- [35] Raffelt K, Henrich E, Koegel A, Stahl R, Steinhardt J, Weirich F. The BTL process of biomass utilization entrained-flow gasification of pyrolyzed biomass slurries. *Applied Biochemistry & Biotechnology* 2006;129:153–64.
- [36] Ringer M, Putsche V, Scahill J. Large-scale pyrolysis oil production: a technology assessment and economic analysis. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2006 Nov. Report No.: NREL/TP-510–37779. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337.
- [37] Bridgwater AV, Toft AJ, Brammer JG. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2002;6:181–248.
- [38] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* 2006;20:848–89.
- [39] Knoef H. Handbook biomass gasification. Biomass Technology Group (BTG); 2005.
- [40] Higman C, Van der Burgt M. Gasification. 1st ed. Gulf Professional Publishing; 2003.
- [41] Hammelink C. Outlook for advanced biofuels [dissertation]; Utrecht University; 2003.
- [42] Nexant Inc. Equipment design and cost estimation for small modular biomass systems, synthesis gas cleanup, and Oxygen separation equipment. Task 2: gas cleanup design and cost estimates – wood feedstock. San Francisco (CA): Nexant Inc.; 2006 May. Report No.: NREL/SR-510–39945. Contract No.: ACO-5-44027. Sponsored by National Renewable Energy Laboratory.
- [43] Nagl GJ. Small capacity sulfur recovery units [internet]. Merichem Company. Available from: <http://www.merichem.com>; 2010.
- [44] Heguy DL, Nagl GJ. Consider optimized iron-redox processes to remove Sulfur. *Hydrocarbon Processing*; 2003 January.
- [45] Aspen plus model of the CO₂ capture process by Selexol. Aspen Technology. Available from: www.aspentech.com; 2008.
- [46] Doctor RD, Molburg JC, Thimmapuram PR, Berry GF, Livengood CD. Gasification combined cycle: carbon dioxide recovery, transport, and disposal. Argonne, Illinois: Argonne National Laboratory; 1994 Sep. Report No.: ANL/ESD-24. Contract No.: DE-92MC29220. Sponsored by Department of Energy.
- [47] Bartholomew CH, Farrauto RJ. Fundamentals of industrial catalytic processes. 2nd ed. Wiley; 2005.
- [48] Katofsky R. The production of fluid fuels from biomass [dissertation]; Princeton University; 1993.
- [49] Aspen Physical Property System. Physical property methods. Aspen Technology. Available from: www.aspentech.com; 2007.
- [50] Patel NC, Abovsky V, Watanasiri S. Calculation of vapor-liquid equilibrium for a 10 component system: comparison of EOS, EOS-GE and GE-Henry's law models. *Fluid Phase Equilibria* 2001;185:397–405.
- [51] Burrige E. Trends & data. *ICIS Chemical Business* 2010;278(8):12.
- [52] Burrige E. Chemical profile: N-butanol. *ICIS Chemical Business* 2009;275(10):37.
- [53] Kazi FK, Fortman JA, Annex RP, Hsu DD, Aden A, Dutta A, et al. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuel* 2010;89:20–8.
- [54] Seider WD, Seader JD, Lewin RL. Product & process design principles. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 2003.
- [55] Ludwig EE. Applied process design for chemical & petrochemical plants. 3rd ed. Gulf Professional Publishing; 2008.
- [56] Green DW, Maloney JO. Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. New York: McGraw Hill; 1997.
- [57] Heraeus-trading.com. Internet. Frankfurt: Heraeus Precious Metals Group. Available from: www.heraeus-trading.com; 2010.
- [58] Bain RL. World biofuels assessment worldwide biomass potential: technology characterizations. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2007 Dec. Report No.: NREL/MP-510–42467. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337.

- [59] Woods MC, Capicotto PJ, Haslbeck JL, Kuehn NJ, Matuszewski M, Pinkerton LL, et al. Cost and baseline for fossil energy plants. In: Bituminous coal and natural gas to electricity (revision 1), vol. 1. National Energy Technical Laboratory; 2007 Aug. Report No.: DOE/NETL-2007/1281. Sponsored by Department of Energy.
- [60] Haslbeck JL, Black J, Kuehn N, Lewis E, Rutkowski MD, Woods M, et al. Pulverized coal oxycombustion power plants. In: Bituminous coal to electricity (revision 2), vol. 1. National Energy Technology Laboratory; 2008 Aug. Report No: DOE/NETL-2007/1291, Contract No: Contract No: DEAC26–04NT41817.
- [61] Baliban RC, Elia JA, Floudas CA. Optimal energy supply network determination and life cycle analysis for hybrid coal, biomass, and natural gas to liquid (CBGTL) plants using carbon-based hydrogen production. *Computers and Chemical Engineering*; 2011. doi:10.1016/j.compchemeng.2011.01.019.



Techno-economic assessment of biomass-to-ethanol by indirect fluidized bed gasification: Impact of reforming technologies and comparison with entrained flow gasification



C. Reyes Valle^a, A.L. Villanueva Perales^{b,*}, F. Vidal-Barrero^b, A. Gómez-Barea^b

^a Foundation Advanced Technological Centre for Renewable Energy (CTAER), Paraje Retamares, S/N. C.P. 04200 Tabernas, Almería, Spain

^b Bioenergy Group, Chemical and Environmental Engineering Department, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, University of Seville, Camino de los Descubrimientos s/n. 41092 Seville, Spain

HIGHLIGHTS

- Impact of reforming technologies in the synthesis of ethanol via indirect gasification of biomass.
- Lowest ethanol production cost is achieved when partial oxidation is chosen as reforming technology.
- Thermochemical production of lignocellulosic ethanol is competitive vs. biochemical processes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 February 2013

Accepted 7 April 2013

Available online 6 May 2013

Keywords:

Gasification
Biomass
Ethanol
Thermochemical
Reforming

ABSTRACT

The production of ethanol from biomass via steam–air indirect circulating fluidized bed gasification (iCFBG) and subsequent catalytic synthesis has been economically assessed. Current and future states of technology have been considered. In the current scenarios, several configurations are proposed based on the reforming technology selected (steam reforming, autothermal reforming, partial oxidation, catalytic tar reforming), and a patented MoS₂ catalyst is selected as a state-of-the-art mixed alcohol catalyst. In the future scenario, the expected improvement of the MoS₂ catalyst is examined. A plant size of 2140 dry tonne/day of wood chips (500 MWth) was considered with the criterion of being energy self-sufficient. The results are compared with a previous study based on entrained-flow gasification (EFG) and also with production of biochemical ethanol from agricultural residue, showing that iCFBG with partial oxidation is the most cost-competitive option for the current state of technology, with a minimum selling price of ethanol (including 10% rate of return) of 0.75 \$/L.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Ethanol from biomass is an attractive fuel that can substitute for gasoline in spark-ignition engines. Bioethanol can be produced by either thermochemical or biochemical processing, as well as by a combination of both. In the thermochemical route, the biomass is converted by gasification into synthesis gas, which is then conditioned and converted catalytically into ethanol. In the biochemical route, sugars contained in lignocellulosic biomass are extracted and fermented into ethanol. In a combined approach the synthesis gas from biomass gasification is fermented to produce ethanol. Nowadays, there are several demonstration bioethanol plants using biochemical processing but none based on thermochemical routes. Extensive research and breakthroughs are still necessary in both routes to make biomass-to-ethanol plants competitive.

Techno-economic assessments of the thermochemical production of ethanol from biomass gasification and catalytic synthesis have been published [1–6]. These works assumed a KCoMoS₂ catalyst with a target performance to be achievable in the short term [1]. Some studies have analyzed the impact of gasification technology (entrained-flow gasification, EFG, and indirect circulating fluidized bed gasification, iCFBG) on the economics of thermochemical ethanol [1–3,4,5]. Comparison between these studies is difficult, however, due to the differences in the assumptions: (i) A fixed plant configuration for each gasification technology was assumed in [1–3] and [5], while optimization of the system was made in [4] considering different technologies for gasification, reforming, H₂/CO adjustment and CO₂ removal. Optimization was carried out in [4] using shortcut models, whereas rigorous models were used in [1–3,5]; (ii) The criterion for plant design used in [2–4] was energy self-sufficiency (null import or export of electricity and/or useful heat), whereas this was not a constraint in [5,6]; (iii) Polygeneration was considered in [4] where any

* Corresponding author. Tel.: +34 954487281; fax: +34 954461775.

E-mail address: angelluisvp@us.es (A.L. Villanueva Perales).

Nomenclature

ATR	autothermal reforming/reformer	SMR	Steam methane reforming/reformer
EFG	entrained flow gasification/gasifier	SPARG	Sulfur passivated reforming
iCFBG	steam–air indirect circulating fluidized bed gasification/gasifier	TR	Tar reforming/reformer
MESP	minimum ethanol selling price	WGSR	Water gas shift reactor/reaction
POX	partial oxidation		

excess hydrogen produced was sold with significant profits. The different hypotheses and methods assumed in the referenced works lead to opposing conclusions about ethanol production: The authors in [1–3] and [5] concluded that, for a 227 ML/yr ethanol plant and biomass price of 35 \$/dry tonne, processes based on iCFBG resulted in a lower ethanol cost than those based on EFG, while in [4] the opposite result was concluded. Therefore, the main conclusion from this comparison is that selection of gasification technology for catalytic ethanol production is not clear: it depends largely on economic and design assumptions, such as prices of biomass, by-products and utilities as well as other factors like whether the sale of excess hydrogen (polygeneration) and/or energy self-sufficiency is considered.

The present article is the second part of a study aimed at the evaluation of different types of biomass gasification technologies (EFG vs. iCFBG) and mixed alcohol catalysts (Rh–Mn/SiO₂ and KCo–MoS₂) for the thermochemical production of ethanol. The first part of the study assessed processes based on EFG [7] while the present article deals with those based on iCFBG according to the following decisions: (i) Concerning mixed alcohol catalysts, the Rhodium catalyst is disregarded and only MoS₂ is considered. The reason for this is that the first part of the study [7] showed that although the current Rhodium catalyst yields higher ethanol selectivity than MoS₂ catalysts, its high price negatively affects the production cost of ethanol, thereby outweighing its best performance; (ii) Various technologies for reforming (autothermal reformer, steam reforming and partial oxidation) and tar removal (catalytic tar reforming and oil scrubbing) are considered; (iii) It is imposed that the process has to be energy self-sufficient and polygeneration is not considered. This selected basis allows direct comparison with EFG presented in the first part of the study [7]. The criterion of energy self-sufficiency implies that greenhouse gas (GHG) emissions incurred in the production of ethanol are minimized; and (iv) Current and future scenarios are considered on the basis of expected development in the most critical areas: catalyst synthesis and reforming. In the current scenarios, the processes proposed make use of available technologies and state-of-the-art MoS₂ catalysts. In the future scenarios, improvement in the performance of the MoS₂ catalyst is assumed. Aspen Plus 2006.5 is used as a simulation tool.

The paper is organized as follows: First, several plant configurations based on iCFBG are proposed for various reforming technologies. Next, a modeling approach for simulation is addressed as well as process design criteria and methodology for economic evaluation. Finally, the performance and economics of the iCFBG cases are discussed and compared with EFG cases [7] and state-of-the-art production of biochemical ethanol from agricultural residue.

2. Process design and modeling

2.1. Process description

The process proposed comprises six main stages: biomass pre-treatment (drying, milling), gasification, gas clean-up (removal of

tars, alkalis and particles), gas conditioning (acid gas removal and gas reforming), ethanol synthesis and alcohols separation. The configuration of the plant depends on the method selected for the reforming of light and heavy hydrocarbon (Fig. 1). A large amount of light hydrocarbons are generated in an iCFB gasifier and, to a lesser extent, in the ethanol synthesis reactor. These hydrocarbons must be reformed and converted into CO and H₂ in order to increase ethanol production. The heavy hydrocarbons (tars) generated in the gasifier must be removed to prevent fouling of downstream equipment. Three plant configurations are considered on the basis of the light hydrocarbon reforming and tar removal methods selected. In two plant configurations (Fig. 1a and b) tars are removed by scrubbing with an organic solvent while light hydrocarbons are reformed either by autothermal reforming (ATR) or steam reforming (SMR) (Fig. 1a), or converted by non-catalytic partial oxidation (POX) (Fig. 1b). The removed tars from the gas are recycled to the iCFBG to increase the gasification efficiency and to avoid the disposal of condensates [8–10]. In a third plant configuration (Fig. 1c), tars and light hydrocarbons are converted by steam reforming in the same unit (catalytic tar reformer, TR) [1,11,12]. The technical feasibility of these options is discussed in subtopic 2.2.

The performance of the state-of-the-art MoS₂ catalyst selected in this study is presented in Table 1 [13]. The choice of this catalyst was made because it was shown to give the lowest ethanol production cost among state-of-the-art MoS₂ catalysts [7]. Table 1 also shows the expected performance improvement of MoS₂ catalysts in the long term (10 years) [7]. The requirements of MoS₂ catalysts significantly dictate the design of the process:

- *Sulfur requirement:* MoS₂ catalysts require 50–100 ppm of sulfur in the form of H₂S in the syngas to maintain sulfidity [14]. On the one hand, there is enough H₂S in the gas coming from the biomass to meet these requirements. On the other hand, the H₂S poisons the reforming catalysts [14]. There are various ways to overcome this issue depending on the reforming option selected as discussed in subtopic 2.2.
- *CO₂ inhibition:* The CO₂ in the syngas inhibits the activity of MoS₂ catalysts [15]. Since CO₂ is produced throughout the process (gasifier, reformer and the ethanol synthesis reactor), CO₂ removal has to be applied. The maximum CO₂ concentration in the gas to prevent catalyst inhibition has not yet been established. A CO₂ level of 5% v/v is set in this work as the design specification for the CO₂ removal process [1] in agreement with our previous work [7]. As MoS₂ catalysts operate at high pressure (50–100 bar) [15], CO₂ physical absorption is favored over chemical absorption. The Selexol process has been selected.
- *H₂/CO molar ratio:* The H₂/CO molar ratio required by MoS₂ catalysts is relatively low (~1) [15]. It is anticipated that when SMR, ATR or TR technologies are selected there is an excess of hydrogen for ethanol synthesis if no corrective measure is taken. Two options to adjust the H₂/CO are possible, either by separating and selling the excess hydrogen, thus polygenerating ethanol and hydrogen, or by adjusting the H₂/CO in the reformer itself. Since polygeneration is not considered in this work,

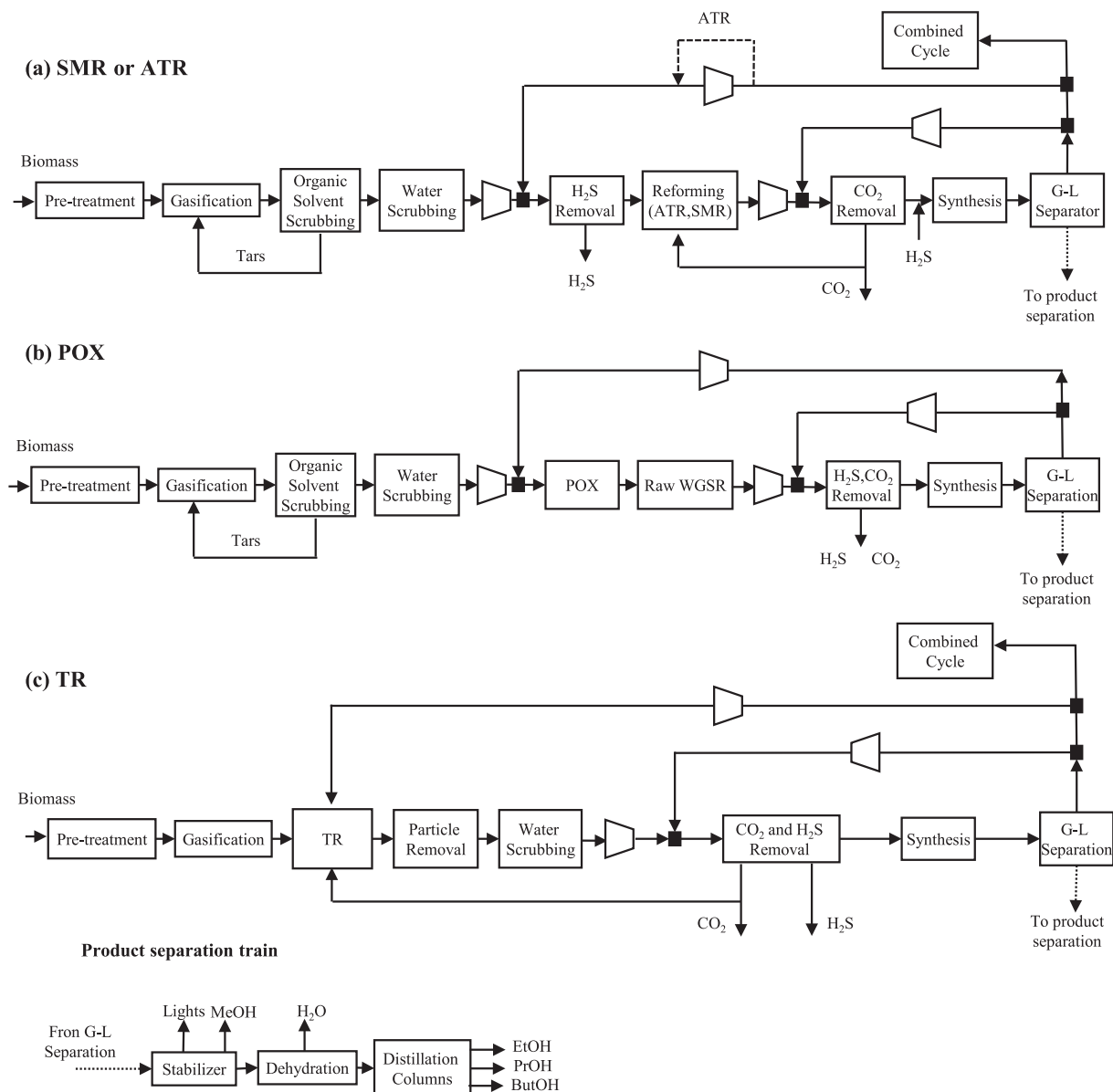


Fig. 1. Plant configuration for the four reforming options considered in this work: (a) steam methane reforming (SMR) and autothermal reforming (ATR); (b) partial oxidation (POX); (c) tar reforming (TR). At the bottom the product separation train is shown, common for all the options. *Note:* dotted line named ATR in option (a) indicates that expansion of syngas does not occur in the case of ATR.

the H₂/CO is adjusted by recycling CO₂ to the reforming reactor [16,17] (see Fig. 1a and c). Recycling of CO₂ also leads to higher carbon conversion to alcohols at the expense of higher power consumption for CO₂ removal and compression. A deficit of H₂ for ethanol synthesis occurs when using partial oxidation and a WGSR is necessary to adjust the H₂/CO (Fig. 1b).

Finally, an important difference with other techno-economic assessments [1–6,11] is that the recycling of methanol to the reactor for increasing selectivity to ethanol is not considered. Experimental studies on the effect of recycling methanol are limited [18] so further research is necessary to exploit this possibility.

2.2. Reforming technologies

The advantages and disadvantages of different reforming options considered in this work are discussed in the following. They are summarized in Table 2.

2.2.1. Steam methane reforming

The Sulfur PASSivated ReforminG (SPARG) process by Haldor Topsoe has been selected as the steam reforming technology because it meets the requirements of the MoS₂ catalysts: it generates syngas with low H₂/CO and tolerates H₂S levels similar to those required for ethanol synthesis. The SPARG is a tubular reformer operating at low steam to carbon ratios (<1), a high temperature (900–950 °C) and with the addition of CO₂ to achieve a low H₂/CO in the gas [19], as well as with a limited amount of H₂S in the feed (5–30 ppm) to control the risk of carbon formation over the catalyst [19,20] (sulfur blocks the reforming catalyst sites for carbon nucleation leaving sufficient sites for the reforming of hydrocarbons). It is not necessary to add H₂S to the process because the syngas already contains the required H₂S for both the reforming and synthesis catalysts. However, the H₂S required by the reforming catalyst (5–30 ppm) is lower than that for the synthesis (50–100 ppm) so partial removal of H₂S is necessary before reforming. The syngas also contains small amounts of light olefins

Table 1
Selected mixed alcohol catalyst.

	Abengoa Bioenergy	Long term
Conversion	35.3	50
EtOH yield ^a	12.49	25
T (°C)	300	305
P (bar)	90	100
GHSV ^b (h ⁻¹)	971	1300
H ₂ /CO	1	1
<i>Selectivity</i>		
CO ₂	35.20	35.03
HC's	17.69	13.26
CH ₄	14.51	10.96
C ₂ H ₆	0.95	0.69
C ₂ H ₄	0.85	0.61
C ₃ ⁺	1.37	0.99
Alcohols	47.11	51.71
CH ₃ OH	7.52	1.71
C ₂ H ₅ OH	35.38	50.00
C ₃ H ₇ OH	4.21	0

^a CO to ethanol per CO fed to reactor (%).

^b Measured at standard temperature and pressure.

from the ethanol reactor and the gasifier, which have to be hydrogenated to paraffins to prevent carbon deposition over the reforming catalyst [21]. Hydrogen for olefin hydrogenation is contained in the syngas and hydrotreating catalysts tolerate sulfur [14] so the process can be easily implemented. The operating pressure of SPARG is lower (10–30 bar) [19] than that in the synthesis reactor (~100 bar) so expansion/recompression of recycled syngas is necessary. Replenishment of H₂S after SPARG is carried out to satisfy the H₂S requirement of MoS₂ catalyst.

2.2.2. Autothermal reforming

In the configuration proposed in Fig. 1a, the ATR operates in a similar way to a “secondary reformer” in combined reforming since the gas composition to the ATR is similar to that of a partially reformed natural gas in such processes (10–40% methane content, dry mole) [22]. An advantage of using an ATR is that it can operate at high pressure [28], close to that of ethanol synthesis, reducing power compression for recycling syngas compared to the SMR (SPARG) option. In addition, the high operating temperature in the ATR (~1000 °C) leads to almost complete conversion of light hydrocarbons. However, pure oxygen is required and intense H₂S removal is necessary as ATR catalysts do not tolerate sulfur. Replenishment of H₂S after the autothermal reformer is necessary to meet H₂S requirements of MoS₂ catalysts.

2.2.3. Non-catalytic partial oxidation

Partial oxidation is, in principle, the simplest reforming option considered in this work. On the one hand, H₂S removal is not

needed and compression power to recycle the syngas is low since high operating pressure in the POX is possible. On the other hand, a high temperature is necessary (~1400 °C) to convert hydrocarbons with low steam addition (Steam/Carbon in the feed in the range of 0–0.15 [22]) leading to a significant consumption of oxygen to reach the required temperature, and a raw WGSR downstream the POX is necessary to adjust the H₂/CO required for synthesis. Reforming of light hydrocarbons and adjustment of H₂/CO are carried out in different reactors in conditions which thermodynamically favor each reaction (high temperature for reforming and lower temperature for WGS). There is no need to feed water to the raw WGSR as there is enough water in the syngas. In the case of ABNT's catalysts, a disadvantage is the maximum operating pressure in the WGSR (70 bar [23]), which is lower than that in the synthesis reactor (~100 bar), requiring some expansion/decompression in the recycle loop.

2.2.4. Catalytic tar reforming

The tar reformer performs the following functions: reforming of heavy and light hydrocarbons present in the gas from the gasifier, reforming of light hydrocarbons of the recycled gas from the synthesis reactor, and reforming of CO to adjust the H₂/CO (by CO₂ addition) for ethanol synthesis. The steam in the gas from the gasifier is enough so that addition of extra steam is not needed. The main disadvantages of TR are the deactivation of the reforming catalyst by coking and poisoning and the significant energetic inefficiency caused by the need for decompression/recompression in the recycle loop, as the TR operates at atmospheric pressure.

In the present study, it is considered that simultaneous catalytic reforming of tars and hydrocarbons takes place in a reactor resembling a FCC unit, with continuous regeneration of the catalyst using air [1,11,24]. The main challenge of this option is to achieve high conversion of tars and light hydrocarbons while facing up catalyst deactivation by carbon deposition, sulfur and other pollutants from the biomass (chlorine, alkali metals). This concept was chosen in past works aimed at techno-economic assessments of thermochemical ethanol production [1–6,11]. The assumed conversion of tars and light hydrocarbons has been achieved using a nickel-based catalyst regenerated with mixtures of hydrogen/steam but a reduced catalyst lifetime due to poisoning is still unresolved [25,26].

3. Process modeling

This section describes each process area (pre-treatment, gasification, gas cleaning and conditioning, synthesis and product separation), giving details of the modeling of the important pieces of equipment. Table 3 presents unit modeling parameters used in

Table 2
Pros and cons of reforming technologies for thermochemical production of ethanol with MoS₂ catalysts.

Reforming technology	Advantages	Disadvantages
SPARG Process	<ul style="list-style-type: none"> – Low H₂/CO ratio with low steam consumption – Only partial removal of H₂S is necessary 	<ul style="list-style-type: none"> – Low operating pressure involves high recompression power
Autothermal reforming	<ul style="list-style-type: none"> – High operating pressure entails low recompression power – High operating temperature favors reforming reactions 	<ul style="list-style-type: none"> – Necessary extreme removal of H₂S – Oxygen consumption
Partial oxidation	<ul style="list-style-type: none"> – High operating pressure entails low recompression power – High operating temperature favors reforming reactions – H₂S removal is not necessary 	<ul style="list-style-type: none"> – Oxygen consumption
Catalytic tar reforming	<ul style="list-style-type: none"> – Simultaneous reforming of tars and light hydrocarbons 	<ul style="list-style-type: none"> – Near atmospheric operating pressure involves very high recompression power – Regeneration of catalyst

Table 3
Unit modeling used in Aspen Plus.

<i>Pre-treatment and gasification</i>	
Dryer	Modeled as combination of heaters, mixer and Ryield reactor: (1) biomass moisture is reduced from 30% to 12% w/w in a Ryield Reactor at 25 °C; (2) removed water is mixed adiabatically with flue gas (flue gas temperature = 500 °C); (3) wet flue gas transfers heat to dried biomass to heat it up to 70 °C. Flow rate of flue gas is adjusted to achieve an outlet flue gas of 150 °C. Electricity consumption: 75 Weh/ton water evaporated [Vendor]
Mill	Not modeled in Aspen Plus. Electricity consumption: 8 kWe/MWth biomass. Estimated from [40]
Gasifier	Gasification bed: Ryield reactor based on experimental correlations [27], $P = 2$ bar, fluidization steam at 4 atm and 150 °C; Combustor bed: RGibbs reactor at 985 °C and 2 bar, 20% excess air to burn char from the gasification bed. Temperature of gasification bed determined by energy balance (see text). Heat loss in the gasifier is assumed 2% of biomass energy input (HHV basis). See [27,38] for more details on gasifier model
<i>Gas cleaning and conditioning</i>	
Cyclone	Modeled as a valve with a pressure drop of $\Delta P = 0.03$ bar
HRSG	Heat exchanger. Outlet syngas temperature = 400 °C. $\Delta P = 0.2$ bar
Oil scrubber	Component separator (Sep). Split fraction of tars = 99.9%, Syngas outlet vapor fraction = 1; stripping air: 0.59 kg/kg syngas, $T_{\text{air}} = 180$ °C [9]
Water scrubber	Adiabatic flash, water flow rate adjusted to 1 m ³ water/1000 m ³ gas [41], $\Delta P = 0.5$ bar
Selexol for H ₂ S removal	Component separator (Sep). Split fraction of water = 100%. Split fraction of H ₂ S adjusted to meet H ₂ S requirement of corresponding reforming technology (see text). $\Delta P = 0.5$ bar, $T_{\text{inlet}} = 40$ °C. Low pressure steam consumption (120 °C): 282 kWth/kmol H ₂ S removed, Power consumption 29.6 kWe/kmol H ₂ S removed. [35]
Selexol for CO ₂ fore removal	Component separator (Sep). Split fraction of water = 100%. Split fraction of CO ₂ adjusted to obtained 5% mole CO ₂ at inlet reactor. Split fraction of H ₂ S adjusted to meet H ₂ S requirement of ethanol reactor (50 ppmv). Split fraction of CO and H ₂ = 1%. $\Delta P = 0.5$ bar, $T_{\text{inlet}} = 40$ °C. Electrical consumption [36] = 205 kJ/kg removed CO ₂
ZnO bed	Component separator (Sep). Adiabatic, $\Delta P = 0.25$ atm, Split fraction of H ₂ S = 99.9%. $T_{\text{inlet}} = 375$ °C
Hydrogenation reactor	Stoichiometric reactor (RStoic). Adiabatic. $T_{\text{inlet}} = 375$ °C, $\Delta P = 0.25$ bar, Reactions: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$, $C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$. Conversion = 100%
Raw WGS	Equilibrium reactor (REquil), Isothermal $T = 400$ °C, $\Delta P = 0.5$ bar, Reaction: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
LO-CAT	Stoichiometric reactor (RStoic), Isothermal $T = 45$ °C, Reaction = $H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow S + H_2O$. Conversion = 100%
SMR	Reformer tubes: Chemical equilibrium (RGibbs) $P = 17$ bar, Outlet temperature = 900 °C. Chemical equilibrium temperature approach = -25 °C. Ratio S/C = 1.2 (C in hydrocarbons). CO ₂ added to achieve H ₂ /CO ratio = 1 at inlet of synthesis reactor Combustor: chemical equilibrium (RGibbs) $P = 1$ atm, $T = 1100$ °C. 15% excess air Combustor satisfies heat demand of reformer tubes by burning a fraction of the feed
ATR	Chemical equilibrium (RGibbs) Adiabatic. $\Delta P = 0.5$ bar. Inlet pressure = 95 bar. Ratio S/C = 1.3 (C in hydrocarbons). CO ₂ added to achieve H ₂ /CO ratio = 1 at inlet of synthesis reactor. Oxygen added to achieve outlet temperature = 1000 °C
POX	Chemical equilibrium (RGibbs) Adiabatic. $\Delta P = 0.5$ bar. Inlet pressure = 70 bar. Oxygen added to achieve outlet temperature = 1400 °C
Tar reformer	Reforming bed: stoichiometric reactor (RStoic) $P = 2$ bar, $T = 870$ °C, Conversion of hydrocarbons by steam reforming to CO and H ₂ [1]: CH ₄ = 80%, C ₂ H ₆ = 99%, C ₂ H ₄ = 90%, Tars = 99.9%, NH ₃ conversion to N ₂ and H ₂ = 90%, WGS reaction in equilibrium; CO ₂ added to adjust H ₂ /CO ratio at inlet of synthesis reactor Combustor: chemical equilibrium (RGibbs) $P = 1.97$, $T = 971$ °C, 30% excess air Combustor satisfies heat demand of reforming bed by burning a fraction of the feed
ASU	Not modeled in Aspen Plus. Electricity consumption: 0.3 kWh/kg O ₂ at ambient conditions [41]
<i>Ethanol synthesis</i>	
Reactor	Yield reactor (Ryield). Isothermal. Temperature set as shown in Table 1, $\Delta P = 0.5$ bar. Component yields calculation based on catalyst performance shown in Table 1 (see text)
<i>Separation section</i>	
Gas-liquid separator	Flash (Flash2). Adiabatic, $T_{\text{inlet}} = 20$ °C, $\Delta P = 0.5$ bar
Stabilizer	Rigorous distillation model (Radfrac). Key component recoveries: Methanol overheads = 99%. Ethanol bottoms = 99%. Partial condenser. $P = 2$ bar
Dehydrator	Component separator (Sep). Split fraction of water = 99.9% $T_{\text{inlet}} = 150$ °C
Distillation train	Shortcut models (DSTWU). Key recoveries = 99%, Design reflux = 1.1 Minimum reflux
<i>Power production</i>	
Steam turbines	Isentropic model. $\eta_{\text{isentropic}} = 90\%$, $\eta_{\text{mechanical}} = 95\%$
Gas turbine	Compressor: Isentropic model. $\eta_{\text{isentropic}} = 78\%$ [42], $\eta_{\text{mechanical}} = 99\%$. Pressure ratio = 17 Expander: Isentropic model. $\eta_{\text{isentropic}} = 90\%$ [42], $\eta_{\text{mechanical}} = 99\%$. Combustion chamber: chemical equilibrium (RGibbs). Air added to achieve 550 °C at expander outlet ($T_{\text{inlet}} \text{ expander} \sim 1200$ °C)
<i>Auxiliary equipment</i>	
Compressors	Isentropic model. $\eta_{\text{isentropic}} = 78\%$, $\eta_{\text{mechanical}} = 99\%$
Pumps	Isentropic model. Global efficiency: $\eta = 80\%$
Expander	Isentropic model. $\eta_{\text{isentropic}} = 90\%$, $\eta_{\text{mechanical}} = 95\%$

Aspen Plus categorized by process area. For the sake of comparison with our previous work on EFG based processes [7], a plant size of 2140 dry tonne/day of poplar chip (500 MW_{HHV}) is selected. The ultimate analysis of the biomass feedstock is shown in Table 4.

3.1. Pre-treatment

Biomass is dried in a rotary drum from 30% to 12% wt moisture by using the flue gas from the combustor chamber of the gasifier.

The dried biomass is then grinded in a hammer mill to a particle size lower than 4 cm.

3.2. Gasification

Four iCFB gasifiers were considered, each one of a processing capacity of 125 MW_{HHV}. A model of the iCFBG was used [27] based on experimental data from the 9 tonne/day test facility of Battelle Columbus Laboratory (BCL) [28]. The measured data were implemented in the model as correlations in the form of quadratic functions of temperature to predict the dry base mole fraction of CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ and the yield of tar (assumed to be naphthalene C₁₀H₈) and char per mass of dry biomass in the gasification bed. The predictions of the experimental correlations are corrected to fulfill the atom balances [27]. Table 5 shows the calculated performance of the gasifier. The ash, char and sand are separated from the producer gas with cyclones and sent to the combustor bed, which operates at 985 °C. Air is supplied to the combustor chamber to burn the char, heating up the sand, which is recycled to the gasification chamber to maintain its temperature. No external supporting fuel is supplied except for the tars removed by the solvent scrubbing step, which are recycled to the combustion bed.

3.3. Gas clean-up

The syngas from the gasifier is sent to a high efficiency cyclone to remove entrained fine particles in the syngas. In the cases where a tar reformer is not used, the syngas is cooled down in a heat recovery steam generator (HRSG) to 400 °C to prevent the condensation of tars [8]. The syngas is scrubbed with organic solvent, removing the tars from the syngas. Then tars are separated from the solvent by stripping with a stream of air [8,9], which is then sent to the combustion chamber of the iCFBG. The scrubbing system is modeled as a simple component separator where the efficiency to capture the tar is set [10] (see Table 3). After this step, the syngas is scrubbed with water to remove ammonia, chlorhydric acid, alkalis and remaining tars, and then compressed to the pressure of the reformer, which varies according to the reforming technology chosen.

When tar reforming is selected, one tar reformer is used per gasifier. The syngas from the gasifier is mixed with a recycle stream from the synthesis reactor before entering the tar reformers. A fraction of the raw syngas from the gasifier is driven to the combustion chamber of the TR where it is burnt with preheated air to regenerate the catalyst and heat up the sand, which are recycled to the reforming chamber. Preheated CO₂ from the Selexol system is also fed to the reforming chamber to adjust H₂/CO ratio. The reforming chamber is modeled as a stoichiometric reactor where the conversions for light hydrocarbons and tars are taken from [1] (see Table 3) and the WGSR is assumed in equilibrium. The combustor chamber is modeled as an equilibrium reactor. The syn-

Table 4
Properties of the biomass feedstock (poplar).

Component	Dry basis (wt.%)
Carbon	50.90
Hydrogen	6.05
Oxygen	41.92
Nitrogen	0.17
Sulfur	0.04
Ash	0.92
Moisture	30 wt.%
HHV (d.b)	20.18 MJ/kg

Table 5
Gasifier performance.

Component	With tar recirculation Mole (%)	Without tar recirculation Mole (%)
<i>Exit gas composition</i>		
H ₂	14.5	13.5
CO	23.6	23.1
CO ₂	6.9	6.9
H ₂ O	43.4	45.0
CH ₄	8.4	8.3
C ₂ H ₂	0.2	0.2
C ₂ H ₄	2.3	2.4
C ₂ H ₆	0.1	0.1
Tar (C ₁₀ H ₈)	0.15	0.16
NH ₃	0.2	0.2
H ₂ S	184 ppmv	189 ppmv
<i>Operating parameters</i>		
Gasification bed temperature	901 °C	884 °C
Gasification bed pressure	1.5 bar	1.5 bar
Combustor temperature	985 °C	985 °C
kg steam/kg dry biomass	0.4	0.4
H ₂ /CO molar ratio	0.62	0.59
Cold gas efficiency ^a	77%	73%
Heat loss in gasifier ^b	2%	2%

^a HHV basis. Tars are accounted for.

^b Based on heat content of biomass (MW_{HHV}).

gas from the TR is sent to a high efficiency cyclone to remove entrained fine particles and then cooled down to 400 °C in the superheater of a steam cycle. Then a candle filter is used to remove any trace of fly ash together with alkalis to prevent erosion and corrosion of the steam generator downstream. At 400 °C most of the alkali compounds are deposited on the fly ash captured in the candle filter, preventing condensation of solid alkali metals [29] as the syngas is further cooled down to 100 °C to produce steam and preheat boiler feed water. Then, the syngas is scrubbed with water and compressed to the synthesis pressure.

3.4. Gas conditioning

As explained in Section 2.1, various plant configurations result from the reforming technology chosen. When SMR (SPARG process) is selected, the H₂S in the syngas is reduced to 30 ppmv in the Selexol process and the hydrogenation of olefins is conducted downstream in a hydrogenation reactor. A fraction of the syngas to be reformed is diverted to the burners of the reformer to provide the necessary heat. For autothermal reforming (ATR), the syngas is desulfurized in two steps: down to 10 ppmv in a Selexol process and to levels of ppbv in a ZnO bed. In the case of partial oxidation (POX), no previous desulfurization is needed but a raw WGSR has to be located downstream to adjust the H₂/CO ratio. After conditioning, the syngas is compressed to the ethanol synthesis pressure.

In the cases of ATR and SMR (SPARG), a fraction of the H₂S-rich acid gas from the Selexol plant is compressed and driven to the ethanol reactor to adjust the H₂S concentration to 50 ppmv. The rest of the acid gas is sent to a liquid-phase oxidation catalytic process (LO-CAT) where H₂S is captured and converted into elemental sulfur. A LO-CAT process was selected because it is suitable for a low sulfur production scale (<20 tonne/day) [30,31].

3.5. Synthesis loop

The synthesis loop comprises three stages, irrespective of the type of reforming technology chosen: Selexol plant, synthesis

reactor and gas–liquid separator. The Selexol plant removes CO₂ to meet 5% mole CO₂ at the reactor inlet. In the case where the syngas has not been desulfurized before the synthesis loop (reforming options POX and TR), the H₂S is also removed from the syngas to meet 50 ppmv H₂S at the reactor inlet. The resulting H₂S-rich stream is sent to a LO-CAT process. In the case of TR, the resulting CO₂-rich stream is recycled to the TR to adjust the H₂/CO ratio.

For all reforming systems the Selexol plant is configured to selectively remove CO₂ and H₂S, obtaining CO₂-rich and H₂S-rich streams separately to be recycled to the process as commented above. Two trains of absorbers are used to selectively remove each compound (CO₂ and H₂S). The solvent from the H₂S absorbers is regenerated by thermal stripping while that from CO₂ absorbers by flashing [32]. H₂S is always removed first from the syngas due to its higher solubility. For TR and POX cases the treated syngas from the H₂S absorbers is sent to the CO₂ absorbers whereas in SMR and ATR cases the syngas treated in H₂S and CO₂ absorbers are from different locations of the thermochemical process. The solvent used in the H₂S absorbers can be regenerated solvent, laden-CO₂ solvent from the CO₂ absorbers or a mixture of both depending on the configuration of the Selexol plant selected [33,34]. The Selexol plant was simulated using a simplified model where the H₂S and/or CO₂ splits fractions were specified to meet the mentioned targets at the reactor inlet (see Table 3); the utilities consumption were taken from literature [35,36]. A rigorous simulation of a Selexol plant [7] revealed that 1% of the inlet CO and H₂ are lost during solvent regeneration. Therefore, in the simplified model applied in the present work, these splits fractions for CO and H₂ were set as inputs.

The syngas from the Selexol plant is preheated to the temperature of the synthesis reactor, where it is converted into alcohols. A catalytic reactor has not been developed for mixed alcohol synthesis but it is expected to be available in the near future by adapting commercial methanol synthesis reactors. The synthesis reactor was modeled as an isothermal nonstoichiometric reactor where the product yield distribution of the catalyst was set (Table 1). Water produced in the reactor is calculated by closing the atomic balance of oxygen. The effluent of the reactor is cooled to separate condensable products from unreacted syngas and light products in a knock-out vessel. The condensable products are sent to the separation train. The amount of unconverted syngas sent to the reforming reactor is adjusted to limit the content of light hydrocarbons to 8% v/v at the inlet of the ethanol reactor, which is assumed as the upper limit below which the conversion in the synthesis reactor is not decreased.

3.6. Separation train

The stream of condensates from the gas–liquid separator is depressurized and sent to a separation train to recover alcohols. The condensates are fed to a stabilizer where dissolved gases and methanol are recovered as vapor and liquid distillate, respectively (partial condenser), while the rest of the alcohols and water are recovered in the bottoms. The resulting alcohol–water stream is vaporized, reheated to 150 °C and fed to dehydrators (molecular sieves) where the water is completely removed. The alcohols are then distilled in a direct sequence. The simulation of the distillation columns was carried out using rigorous distillation models. The molecular sieves were simulated with a component separator model where the split fraction for water was set. The separation train is designed so that recovered ethanol meets fuel grade ethanol standards [37].

3.7. Additional aspects on modeling

The selection of the thermodynamic methods was justified in the first part of our study [7]. Three thermodynamic methods were used: the NRTL method for the distillation train, the RKS-BM equation of state for the gasification, clean-up, conditioning sections and the synthesis loop and the NRTL method with the Redlich-Kwong equation of state for modeling the high pressure gas–liquid separator.

The heat integration is carried out with the aim of maximizing steam production [7]. The power demand of the plant is completely satisfied by purging syngas to a combined cycle if necessary.

Detailed discussion of assumptions for economic evaluation was presented in the first part of the study [7]. For each plant configuration, a minimum ethanol selling price (MESP) is determined to recover the initial investment plus a 10% rate of return considering 100% equity financing. The economic parameters for the discounted cash flow analysis are shown in Table 6 and the calculation of fixed capital cost and operating costs are included in Appendix A.

4. Results and discussion

In the first part of this section, the iCFBG-based processes and the most economic EFG-based process assessed in [7] are compared for the current state of technology. The discussion is presented in terms of energy efficiency and process economics. Thereafter, a comparative analysis between thermochemical and biochemical ethanol production is included. Finally, an outlook on the expected performance of the thermochemical route in a long-term scenario is given.

4.1. Energy efficiency

Fig. 2 shows the energy efficiency to products (energy in product(s)/energy of biomass feedstock on a high heating value basis) for the different cases. All iCFBG processes achieve higher energy efficiency than the best EFG case analyzed in [7]. The reason is that the flash pyrolysis pre-treatment selected in [7] to feed biomass at high pressure into EFG dramatically lowers the energy efficiency. Among iCFBG-based processes analyzed with different reforming options, the highest energy efficiency to ethanol and total alcohols corresponds to POX. This is a remarkable result if one considers that TR has been the reforming option chosen in almost all techno-economic assessments on thermochemical ethanol [1–6,11].

The reforming influences the power demand of the plant, having a considerable impact on energy efficiency because the plant is designed to be energy self-sufficient. Fig. 3 shows that for iCFBG processes, syngas compression accounts for most of the power

Table 6
Economic assumptions for discounted cash flow analysis. Working capital and cost of land are recovered at the end of plant life. TIC = Total installed cost.

Parameter	Value
Rate of return	10%
Debt/equity	0/100%
Plant life	20 years
Depreciation (linear)	10 years
Salvage value	0 M\$
Construction period	1 year
Income tax	30%
Working capital	1-month operating costs
Land	6% TIC

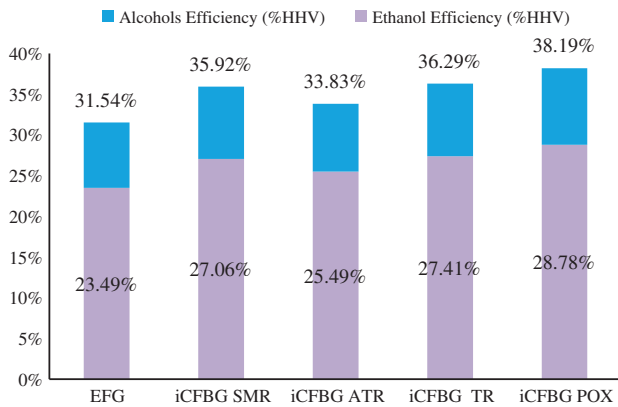


Fig. 2. Energy efficiency to ethanol and total alcohols of the cases studied (% HHV of biomass feedstock). Ethanol annual yields (ML/yr): EFG 144.7; iCFBG (i) SMR 167, (ii) ATR 157.0, (iii) TR 168.6, and (iv) POX 177.3.

plant demand, which decreases with reforming pressure. This indicates that the benefit of reducing compression power in high-pressure reforming (ATR and POX) outweighs the energy penalty for oxygen consumption. The TR system, which operates at the lowest pressure of all reforming systems, demands the largest syngas compression power even though the amount of recycled syngas is considerable much lower than for other iCFBG cases (56% and 39% of the recycled syngas for ATR and SMR cases, respectively, in terms of mole flow rate). This indicates that for the TR system the penalty for recompressing the recycled syngas at low pressure is not compensated by the lower amount of recycled syngas. In the case of EFG, the power to compress the syngas is negligible as the gasifier operates at high pressure and most of the power is consumed in the production and compression of oxygen.

The difference in energy efficiency found in the various iCFBG cases is explained in terms of relative demand of thermal energy in the reformer and the combined cycle. Comparison of the different cases on the basis of these factors is presented next: (i) In the iCFBG POX a large amount of syngas is burnt in the reformer, but the steam generated within the process is enough to satisfy the power demand in the steam cycle (Fig. 4). Thus, the lowest amount of syngas is transformed to thermal energy, resulting in the highest efficiency of all cases. (ii) When an ATR is used, less syngas is burnt in the reformer but high pressure steam (~100 bar) is needed for

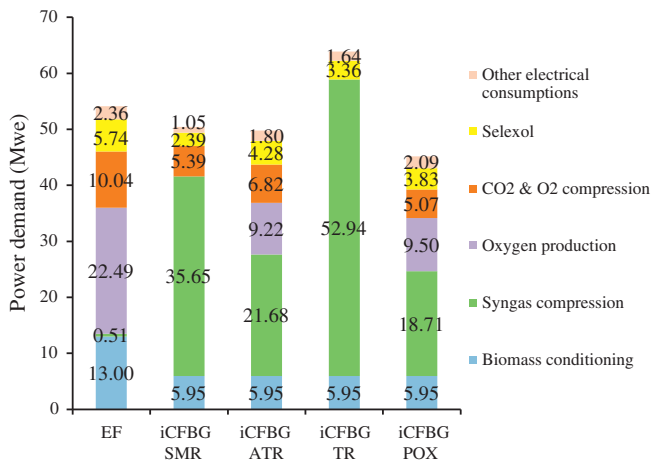


Fig. 3. Power demands of the process for each case (MWe). Power demand of the pyrolysis plant is not included. Notes: (1) in the cases of POX and ATR there is not CO₂ compression; (2) other electrical consumptions include pumps, compressors and refrigeration cycle.

reforming making it necessary to burn a large amount of syngas in the gas turbine to satisfy the power demand. This leads to the case with the lowest energy efficiency. (iii) The TR is the case where least syngas is burnt in the reformer and steam addition to the reformer is not necessary. However, due to the large power demand a significant amount of syngas has to be sent to the combined cycle (Fig. 4). The combination of the above characteristics makes TR the case with the second highest energy efficiency. It can be concluded that the performance of the process is significantly conditioned by the choice of reforming due to the enforcement of energy self-sufficiency of the plant.

4.2. Process economics

The breakdown of the minimum ethanol selling price (MESP) for the various processes is shown in Fig. 5. It is concluded that iCFBG processes are more cost competitive than those based on EFG, in agreement with previous research [1–3]. The efficiency of the EFG process, however, depends on the pre-treatment necessary to feed the biomass at high pressure. A flash-pyrolysis has been considered [7] but other options such as torrefaction could change the MESP significantly. The availability of systems allowing biomass feeding at high-pressure would reduce the costs significantly [7].

The MESP in iCFBG ranges between 0.75 and 0.96 \$/L. The lowest MESP (0.75 \$/L) corresponds to POX, followed by SMR (0.80 \$/L) and TR and (0.84 \$/L). In all iCFBG cases the relative contribution of

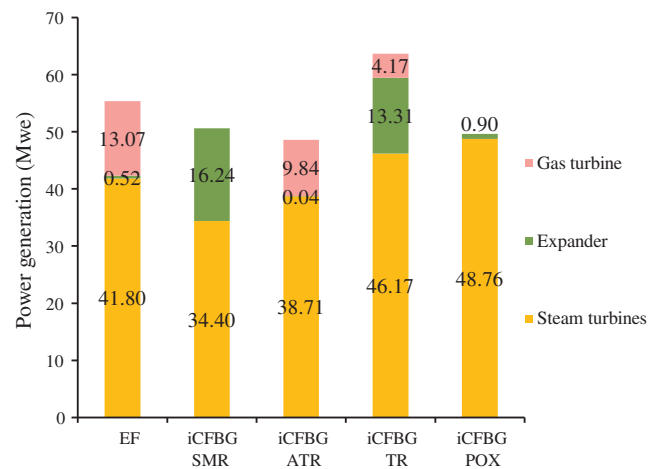


Fig. 4. Distribution of power generation for the different technologies studied.

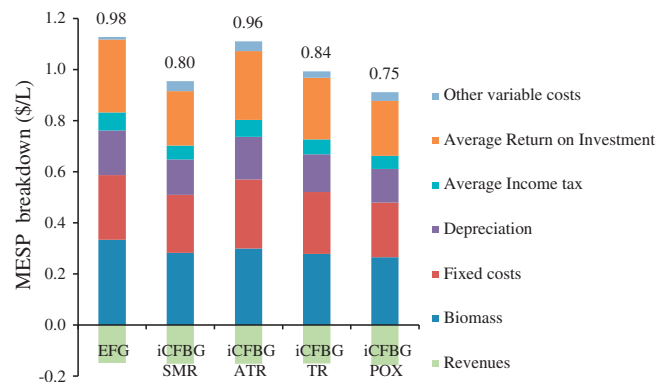


Fig. 5. Minimum ethanol selling price (\$/L) for the different technologies studied. Figures over bars indicate net MESP, taking into account revenues from co-products. Other variable costs include all variable costs but biomass cost.

the operating and capital costs on MESP is similar. The highest operating costs are biomass costs and fixed operating costs (see Fig. 6). The price of biomass was assumed 66 \$/dry tonne [7]. The fixed operating costs are calculated proportionally to capital costs as explained in Appendix A. The fixed capital cost for the EFG process is 495 M\$ while that for the iCFBG processes ranges from 463 to 522 M\$ (Table 7). The largest differences in fixed capital costs between EFG and iCFBG are biomass pretreatment, oxygen production (ASU), syngas compression and reforming (Table 7). EFG entails higher fixed capital costs of biomass pretreatment and ASU but lower costs in reforming and syngas compression than iCFBG, operated at atmospheric pressure. Comparison of the gasification island cost for EFG and iCFBG cases indicates that for a 500 MWth biomass processing capacity the cost of one compact high-pressure EFG is estimated to be similar to that of four atmospheric iCFBG gasifiers. The fixed capital cost of EFG process is within those of iCFBG processes but the much lower energy efficiency of EFG process results in higher MESP than iCFBG processes.

A sensitivity analysis was carried out to assess the effect of uncertainty in fixed capital costs ($\pm 30\%$) on the MESP (Fig. 7). The results show that EFG cannot compete with iCFBG except in the case of ATR. Nevertheless, there is a significant overlapping between the MESP of the SMR, TR and POX iCFBG cases, meaning that there is some uncertainty when establishing the most economic option. Therefore, the selection of reforming technology should be based on technological rather than economic criteria. Tubular SMR and POX units are widely used in industry with natural gas

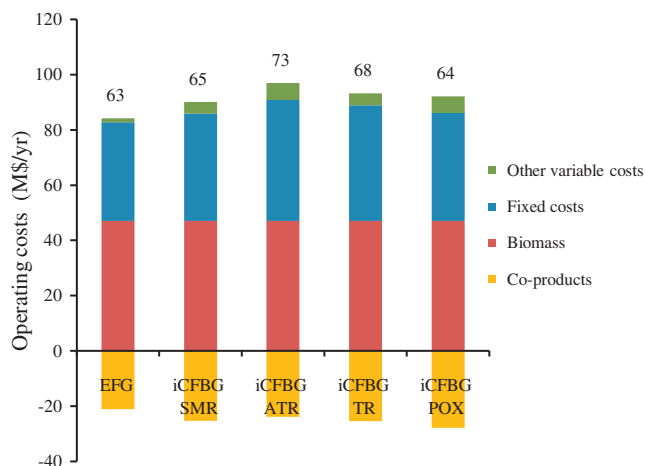


Fig. 6. Break-down of operating costs (M\$) of the different technologies studied. The figures above the bars indicate the net operating costs taking into account revenues from co-products. Other variable costs include all variable costs but biomass.

Table 7

Break-down of fixed capital costs (millions of 2010-year dollars) for each case. Cost of the land is not included.

	EFG	iCFBG			
		SMR	ATR	TR	POX
Biomass conditioning	75.2	34.7	34.7	34.7	34.7
Gasifier	98.5	115.3	115.3	115.3	115.3
ASU and oxygen compression	79.1	0	44.9	0	45.6
Gas cleaning and conditioning	87.4	55.3	71.3	45.2	86.6
Compression set	3.1	39.7	33.1	63.4	31.5
Ethanol synthesis	9.4	10.6	10.2	11.2	12.9
Alcohol separation	14.1	13.0	10.3	10.2	13.7
Reforming	14.7	107.1	87.1	115.3	59.6
Power cycle	90.5	52.4	78.6	77.9	34.9
Heat exchanger network	23.3	34.9	36.3	26.4	32.0
Total (M\$)	495.3	463.0	521.8	499.6	466.8

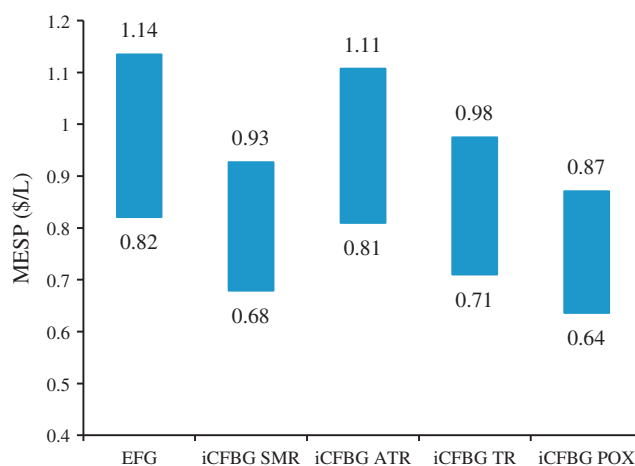


Fig. 7. Sensitivity of minimum ethanol selling price to $\pm 30\%$ uncertainty in fixed capital costs.

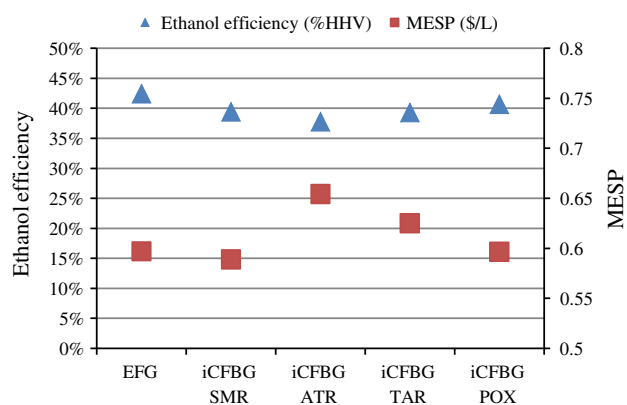


Fig. 8. Minimum ethanol selling price (\$/L) and energy efficiency to ethanol (% HHV basis of biomass input) in future scenario.

but there is no experience with a synthesis gas with a small fraction of light hydrocarbons. Most probably, SMR would need shorter tube lengths to achieve the conversion required here. Complications are not expected for POX but material performance at high temperatures is an important factor to be considered since H_2S is present in the syngas. As a general outlook, adaptation of existing technologies (SMR and POX) seems to be feasible. On the other hand, TR has yet to be demonstrated, the regeneration of the catalyst being the key concern. As result of the above, it is believed that POX is the most coherent choice today.

A future scenario has also been assessed where it is assumed: (i) an improvement in the MoS_2 catalyst (Table 1); (ii) development of biomass piston feeders for EFG, which would eliminate the need of thermal pre-treatment [7]; (iii) Availability of 250 MWth iCFB gasifiers. The energy efficiency to ethanol and MESP of this scenario for the various processes are shown in Fig. 8. Unlike the present scenario, the MESP range is much smaller now indicating that selection of reforming technology is not so critical. Once more SMR and POX are the iCFBG cases with lowest MESP but EFG case would be also as cost-competitive as them if biomass piston feeders were available in the future. The iCFBG ATR case is the most costly and energy inefficient option again.

4.3. Comparison with similar works

Recently a techno-economic study has been published considering iCFBG with TR [11], updating the results of previous work

Table 8

Comparison between operating conditions and performances of the catalysts used in [11] and this work.

	Abengoa Bioenergy	Short term NREL
Conversion	35.3	29
EtOH yield	12.49	12.3
T (°C)	300	305
P (bar)	90	206
GHSV (h ⁻¹)	971	5000
H ₂ /CO	1	1.5
Methanol recycle	No	Yes
<i>Selectivity</i>		
CO ₂	35.20	31.01
HC's	17.69	12.88
Alcohols	47.11	55.05
CH ₃ OH	7.52	6.97
C ₂ H ₅ OH	35.38	42.86
C ₃ H ₇ OH	4.21	5.22

on thermochemical ethanol production [1]. Comparison with our work is reasonable as most process design (plant scale, biomass type, energy self-sufficiency, tar reforming performance) and economic assumptions are similar. The main difference is the use of a kinetic model based on a MoS₂ catalyst from the Dow Chemical Company. The kinetic model was tuned to increase the specific productivity by 20% in order to match the short-term target catalyst performance. Table 8 compares the operating conditions and performance of the catalysts used in [11] and in this work. The energy efficiency to alcohols, fixed capital investment, net operating cost and MESP reported in [11] were: 46.5% (HHV basis), 516 M\$, 99 M\$/yr and 0.57 \$/L (adjusted to 2010-year dollars). Despite the slightly larger investment and operating costs, the MESP in [11] is lower than that of the iCFBG TR calculated in the present work, mainly due to the much greater ethanol production achieved in [11]. Our results suggest that if POX or SMR had been selected rather than tar reforming in [11] a lower MESP could have been achieved.

4.4. Comparison with biochemical ethanol production processes from agricultural residue

Comparison between thermochemical and biochemical processes for lignocellulosic ethanol production in the current state of technology is shown in Table 8. Data for the biochemical process was taken from [39] who concluded that the most cost-competitive biochemical process from corn stover with the current state of technology corresponded to that based on dilute sulfuric acid pretreatment, separate enzymatic hydrolysis and co-fermentation

Table 9

Comparison of state of technology production of ethanol via biochemical processing [39] with most competitive thermochemical process assessed in our study [7] (2010 year-dollars). DAP = Dilute acid pretreatment; EH = enzymatic hydrolysis; CF = co-fermentation; EF = entrained flow gasification.

	Biochemical DAP + EH + CF	Thermochemical EF + MoS ₂ + ATR	Thermochemical CFB + MoS ₂ + POX
Feedstock price (\$/dry tonne)	87	87	87
Plant size ^a (dry tonne/day)	2000	2140	2140
Ethanol production ^b (ML/yr)	202	145	177
Export of electricity ^c (MW)	25.8	0	3.4
Total capital investment ^d (M\$)	395	533	503
Extra revenues ^e (M\$/yr)	12.3	21.1	27.9
Net operating costs ^f (M\$/yr)	124.5	78.2	78.1
MESP (\$/L)	0.95	1.09	0.84

^a Biomass feedstock for biochemical and thermochemical processing is corn stover (25% moisture) and poplar chips (30% moisture), respectively.

^b 8406 operating hours per year instead of 8000 have been chosen for thermochemical processes for the sake of comparison with biochemical process.

^c Sold to grid, 5.7 cent/kWh credits for electricity.

^d Including working capital.

^e Revenues from co-products or electricity.

^f Fixed and variable operating costs less revenues from co-products or electricity.

Table A1

Cost factors for estimating direct and indirect costs as a percentage of purchased equipment cost (PEC) and total installed cost (TIC).

	PEC (%)
Direct cost	
Purchased equipment installation	39
Instrumentation and control	26
Piping	31
Electrical systems	10
Building (including services)	29
Yard improvements	12
Total direct costs	147%
Indirect costs	TIC (%)
Engineering and supervision	13.0
Construction expenses	13.8
Legal expenses	1.6
Contractor's fee	7.6
Contingency	15.0
Total indirect costs	51.0

of glucose and xylose. As the biomass market is not developed yet, the same feedstock price was assumed for wood and corn stover in the analysis.

According to Table 9, the biochemical process from corn stover shows 14–39% higher ethanol production and a 21–26% lower investment cost than thermochemical processes from wood. This is due to the low selectivity to ethanol of the MoS₂ catalyst and the more complex processes and severe conditions in the thermochemical route. However, the biochemical process involves 59% higher net operating costs than thermochemical processes due to the high price of enzymes for hydrolysis. The lowest MESP is achieved by a thermochemical process based on an iCFB gasifier and POX technology (0.84 \$/L vs. 0.95 \$/L of biochemical route). Given the uncertainty in capital and operating costs, this result suggests that under the assumption of same feedstock price thermochemical processing of woody biomass is a promising pathway for ethanol production and may be as cost-competitive as the biochemical route from agricultural residue.

4.5. Future work

The results presented are strongly conditioned by the choice of energy self-sufficiency as a design criterion. Future work will focus on maximizing ethanol production by importing electricity to satisfy the power demand of the plant, constrained to fulfillment of GHG emission standards so that the ethanol produced can be certified as biofuel. In addition, a kinetic model will be used to simulate the performance of MoS₂ based on recent measurements in the laboratory. Determination of the optimum operating conditions of

Table A2Data for capital cost calculations of the most important equipment. Scaling equation: $\text{Cost}/\text{Cost}_{\text{base}} = (\text{Scale}/\text{Scale}_{\text{base}})^n$.

Unit	Base purchase cost (M\$)	Reference year	Scale factor ^d (n)	Units	Base scale	Installation factor	Reference
Air separation unit	254.55	2007	0.70	tonne oxygen produced/day	533.3	1	[43]
Oxygen compressor	7.82 ^a	2009	0.70	MWe (electrical consumption)	38.23	1.32	Quote
Selexol plant for CO ₂ removal	20.76	1993	0.70	kmol CO ₂ removed/h	1868	1	[36]
Selexol plant for H ₂ S removal ^b	5.92	1995	0.70	kmol H ₂ S removed/h	28.34	1	[35]
Autothermal reformer/POX	31.02	2009	0.67	m_{STP}^3 output/s	119.6	2.30	[44]
Gas turbine + HRSG	14.93	2000	0.70	MWe (net power production)	26.30	2.47 ^c	[41]

^a The cost of a conventional compressor from a vendor quote is increased by 40% due to special design for oxygen compressors [35].^b The original cost of Selexol plant for H₂S removal is increased by 50% for POX, ATR and TR cases due to higher operating pressure than that in Ref. [35] (30 bar).^c Estimated as Table A1.^d Scale factor is assumed 0.7 if unknown.**Table A3**

Data for calculating operating costs. 8000 operating hours per year is assumed.

Fixed operating costs	TIC (%)
Labor	1.56
Maintenance	1.50
General expenses	3.07
Management and operation services	0.44
Cost of goods sold-marketing, logistics and others	1.32
Insurance	0.50
Total	8.39
Variable operating costs	
Biomass (\$/dry tonne)	66
ATR catalyst (\$/kg) ^a	10.30
SMR catalyst (\$/kg) ^b	25.00
Tar reformer catalyst (\$/kg) ^a	10.30
MoS ₂ catalyst (\$/kg catalyst) ^c	11.57
Lo-Cat chemical (\$/kg sulfur produced)	0.15
Waste water (\$/m ³)	0.6
Boiler chemicals (\$/ton)	0.12
Water demineralization (\$/ton)	0.34
Ash disposal cost (\$/ton)	29.02

^a GSHV (standard conditions) = 1780 h⁻¹, 25% catalyst replacement per year, catalyst density = 910 kg/m³.^b GSHV (standard conditions) = 5000 h⁻¹, 15% catalyst replacement per year, catalyst density = 1200 kg/m³.^c 20% Catalyst replacement per year, catalyst density = 625 kg/m³.

the synthesis and reforming reactors will be carried out in order to encounter the minimum production cost of ethanol.

5. Conclusions

The production of ethanol from biomass via indirect circulating fluidized bed gasification (iCFBG) and catalytic synthesis has been assessed. The focus was on scenarios considering the current state of technology, but a future scenario was also examined to provide a preliminary assessment of the expected improvement of the synthesis catalyst. A plant of 2140 dry tonnes of wood chip per day (500 MWth) was considered with the criterion of being energy self-sufficient. In the current scenarios, several process configurations are proposed depending on the choice of reforming technology (steam reforming, autothermal reforming, partial oxidation, catalytic tar reforming). A patented MoS₂ catalyst is selected as a representative state-of-the-art mixed alcohol catalyst. For the current state of technology the MESP (minimum selling price of ethanol, including 10% return) of iCFBG is in the range of 0.75–0.96 \$/L, lower than that of EFG (0.98 \$/L). Lowest ethanol production cost is achieved by a iCFBG process with partial oxidation as reforming technology. EFG could compete with iCFBG for thermochemical

ethanol production if flash pyrolysis (thermal pretreatment of biomass necessary for feeding at high pressure) were avoided. Specifically, the MESP could be lowered to 0.74 \$/L if a piston-feeder were developed [7]. As the MoS₂ catalyst performance improves, the choice of the reforming technology becomes less important for iCFBG processes. Comparison between thermochemical and biochemical processes for lignocellulosic ethanol production in the current state of technology indicates that MESP of a thermochemical process from wood using iCFBG with partial oxidation as reforming technology could be lower than that of the conventional biochemical route from agricultural residue under the assumption of same feedstock price (a MESP reduction of 12% is estimated here). The results presented are markedly conditioned by the choice of energy self-sufficiency as a design criterion so further work is necessary to assess the impact of this decision.

Acknowledgments

The data provided by ABNT and the technical support by Jose Caraballo Bello, Jose Antonio Garcia Redondo, Juan Luis Sanz Yagüe and Yolanda Peña Gómez from ABNT is gratefully acknowledged.

Appendix A. Calculation of fixed capital cost and operating costs

The methodology used for the calculation of the fixed capital cost and operating costs is identical to that used in the first part of the study [7] and a brief summary is presented here.

The fixed capital cost comprises direct and indirect costs. The direct costs are calculated by multiplying the purchase cost of the equipment (PEC) by an installation factor. The purchase costs are calculated by scaling either from purchase cost correlations or quotes from vendors and correcting the effect of inflation by using the CEPCI cost index. The installed equipment costs are calculated by applying individual installation cost factors to the scaled purchased costs. If the installation factor is unknown it is assumed 2.47 [1] according to Table A1. The total installed cost (TIC) is calculated by adding up the cost of the individual equipment. The indirect costs are estimated as a percentage of TIC [45], as shown in Table A1. Table A2 shows non-confidential cost data of the equipment that account for most of the capital investment. Cost data of the gasifier, steam methane reformer and oil scrubbing are confidential and therefore are not disclosed. Due to lack of information the cost of the tar reformer is assumed that of the gasifier as both pieces of equipment have similar configurations. For cost calculations four iCFB gasifiers were considered, each one of a processing capacity of 125 MW_{HHV}, as this was the maximum gasifier capacity offered by a vendor. In the cases of POX, ATR

and SMR the four gasifiers share the same pieces of equipment in the gas clean-up area. In the TR case, each gasifier has associated a tar reformer, all sharing the same gas clean-up train after the tar reformer. It should be noted that for a fair comparison the economic calculations of the first part of the study have been updated as new cost correlations for Selexol plant and factors for indirect costs have been used in this second part.

Finally, the operating costs are calculated according to Table A3. Fixed operating costs are calculated as a percentage of the TIC while variable operating costs are calculated based on cost of the consumables shown.

A.1. Role of the funding source

This work has been fully funded by Abengoa Bioenergy New Technologies (ABNT) and carried out in the framework of the CEN-IT project “BIOSOS”, in which the Spanish Ministry of Science and Innovation grants 50% of the project budget. The role of ABNT in the making of the paper is limited to providing technical information for the assessment.

References

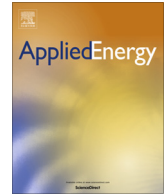
- [1] Phillips S, Aden A, Jechura J, Dayton D, Eggeman T. Thermochemical ethanol via indirect gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2007 April. Report No.: NREL/TP-510-41168, Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the Department of Energy.
- [2] Dutta A, Phillips S. Thermochemical ethanol via direct gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2009 July. Report No.: NREL/TP-510-45913, Contract No.: DE-AC36-08-GO28308. Sponsored by the Department of Energy.
- [3] Dutta A, Bain RL, Biddy MJ. Techno-economics of the production of mixed alcohols from lignocellulosic biomass via high-temperature gasification. *Environ Prog Sustain Energy* 2010;29(2):163–74.
- [4] Martin M, Grossman IE. Energy optimization of bioethanol production via gasification of switchgrass. *AIChE* 2011;57:3408–28.
- [5] Zhu Y, Gerber MA, Jones SB, Stevens DJ. Analysis of the effects of compositional and configurational assumptions on product costs for the thermochemical conversion of lignocellulosic biomass to mixed alcohols. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory; 2008 December; Report No.: PNNL-17949. Contract No.: DE-AC05-76RL01830. Sponsored by the Department of Energy.
- [6] He J, Zhang W. Techno-economic evaluation of thermo-chemical biomass-to ethanol. *Appl Energy* 2011;88:1224–32.
- [7] Villanueva Perales AL, Reyes Valle C, Ollero P, Gómez-Barea A. Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification. *Energy* 2011;36:4097–108.
- [8] Borriegter H, Van Paasen SVB, Bergman PCA, Könemann JW, Emmen R et al. “OLGA” tar removal technology: Proof-of-Concept (PoC) for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems. Energy Centre of Netherlands; January 2005. Report No.: ECN-C-05-009.
- [9] Borriegter H, Bolhár-Nordenkamp M, Deurwaarder EP, Eriksson T, Könemann JW et al. “OLGA” Optimum: Improving the economics of integrated biomass gasification plants by extension of the functionalities of the OLGA tar washer. Energy Centre of Netherlands; November 2006. Report No.: ECN-E-06-048.
- [10] Könemann JK. Olga Tar Removal Technology: biomass gasification to electricity; Dhalman Filter Technology. <<http://www.dahlman.nl>>.
- [11] Dutta A, Talmadge M, Hensley J, Worley M, Dudgeon D et al. Process Design and Economics for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Thermochemical Pathway by Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2011 May. Report No.: NREL/TP-5100-51400, Contract No.: DE-AC36-08GO28308. Sponsored by the Department of Energy.
- [12] Baldwin RM, Magrini-Bair KA, Nimlos MR, Pepiot P, Donohoe BS, Hensley JE, et al. Current research on thermochemical conversion of biomass at the national renewable energy laboratory. *Appl Catal B: Environ* 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.03>.
- [13] Prieto G, Serra JM, Martínez A, Sanz JL, Caraballo J, Arjona R. inventors; Abengoa Bioenergías Nuevas Tecnologías S.A., assignee. Procedimiento de obtención de un catalizador multimetalico azufrado y su uso en un proceso de producción de alcoholes superiores por conversión catalítica de gas de síntesis. Spanish Patent Application No. P2009030675, September 2009.
- [14] Bartholomew CH, Farrauto RJ. Fundamentals of industrial catalytic processes. 2nd ed. New Jersey: Wiley; 2005.
- [15] Subramani V, Gangwal SK. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol. *Energy Fuels* 2008;22:814–39.
- [16] Song X, Guo Z. Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas. *Energy Convers Manage* 2006;47:560–9.
- [17] Basini L, Piovesan L. Reduction of synthesis gas cost by decrease of steam/carbon and oxygen/carbon in the feedstock. *Ind Eng Chem Res* 1998;37:258–66.
- [18] Gunturu AK, Kugler EL, Cropley JB, Dadyburjor DB. A kinetic model for the synthesis of high-molecular-weight alcohols over a sulfided Co–K–Mo/C Catalyst. *Ind Eng Chem Res* 1998;37:2107–15.
- [19] Udengaard NR, Hansen JHB, Hanson DC, Stal JA. Sulfur passivated reforming process lowers syngas H₂/CO ratio. *Oil Gas J* 1992:62–7.
- [20] Rostrup-Nielsen JR. Sulfur-passivated nickel catalyst for carbon-free steam reforming of methane. *J Catal* 1984;85:31–43.
- [21] Reimert R, Marschner F, Renner HJ, Boll W, Supp E, Brejc M et al., Gas production: Processes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Electronic.
- [22] Aasberg-Petersen K, Christensen TS, Dybkjær I, Sehested J, Østberg M, Coertzen RM, Keyser MJ, Steynberg AP. Synthesis gas production for FT synthesis. In: Steynberg AP, Dry ME, editors. Fischer-tropsch technology studies in surface science and catalysis; 2004. p. 52 [Chapter 4].
- [23] Weishaupt R. Consider updates for gasification process. *Hydrocarb Process* 2006.
- [24] Lind F, Seemann M, Thunman H. Continuous catalytic tar reforming of biomass derived raw gas with simultaneous catalyst regeneration. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:11553–62.
- [25] Yung MM, Magrini-Bair KA, Parent YO, Carpenter DL, Feik CJ, Gaston KR, et al. Demonstration and characterization of Ni/Mg/K/AD90 used for pilot-scale conditioning of biomass-derived syngas. *Catal Lett* 2010;134:242–9.
- [26] Baldwin RM, Magrini-Bair KA, Nimlos MR, Pepiot P, Donohoe BS, Hensley JE, et al. Current research on thermochemical conversion of biomass at the National Renewable Energy Laboratory. *Appl Catal B* 2010;115–116:320–9.
- [27] Spath P, Aden A, Eggeman T, Ringer M, Wallace B, Jechura J. Biomass to hydrogen production detailed design and economics utilizing the Battelle Columbus Laboratory indirect-heated gasifier. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2005 May. Report No.: NREL/TP-510-37408 Contract No.: DE-AC36-99-GO10337.
- [28] Bain R. Material and energy balances for methanol from biomass using biomass gasifiers. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; January 1992. Report No.: NREL/TP-510-17098. Contract No.: DE-AC36-83CH10093.
- [29] Higan C, Van der Burgt M. Gasification. 1st ed.. Gulf Professional Publishing; 2003.
- [30] Nagl GJ. Small capacity sulfur recovery units. Merichem Company. <<http://www.merichem.com>>; 2010.
- [31] Heguy DL, Nagl GJ. Consider optimized iron-redox processes to remove Sulfur. *Hydrocarb Process* 2003.
- [32] UOP SELEXOL™ Technology for acid gas removal. UOP Company. <<http://www.uop.com/wp-content/uploads/2011/02/UOP-Selexol-Technology-for-Acid-Gas-Removal-tech-presentation.pdf>>; 2012.
- [33] Dave Holbrook. Syngas treating for stringent product specifications and CO₂ capture. In: Gasification technologies conference. San Francisco; October 14–17, 2007.
- [34] Meeting staged CO₂ capture requirements with the UOP SELEXOL™ process: <<http://www.uop.com/wp-content/uploads/2011/02/UOP-Meeting-Staged-CO2-Capture-Requirements-with-SELEXOL-tech-presentation.pdf>>; 2012.
- [35] Doctor RD, Molburg JC, Thimmapuram PR. KRW oxygen-blown gasification combined cycle: carbon dioxide recovery, transport, and disposal. argonne, Illinois: Argonne National Laboratory; August 1996. Report No.: ANL/ESD-34. Sponsored by Department of Energy of USA.
- [36] Doctor RD, Molburg JC, Thimmapuram PR, Berry GF, Livengood CD. Gasification combined cycle: carbon dioxide recovery, transport, and disposal. argonne, Illinois: Argonne National Laboratory; September 1994. Report No.: ANL/ESD-24. Contract No.: DE-92MC29220. Sponsored by Department of Energy of USA.
- [37] ASTM D4806-11a. Standard specification for denatured fuel ethanol for blending with gasolines for use as automotive spark-ignition engine fuel.
- [38] Villanueva AL, Gómez-Barea A, Revuelta E, Campoy M, Ollero P. Guidelines for selection of gasifiers modelling strategies. In: Proceedings of 16th european biomass conference & exhibition, Valencia, Spain; 2–6 June 2008. p. 980–6.
- [39] Kazi FK, Fortman JA, Annex RP, Hsu DD, Aden A, Dutta A, et al. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuel* 2010;89:20–8.
- [40] Bergman PCA, Prins MJ, Boersma AR, Ptasinski KJ, Kiel JHA, Janssen FJJG. Torrefaction for entrained flow gasification of biomass. Energy Centre of Netherlands; 2005. Report No: ECN-C-05-067.
- [41] Hammelink C. Outlook for advanced biofuels [dissertation]. Utrecht University; 2003.
- [42] Walsh P, Fletcher P. Gas turbine performance. 2nd ed. Blackwell Science Ltd.; 2004.
- [43] Haslbeck JL, Black J, Kuehn N, Lewis E, Rutkowski MD, Woods M et al. Pulverized coal oxycombustion power plants. In: Bituminous coal to electricity (revision 2), vol. 1. National Energy Technology Laboratory; August 2008.

Report No: DOE/NETL-2007/1291, Contract No: Contract No: DEAC26-04NT41817.

[44] Baliban RC, Elia JA, Floudas CA. Optimal energy supply network determination and life cycle analysis for hybrid coal, biomass, and natural gas to liquid

(CBGTL) plants using carbon-based hydrogen production. *Comput Chem Eng* 2011;35:1399–430.

[45] Peters MS, Timmerhaus K, West RE. *Plant design and economics for chemical engineers*. 5th ed. McGraw-Hill, cop; 2003.



Integrated economic and life cycle assessment of thermochemical production of bioethanol to reduce production cost by exploiting excess of greenhouse gas savings



C. Reyes Valle, A.L. Villanueva Perales*, F. Vidal-Barrero, P. Ollero

Bioenergy Group, Chemical and Environmental Engineering Department, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, University of Seville, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Seville, Spain

HIGHLIGHTS

- Assessment of economics and sustainability of thermochemical ethanol production.
- Exploitation of excess CO₂ saving by either importing fossil energy or CO₂ trading.
- Significant increase in alcohol production by replacing biomass with natural gas.
- CO₂ emission trading is not cost-competitive versus import of fossil energy.
- Lowest ethanol production cost for partial oxidation as reforming technology.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2015

Received in revised form 19 March 2015

Accepted 22 March 2015

Available online 5 April 2015

Keywords:

Gasification

Biomass

Ethanol

Natural gas

LCA

ABSTRACT

In this work, two options are investigated to enhance the economics of the catalytic production of bioethanol from biomass gasification by exploiting the excess of CO₂ emission saving: (i) to import fossil energy, in the form of natural gas and electricity or (ii) to trade CO₂ emissions. To this end, an integrated life cycle and economic assessment is carried out for four process configurations, each using a different light hydrocarbon reforming technology: partial oxidation, steam methane reforming, tar reforming and autothermal reforming. The results show that for all process configurations the production of bioethanol and other alcohols significantly increases when natural gas displaces biomass, maintaining the total energy content of the feedstock. The economic advantage of the partial substitution of biomass by natural gas depends on their prices and this is explored by carrying out a sensitivity analysis, taking historical prices into account. It is also concluded that the trade of CO₂ emissions is not cost-competitive compared to the import of natural gas if the CO₂ emission price remains within historical European prices. The CO₂ emission price would have to double or even quadruple the highest CO₂ historical price for CO₂ emission trading to be a cost-competitive option.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Bioethanol is the transportation fuel with largest worldwide production: $87.2 \cdot 10^3$ millions of litres in 2013 [1]. Most bioethanol is produced in first generation processes, mainly from starch crops, such as corn in USA, or sugar crops, such as sugar cane in Brazil. The environmental benefits of first generation (1G) ethanol have been evaluated by numerous studies by means of Life Cycle Assessment (LCA) [2]. There is a wide range of results due to different assumptions and calculation methodologies in the LCA. In

particular, the most important factors for the wide range of results are input parameter values, such as crop yields and fertilizer requirements, system boundaries, allocation procedure and fossil reference systems [3]. In this sense, in Europe some authors demand more detailed rules for the application of the European Renewable Energy Directive (ERED) [4] guidelines, like decisions about nature of waste material or definition of boundaries between the processes [5]. Regarding corn-based ethanol, most studies have concluded that when used as a transportation fuel to displace petroleum-based gasoline, a reduction of greenhouse gas (GHG) emissions is achieved [3]. Some studies question the GHG benefits of corn-based ethanol arguing that non-carbon emissions from soil due to the use of fertilizers [6] or effect of crop residue removal

* Corresponding author. Tel.: +34 954487281; fax: +34 954461775.

E-mail address: angelluisvp@us.es (A.L. Villanueva Perales).

Nomenclature

1G or 2G	first or second generation	LCA	Life Cycle Assessment
ATR	autothermal reforming/reformer	MESP	minimum ethanol selling price
EFG	entrained flow gasification	POX	partial oxidation
GHG	greenhouse gas	SMR	steam methane reforming/reformer
iCFBG	steam–air indirect circulating fluidized bed gasification/gasifier	TR	tar reforming/reformer
		WTT	Well-To-Tank

are not properly accounted for and these nullify the benefits of GHG savings. On the other hand, all LCA studies on bioethanol from sugar cane have concluded that much higher GHG savings than corn-based ethanol are achieved, thereby constituting the highest GHG savings of first generation biofuels [2]. However, these studies do not take into account the depletion of carbon pools when sugar cane plantation replaces tropical forest (deforestation). This land use change may counterbalance the GHG savings of bioethanol from sugar cane [2,7].

Second generation (2G) ethanol is produced from lignocellulosic biomass, such as residues from agriculture, forestry and industry and/or dedicated lignocellulosic energy crops, by either thermochemical or biochemical processing, as well as by a combination of both. In the thermochemical route, biomass is first converted by gasification, typically above 800 °C, into synthesis gas, which is thereafter conditioned and catalytically converted into ethanol. The catalytic conversion of syngas to ethanol can be accomplished in one step (direct routes) or several steps through intermediates (indirect routes) [8–11]. In the biochemical route, sugars contained in lignocellulosic biomass are extracted and then fermented into ethanol in an aqueous medium. In the approach combining the thermochemical and biochemical routes, the synthesis gas from biomass gasification is fermented to produce ethanol [12]. There are some commercial plants producing 2G ethanol either by means of biochemical processing, thermochemical processing via indirect routes or fermentation of syngas [13–16]. To the best of our knowledge, there are no commercial plants converting syngas to ethanol by direct catalytic route.

The vast majority of LCA studies on 2G ethanol are focused on the biochemical route and most of them conclude that greater GHG savings than 1G ethanol can be achieved [2,3,17,18]. Exceptions may occur when the energy used to feed the biomass conversion process comes from carbon-intensive fossil sources, such as coal [19]. Good reviews on LCA of 2G biochemical ethanol are provided by [17,18]. Recent environmental assessments of the biochemical route analyse factors such as biomass pretreatment [20–22], plantation management and location [22]. Integrated economic and life cycle assessments of biochemical production of ethanol have been published by Petrou et al. [23] who used an aggregate index which consider both economic and environmental performance to select between different ethanol production systems, and Juneja et al. [24] who studied ethanol production from two types of straw.

LCA studies on 2G ethanol by thermochemical processing are scarce [25–30] and they are all based on the thermochemical process proposed by NREL [31]. The most important features of NREL's process is the use of an indirect fluidized bed gasifier for biomass gasification, an alkali-doped MoS₂ mixed alcohols catalyst for ethanol synthesis, and a tar reformer to reform hydrocarbons produced in the gasifier and synthesis reactor. Mu et al. [25] compared the biochemical and thermochemical production of ethanol by means of LCA for various technological scenarios (current, short term and long term) and different feedstock. They concluded that the biochemical conversion has slightly lower overall GHG emissions

and fossil fuel consumption. This is mainly due to the larger export of electricity in the biochemical process, which provides remarkable credits. The reason is that fuel mix for electricity in USA is largely dominated by coal, a carbon-intensive fuel. However, if the higher alcohols co-produced in the thermochemical conversion are sold as chemicals instead of fuel, the environmental performance is better than biochemical conversion due to the credits associated with chemicals being displaced. They also concluded that if natural gas were imported to produce heat and steam instead of using synthesis gas from biomass, ethanol production would increase at the expense of larger GHG emissions and fossil fuel consumption. Kou et al. [26] concluded that for thermochemical ethanol production, a multifeedstock approach, considering agricultural residues, wood and municipal solid waste, reduces the risk of bankruptcy and results in lower GHG emissions per litre of ethanol compared to a single feedstock approach, if feedstock supply disruption is taken into account. Daystar et al. [30] calculated GHG emissions of ethanol from waste biomass (pine residues) and concluded that the greatest impact of emissions were due to the thermochemical conversion process. This study compared a base case scenario without allocation to pine residues of the GHG emissions of pine forest establishment, maintenance and harvest with a scenario that allocated these emissions to the primary wood product and residues by mass fraction. They concluded that GHG emissions of bioethanol were not sensitive to the method of allocation. Daystar et al. [27] also studied the impact of feedstock composition on ethanol yield and GHG emissions for thermochemical ethanol production and their results indicate that the moisture and ash contents of biomass greatly influence both outcomes. Finally, Muth et al. [29] analysed the influences of biorefinery size, biomass supply system designs and feedstock specifications on process economics and environmental sustainability of thermochemical production of bioethanol from woody feedstock. They concluded that the additional cost of advanced logistic supply systems is off-set by the economy of scale of larger biorefineries and the ability to reduce the moisture and ash of the feedstock, which benefits the storage and conversion process.

A common feature of these LCA studies on thermochemical ethanol production is that the process is designed to be energy self-sustained, that is, without the import of heat or electricity. This decision implies that GHG emissions incurred in the production of ethanol are minimized, but this may not be optimal from an economic point of view. The import of fossil fuel and/or electricity may improve the economics of the process at the expense of lower environmental performance. Only Mu et al. [25] studied the effect of importing natural gas on ethanol productivity and GHG emissions, but not on the economics of the plant.

This paper is the third part of a study which aims to evaluate different types of biomass gasification technologies (entrained-flow gasification, EFG, and indirect circulating fluidized bed gasification, iCFBG) and mixed alcohol catalysts (Rh–Mn/SiO₂ and KCoMoS₂) for the thermochemical production of ethanol. The first part of the study dealt with processes based on EFG [32], while the second part assessed several configurations based on iCFBG and

reforming technologies (autothermal reforming, steam methane reforming, partial oxidation and tar reforming) [33]. The main conclusions from these papers are that processes based on EFG are less profitable and that, among iCFBG based processes, the lowest ethanol production cost is achieved by a process configuration that makes use of KCoMoS₂ as the mixed alcohol catalyst and partial oxidation as reforming technology. In the assessment, the processes were designed to be energy self-sustained, that is, without importing electricity and fossil fuels. As explained before this design criterion has been chosen so far in the literature regarding thermochemical production of ethanol but it may not be optimal from an economic point of view. The aim of the present work is to carry out an integrated economic and life cycle assessment of the thermochemical production of ethanol in order to analyse the potential reduction of ethanol production cost when fossil energy is imported by exploiting the excess of GHG emission saving over that required by the ERED. Natural gas and electricity from the grid have been chosen as fossil fuel energy sources due to their easy availability. Trading of CO₂ emissions on the CO₂ market is also studied as an alternative option to exploit excess of GHG emission saving. This option is not regulated by the ERED but it is explored to determine how much it would benefit the economics of the plant if it were allowed in the future.

To the best of our knowledge this integrated analysis has never been carried out so far in the literature for thermochemical production of ethanol by direct catalytic route. The study is applied to the four iCFBG based ethanol production processes presented in our previous papers [33] and only a current technology scenario is considered, that is, the processes make use of available technologies and a state-of-the-art MoS₂ catalyst [33,34].

The paper is organized as follows: firstly, the thermochemical processes for ethanol production under consideration are briefly presented; then the LCA methodology for calculating GHG emissions is explained, considering a Well-To-Tank approach; and finally, the two scenarios described above are studied.

2. Methodology

2.1. Thermochemical ethanol production processes

The four conversion processes studied in this work have been described in detail elsewhere [33]. Here they are briefly presented for the reader's convenience. The processes comprise six main stages: biomass pretreatment (drying, milling), gasification, gas clean-up (removal of tars, alkalis and particles), gas conditioning (acid gas removal and gas reforming), ethanol synthesis and alcohol separation. The configuration of the plant depends on the method selected for the reforming of light hydrocarbons and tars (Fig. 1). A large amount of light hydrocarbons are generated in an iCFB gasifier and, to a lesser extent, in the ethanol synthesis reactor. These hydrocarbons must be reformed and converted into CO and H₂ in order to increase ethanol production. Tars generated in the gasifier must be removed to prevent fouling of downstream equipment. In two plant configurations (Fig. 1a and b), tars are removed by scrubbing with an organic solvent while light hydrocarbons are reformed either by autothermal reforming (ATR) or steam reforming (SMR) (Fig. 1a), or alternatively, converted by non-catalytic partial oxidation (POX) (Fig. 1b). The removed tars from the gas are recycled to the iCFBG to increase the gasification efficiency and to avoid the disposal of condensates [35–37]. In a third plant configuration (Fig. 1c), tars and light hydrocarbons are converted by steam reforming in the same unit (catalytic tar reformer, TR).

When the processes are designed to be energy self-sustained, power is generated in a steam cycle from heat released by the

process. If there is a deficit of power, a fraction of the recycle syngas is diverted to further power production in a combined cycle. The latter is not necessary in the POX configuration as the amount of energy released in the POX reactor allows the generation of enough steam to power the process. In the scenario where consumption of fossil energy is considered, a fraction of the biomass feed is replaced by natural gas, which is fed to the reformer reactor, and electricity is taken from the grid to satisfy the power deficit of the plant. There are GHG emissions associated with grid-electricity which depends on the mix-fuel for power production in the country. The use of fossil energy is limited because a minimum reduction of GHG emissions is imposed by regulations so that ethanol can be qualified as renewable, as explained in the next section.

2.2. Life Cycle Assessment

The purpose of the LCA is to determine the GHG emissions of the Well-To-Tank stages of bioethanol production: biomass cultivation and transportation to conversion plant, biomass conversion to ethanol and ethanol transportation and distribution to filling stations. The ISO 14040-series standards on LCA have been followed in order to calculate the global warming potential (GHG emissions) of each stage. Other environmental impacts, such as acidification, eutrophication and ozone depletion, were not assessed. The LCA calculations are implemented in a spreadsheet which is linked to the simulations. The LCA tool is flexible to take into account the use of fossil energy, such as natural gas or electricity, in the conversion stage. The calculations of the LCA are briefly explained below.

2.2.1. System and functional unit

The system is each of the process alternatives presented in Section 2.1. The plant size is chosen to be 500 MWth in terms of total feedstock energy (HHV basis), for the sake of comparison with our previous work. When only biomass is used as a feedstock, this means 2140 dry ton/day of biomass (poplar). The ultimate analysis is shown in Table 1. The plant will operate for 20 years and be located in the Duero valley, autonomous region of Castilla y León (Spain), because there are extensive cultivations of poplar there due to favourable climate conditions and there is enough land to supply poplar to such a plant.

In accordance with the European Directive 2009/28/CE, the emissions associated with the production and maintenance of the machinery and pieces of equipment used in the life cycle stages are not considered. For the assessment, national data is used whenever possible, and otherwise, official European data.

As the objective is the production of ethanol as biofuel, the chosen functional unit is 1 MJ of ethanol on a Low Heating Value (LHV) basis. Methanol and propanol are co-produced along with ethanol. As commented above, electricity is also a co-product in the case of POX configuration, which is exported to the grid.

2.2.2. Life cycle inventory

For each life cycle stage, the direct and indirect GHG emissions are calculated and converted to equivalent CO₂ using emission factors. The indirect GHG emissions are related to the production of chemicals, fertilizers, electricity, fossil fuels, etc., used in the life cycle stages.

2.2.2.1. Biomass cultivation. Data for poplar cultivation in Castilla y León was taken from the literature [38–40]. The following assumptions were made: (i) there is neither direct nor indirect land use change since poplar cultivation already exists in the chosen land; (ii) the emissions related to preparation and sowing of the land are distributed among all biomass harvested at the end of a

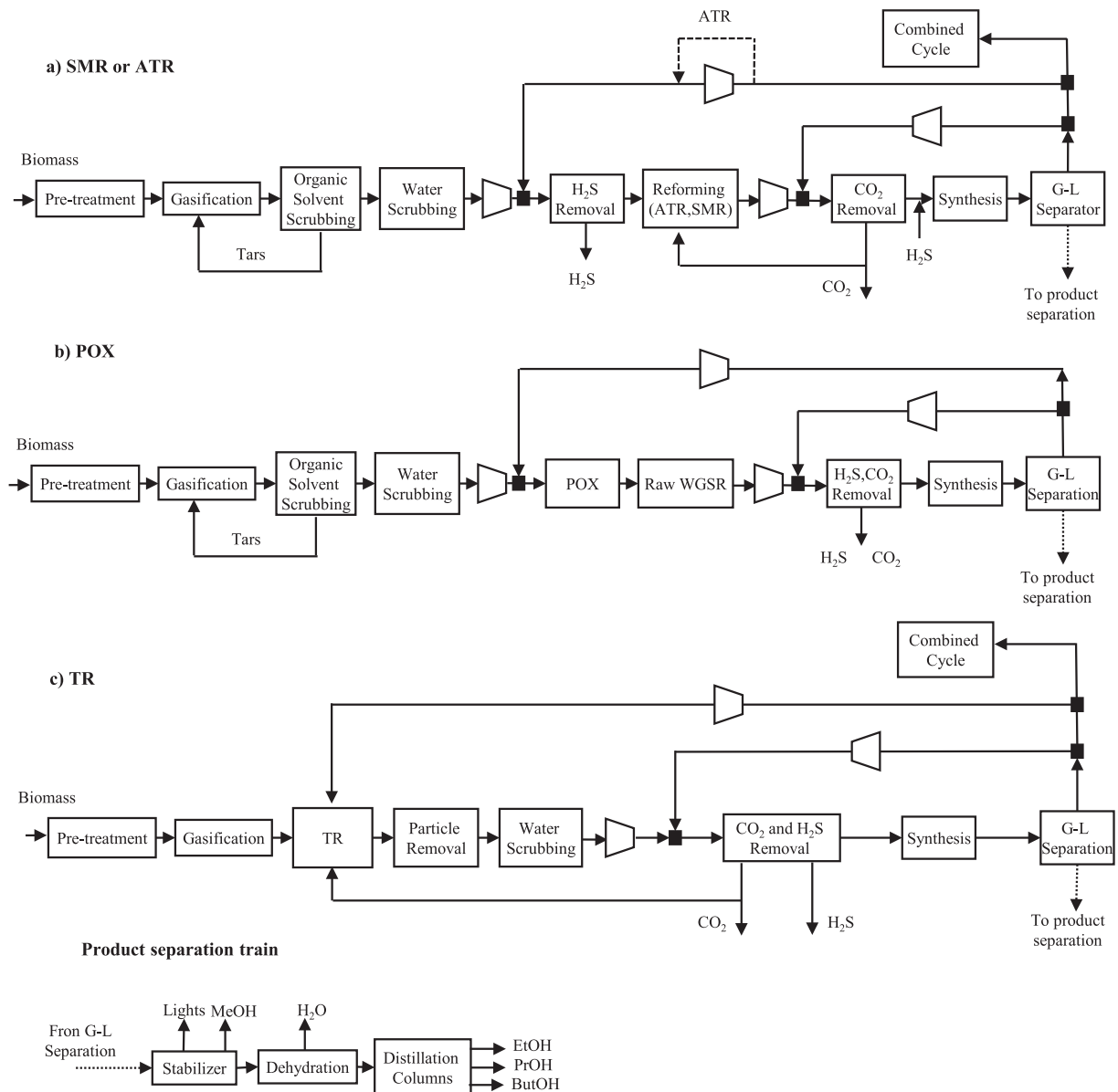


Fig. 1. Plant configuration for the four reforming options considered in this work: (a) steam methane reforming (SMR) or autothermal reforming (ATR); (b) partial oxidation (POX); (c) tar reforming (TR). At the bottom, the product separation train is shown, common for all the options. Note: the dotted line named ATR in option (a) indicates that expansion of syngas does not occur in the case of ATR.

Table 1
Properties of the biomass feedstock (poplar).

Component	wt%, dry basis
Carbon	50.90
Hydrogen	6.05
Oxygen	41.92
Nitrogen	0.17
Sulphur	0.04
Ash	0.92
Moisture	30 wt%
HHV (d.b)	20.18 MJ/kg

rotation period; (iii) chipping takes place in the ethanol plant but its emissions are considered in this stage. A loss of 2.5% of biomass is assumed during chipping [41].

The duration of a whole crop is 16 years. In the first year, land preparation and the planting of cuttings takes place. Then, there

are three cycles of five years each. After each cycle, the trees are cut to ground surface. At the end of the third cycle, the trunks are treated with insecticide to remove the roots, and after three months, new cuttings are planted. The average production of biomass is 216 tons per hectare on a dry basis for the three cycles as a whole. The land is divided into five sectors so one sector at a time is at the end of a cycle to supply biomass to the plant while the others are at different stages of their cycles. The required total land area is 50817 ha. The following factors were calculated to estimate GHG emissions: (i) consumption of fertilizer, insecticide, herbicide, fungicide and diesel for agricultural machinery based on [42]; (ii) electricity for irrigation and (iii) direct and indirect N_2O ground emissions based on IPCC recommendations [43].

2.2.2.2. Biomass transportation. The poplar logs are transported with 40-ton trucks from the field to the ethanol plant. A 40-ton truck can load a total of 26 tons of biomass, whose moisture content is assumed to be 30 wt%. It is considered that the plant is

located in the centre of a circle surrounded by the land. An average return distance between the field and the plant gate is calculated and corrected by a tortuosity factor (1.5), resulting in an effective return distance of 13 km. From these data, coupled with a factor of transport efficiency for 40-ton trucks [44], the diesel consumption in transportation is calculated.

2.2.2.3. Biomass conversion. The direct GHG emissions of the conversion process are due to the presence of greenhouse gases, such as CO₂ and N₂O, in the outlet streams of the process. The CO₂ in these streams that comes from biomass has zero global warming effect. When some biomass is replaced with natural gas an emission factor of 56 g CO₂eq/MJ is used for imported natural gas. N₂O is present in some flue gas streams that leave the plant but at negligible concentration as these streams are generated during processes (gas turbine, tar combustor, gasifier combustor) where combustion takes place at temperatures higher than at which N₂O is substantially formed (700–900 °C) [45].

In the conversion process, chemicals, catalysts and adsorbents are consumed which implies indirect GHG emissions. Most of the replacement rates of catalysts and adsorbents, and the make-up of solvents have been taken from literature, or estimated. The emissions factors of chemicals were taken from Biograce [44], Ecoinvent [46] and European Commission database [47]. The list of chemicals, catalysts and adsorbents considered in the GHG emission calculation are: (i) Catalysts: sour Water Gas Shift, Autothermal Reforming, Steam Methane Reforming, MoS₂ mixed alcohol catalyst, LO-CAT process for the production of elemental sulphur from removed H₂S; (ii) Adsorbents: ZnO adsorbent for H₂S removal, Zeolite for H₂O removal in a molecular sieve; (iii) Chemicals: solvent (biodiesel) for tar removal, make-up solvent (DEPG) for the Selexol process, CaCO₃ and methanol for NH₃ removal in tertiary waste water treatment processes. The emission factor of the sour WGS catalyst was not found so it was estimated based on the compounds it is comprised of.

In some scenarios electricity is imported to satisfy the power demand of the plant. The GHG emission of imported electricity was calculated by using the emission factor of Spanish grid-electricity: 61.94 g CO₂eq/MJ [48].

In the conversion plant, ethanol, methanol and propanol are produced as well as electricity in the case of the POX configuration. GHG emissions of biomass production, transportation and conversion stages were allocated to these products according to their energy content (energy criterion), which is one of the options proposed by ISO standards and the European Commission. This criterion is sensible as the final use of ethanol is as fuel. The production of elemental sulphur is so small compared to alcohols that it is not considered for allocation.

2.2.2.4. Ethanol transportation and distribution. Ethanol is transported from the conversion plant to blending facilities where ethanol is blended with gasoline to produce E15, which is then transported to filling stations. It is assumed that there is no loss of ethanol in the distribution and fuelling of cars. The GHG emissions considered in this stage are: (i) transport of ethanol from the conversion plant to blending facilities by tanker; (ii) blending operations; (iii) transport of E15 to filling station; and (iv) fuelling of cars.

The average distance between the conversion plant and blending facilities and between blending facilities and fuelling stations was calculated by taking into account the actual location of blending facilities and filling stations in the autonomous region of Castilla y León.

2.2.3. Impact assessment

The WTT GHG emissions of ethanol in terms of the functional unit (1 MJ LHV ethanol) are calculated by dividing the GHG emissions of the life cycle stages as a whole by the total amount of ethanol produced during plant life (20 years). Notice that the GHG emissions calculation includes five years of biomass cultivation before commission of the plant.

3. Results and discussion

The production rates of alcohols, electricity and elemental sulphur, as well as energy efficiency to alcohols for each plant configuration are shown in Table 2 when they are designed to be energy self-sustained with biomass. For the TR, SMR and ATR configurations, there is small mismatch between power demand and generation within the plant, which is negligible compared to electricity consumed in the plants. In the POX configuration there is an export of electricity as a significant amount of chemical energy is converted to heat in the POX unit and recovered for power production. The difference in technical performance between plant configurations is explained elsewhere [33], while environmental performance in terms of GHG emissions is explained below.

3.1. Well-To-Tank greenhouse gas emissions

Contributions to total GHG emissions for each plant in the scenario of energy self-sufficiency are shown in Table 3. The larger emissions correspond to the biomass cultivation stage, mainly due to the use of agrochemicals and derived NO₂ emissions, in agreement with other publications on LCA of biorefineries [17,49]. The second largest source of emissions is the biomass conversion stage, except in the TR configuration. The reason for this exception is that most of the emissions (80–95%) in the conversion stage of the POX, SMR and ATR configurations are those associated with the make-up of biodiesel used as an organic solvent for tar scrubbing. In the TR configuration, tars are removed in a catalytic reactor, being the emissions associated with the make-up of tar reforming catalyst much smaller. For POX, SMR and ATR configurations, the third largest source of emission is that of ethanol

Table 2
Technical performance of plant configurations for energy self-sufficiency scenario.

	POX ^c	TR ^c	SMR ^c	ATR ^c
Methanol (kT/a)	41.5	39.5	37.2	35.3
Ethanol (kT/a)	144.9	141.4	133.4	126.8
Propanol (kT/a)	15.5	15.1	14.2	13.5
Electricity ^a (MW)	−3.91	≈0	≈0	≈0
Energy eff. to ethanol ^b (HHV)	29.79%	29.09%	27.44%	26.08%
Energy eff. to alcohols ^b (HHV)	40.12%	38.98%	36.63%	34.83%

^a Negative sign means that electricity is exported.

^b Defined as fraction of energy of biomass feedstock (500 MWth) in products on HHV basis.

^c The production rates and energy efficiencies are a little higher than those reported in our previous work [33] as some improvements in the heat integration of the plants have been introduced.

Table 3
WTT greenhouse gas emissions of plant configurations for energy self-sufficiency scenario.

Emissions (g CO ₂ eq/MJ)	POX	TR	SMR	ATR
Biomass cultivation	4.46	4.65	4.97	5.23
Biomass transport	0.21	0.22	0.23	0.24
Biomass conversion	1.40	0.11	1.51	1.56
Ethanol transportation and distribution	0.88	0.88	0.88	0.88
WTT GHG emissions	6.95	5.86	7.59	7.91
Emission reduction (%)	92	93	91	91

transportation and distribution, while biomass transport has the lowest impact on emissions. In the case of the TR configuration, the stage with lowest emissions is the conversion of biomass.

The ethanol produced in all plant configurations has an emission reduction larger than 90% compared to the emission reference of fossil fuel dictated by the European Renewable Directive (83.8 g CO₂eq/MJ). Therefore, for all plants, the ethanol produced can be certified as biofuel since a minimum emission reduction of 60% is required from 2018 according to the European Renewable Directive. A reduction higher than required raises two issues: (i) there is an opportunity to use fossil energy in the conversion process in order to improve the economy as long as the minimum reduction of GHG emissions is not violated; (ii) the excess of emission reduction could be sold on the CO₂ market.

Whether a plant should be designed to import fossil energy (natural gas and electricity), sell CO₂ emissions, or both, in order to minimize the production cost of ethanol during plant life largely depends on the relative prices of biomass, natural gas and CO₂ emissions and their time evolution. This involves an optimization problem with relatively high uncertainty regarding former prices: biomass and CO₂ emissions markets are not mature yet and the price of natural gas is quite sensitive to world conflicts and political issues. In this work, the impact of those prices on ethanol production cost is examined by conducting a sensitivity analysis.

Details on economic evaluation were presented in our previous work [33]. For each plant configuration, initial investment and operating costs are calculated from simulation results. A cash flow analysis is carried out to determine a minimum ethanol selling price (MESP) to recover the initial investment plus a 10% rate of return considering 100% equity financing. The costs are expressed in US dollars for ease of comparison with our previous research.

3.2. Import of fossil energy (co-feeding scenario)

In this scenario, a fraction of the biomass feed is replaced by natural gas, which is fed to the reformer reactor, and electricity is taken from the grid to satisfy the power deficit of the plant if necessary, that is, syngas is not diverted for power production. Natural gas is available at 60 bar from the Spanish main supply grid [50]. In the cases of tar and steam reformers, natural gas is fed to the reformer combustor substituting a fraction of the biomass-derived syngas. The reason is that in the mixed alcohol production with MoS₂-based catalysts the required H₂/CO molar ratio is 1. Steam reforming of natural gas would increase this ratio unless a high amount of CO₂ is recycled to the reformer bed, and this is avoided by burning natural gas in the reformer combustor instead of biomass-derived syngas.

The replacement of biomass with natural gas is analysed by keeping the total feedstock energy content at 500 MWth on a HHV basis. For each plant configuration the replacement is limited by the minimum GHG emission reduction of 60%. As expected, the total GHG emissions increase linearly with the amount of biomass replaced by natural gas (Fig. 2). Alcohol production also increases linearly with biomass replacement (not shown), resulting in the same trend for alcohol energy efficiency (Fig. 3). Fig. 4 shows how the import/export of electricity changes with the replacement of biomass with natural gas. The trends are different and they are the net result of increase/decrease of power consumption of process units and capacity of power generation within each plant. The net outcome is that as biomass replacement increases, the surplus of electricity in the POX configuration barely changes, the export of electricity of TR configuration and import of electricity of SMR tend to zero, and the power deficit of the ATR configuration decreases. It can be concluded that the surplus or deficit of electricity of each plant configuration is not significant compared to the energy content of mixed alcohols.

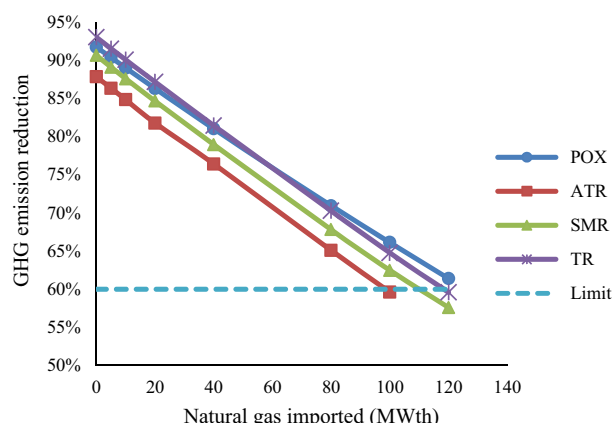


Fig. 2. Change of GHG emission with replacement of biomass energy with natural gas (MW on HHV basis) for each plant configuration. Note: At 0 MWth energy replacement, electricity is imported if needed (see Fig. 4).

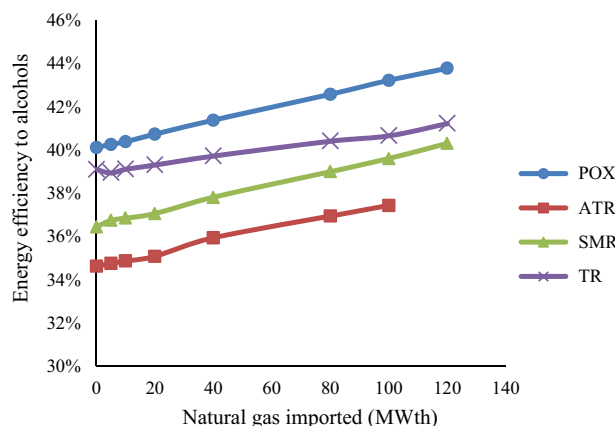


Fig. 3. Energy efficiency to total alcohols (energy alcohols/energy feedstock on HHV basis) as a function of natural gas imported for each plant configuration.

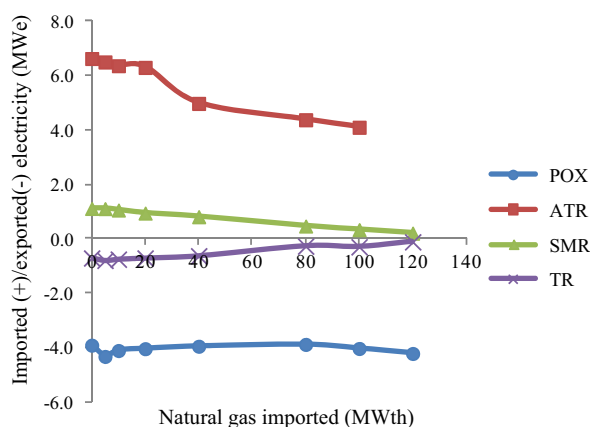


Fig. 4. Imported(+)/exported(-) electricity (MWe) with amount of natural gas imported for each plant configuration.

The replacement of biomass by natural gas is beneficial in terms of energy efficiency but its economic advantage depends on the total capital investment (TCI) and operation costs. Fig. 5 shows that TCI decreases with biomass replacement. At maximum replacement, reductions of 3% (ATR), 4.5% (SMR), 6.6% (POX) and 7% (TR) in capital expense are achieved, mostly due to the reduced gasification and derived syngas clean-up areas, which is somewhat offset

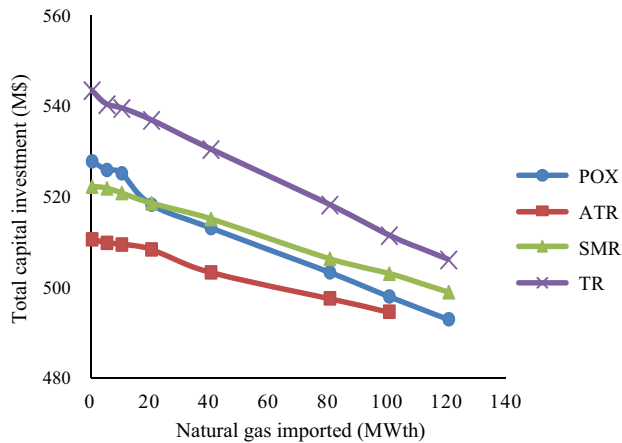


Fig. 5. Change of total capital investment (million dollars) with amount of natural gas imported for each plant configuration.

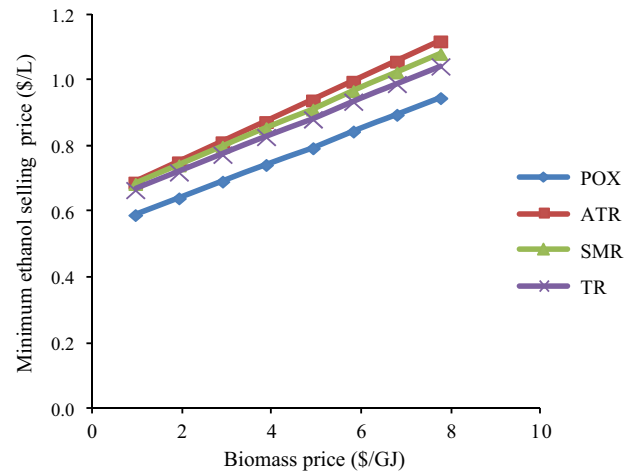


Fig. 7. MESP sensitivity analysis on biomass price for co-feeding case by fixing natural gas price at 9 \$/GJ (LHV basis).

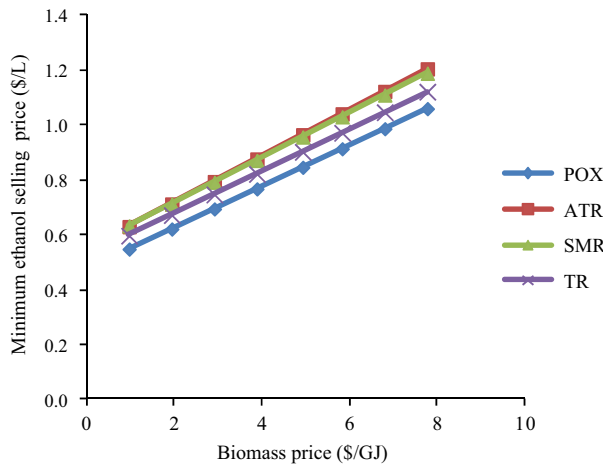


Fig. 6. MESP sensitivity analysis on biomass price for energy self-sufficient scenario. Wet biomass price expressed on LHV basis.

by the increase in capital expense in other plant areas, mainly synthesis loop and separation area. Therefore, co-feeding of natural gas is beneficial in terms of capital expense.

The operation costs are dominated by the price of natural gas and biomass. The price of natural gas has fluctuated considerably in the last decade [51] and the price of biomass depends on plant location and market demand. As there is significant uncertainty surrounding those prices, for each plant configuration a sensitivity analysis on both prices was carried out. When the plant is designed to be energy self-sufficient with biomass, the POX configuration results in the lowest MESP, followed by TR, SMR and ATR, in order of increasing MESP (Fig. 6). It is reasonable that, the TCI of the plant configurations being quite similar, the larger the energy efficiency to ethanol (Table 2), the lower the MESP for the same price of biomass. For the co-feeding scenario, three levels of natural gas price are considered based on historical records of the last decade [51]: low (6.5 \$/GJ on LHV basis), intermediate (9 \$/GJ) and high (12 \$/GJ). For each of these levels, the sensitivity of MESP of each plant with price of biomass is carried out. For the purposes of the analysis, the Spanish price of grid-electricity is used (0.07 \$/kW h) [52]. Fig. 7 shows the results for the intermediate level. For the other levels, the relative values of MESP between plant configurations are similar. Irrespective of the natural gas and biomass prices, the lowest MESP corresponds to the POX configuration, and it is considerably lower than the MESP of the other configurations. The MESP of TR,

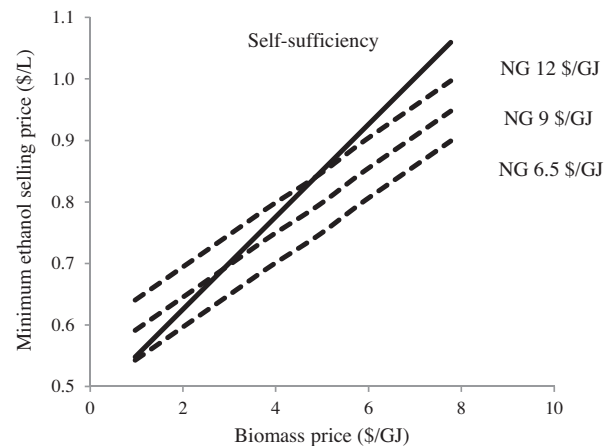


Fig. 8. POX configuration: intersections of MESP curve of biomass self-sufficiency scenario with MESP curves of co-feeding scenario for different natural gas prices when maximum amount of natural gas is imported (60% GHG saving limit is reached).

SMR and ATR configurations are quite similar except at a high biomass price, where they slightly diverge. In both self-sufficiency and co-feeding scenarios, the POX configuration has the greatest energy efficiency to ethanol and lowest MESP. Therefore, it can be concluded that the POX configuration is the most profitable, irrespective of the scenario considered and the price of natural gas and biomass.

In any event, having chosen a plant configuration, the option to design the plant to be either energy self-sustained with only biomass as feedstock or replace the maximum amount of biomass with natural gas and import electricity, depends largely on the price of biomass and natural gas. A graph can be produced for each plant configuration that may help to make such decision. The methodology is explained for the POX configuration based on Fig. 8. First, the intersections between the curve of MESP for the self-sufficiency case and MESP curves for the co-feeding case evaluated at the three levels of natural gas price are determined. These points are pairs of natural gas-biomass prices which result in the same MESP for the self-sufficiency and co-feeding cases. These points define a locus or frontier in a natural gas-biomass price space for each plant configuration, as shown in Fig. 9. If the expected future biomass and natural gas prices define a region located just below the corresponding frontier, then a biomass energy self-sustained plant

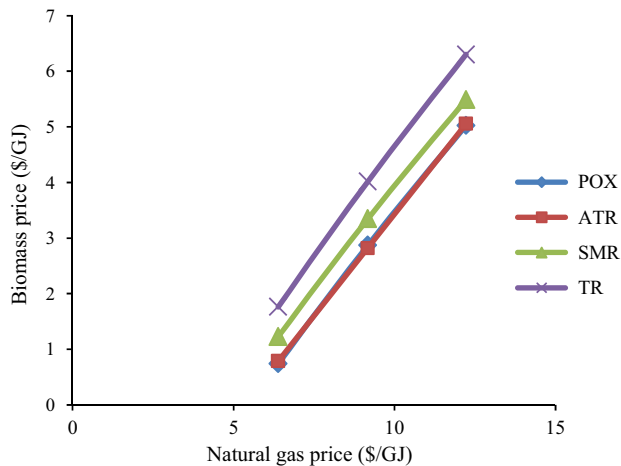


Fig. 9. Frontier between biomass self-sufficiency and co-feeding scenarios for each plant configuration. Note: POX and ATR lines overlap.

is more profitable than the import of fossil energy, and vice versa. If the region is distributed both above and below a frontier, it means that the plant should be designed to be flexible in its use of natural gas to some extent. This means that the plant should be designed to accommodate its operation to daily or monthly fluctuations in natural gas and biomass cost, in order to maintain bioethanol production while keeping operating cost as low as possible. If biomass price decreases, feedstock distribution will shift to biomass. As energy conversion of biomass into alcohols is lower than from natural gas (Fig. 3), the necessary increase in biomass energy input to maintain ethanol production would be larger than reduction of natural gas energy input. Therefore, gasification and biomass-derived syngas clean-up areas should be oversized in a larger extent than the reformer to accommodate changes in feedstock distribution from the nominal operating point. However, in TR configuration, the train of tar reformers should be oversized in the same extent as gasifiers because they serve the function of both tar removal and hydrocarbons reforming. Regarding gasification area, we assume in our study that there is a train of gasifiers, with a maximum capacity of each gasification unit of 125 MWth [33]. At the nominal operating point the gasifiers should operate below the maximum capacity (say 80%) and accommodate changes in feedstock distribution by exploiting their spare or turndown capacity. On the other hand, overall electricity balance of the plant barely changes with feedstock distribution (Fig. 4), except in the case of ATR configuration, but this is easily accommodated by importing more electricity from the grid if necessary.

In Fig. 9, the relative position of the frontiers are related to how much the economics of the configurations improves when shifting from the self-sufficiency to the co-feeding scenario, mainly due to the increase in energy efficiency to products. Thus, the frontiers of the plant configurations which benefit most (larger increase in energy efficiency) are located at the bottom (POX and ATR) while that which benefit least, TR configuration, is at the top. This makes sense as natural gas is not converted to mixed alcohols so efficiently in the TR configuration compared to the others (Fig. 3). Only when the price of natural gas is much lower than the biomass price is the co-feeding option for the TR configuration beneficial.

As explained in our previous work, there is uncertainty surrounding MESP due to fixed capital cost estimations. At any rate, the POX configuration has the greatest energy efficiency to alcohols and lowest estimated MESP, both in self-sufficient and co-feeding scenarios. As the POX technology is mature, it seems to be the most suitable reforming technology for the mixed alcohol production process.

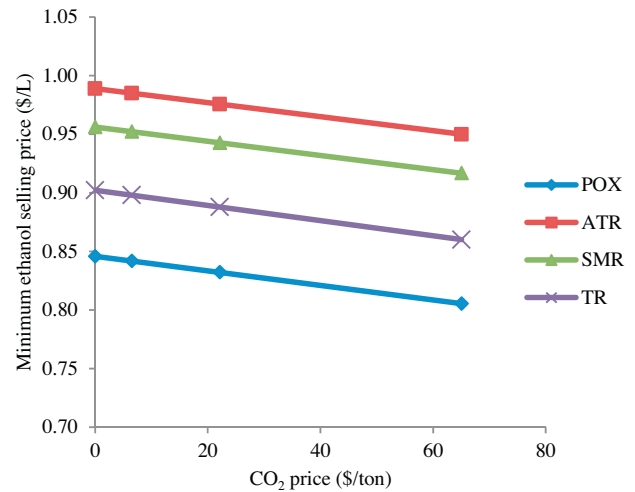


Fig. 10. Relationship of MESP with CO₂ price when all excess of GHG saving is sold (setting biomass price at 5 \$/GJ and natural gas price at 9 \$/GJ).

3.3. Trade of CO₂ allowance

The greenhouse gas European Trading System (ETS) puts a limit on overall CO₂ emissions from high-emitting industry sectors, such as oil refineries. Companies can buy or sell emission allowances within this limit if they emit more or less CO₂ than they are allowed to, respectively [53]. A biorefinery, as a processing plant, may produce biofuels with CO₂ savings greater than imposed by the ERED. If this were recognized by the ERED a biorefinery could sell excess of GHG savings over the 60% limit as CO₂ allowances and benefits for greener production. This hypothetical scenario is explored in this work to see how it would impact on the economics of the plant.

The CO₂ European market has not matured yet and the CO₂ emission market price has fluctuated considerably in the past few years, from 5 Eur/ton and 17 Eur/ton (7–22 \$/ton) [54]. This behaviour is expected to continue as new European regulations on CO₂ emissions will come into force soon that will decrease the offer of CO₂ emissions, pushing up the CO₂ emission price [53]. Fig. 10 shows that MESP decreases linearly with CO₂ prices for the four configurations, assuming that all excess of GHG savings is sold (i.e. the minimum 60% GHG emission limit is reached). The price of biomass in this analysis is fixed at the current price of poplar in Spain (66 \$/wet ton or 5 \$/GJ on LHV basis) [55]. In the range of historical CO₂ emission prices, the MESP reduction is very low, between almost 0% and 2%. Whether it is of economic interest to sell the CO₂ allowance or import fossil energy depends on the prices of CO₂, natural gas and biomass, and to a lesser extent, the price of grid-electricity. For given biomass and natural gas prices one can determine the price of CO₂, which results in the same MESP for both situations. This “break-even” CO₂ price (\$/ton) for the current price of poplar in Spain (5 \$/GJ) and historical average price of natural gas (9 \$/GJ) is 84.7 (POX), 79.8 (ATR), 71.7 (SMR) and 31.8 (TR). Obviously, the “break-even” CO₂ price is high for plant configurations (POX, ATR and SMR) whose efficiency significantly increases when importing fossil energy, unlike the TR configuration whose break-even CO₂ price is much lower and closer to historical prices. Therefore, it is not expected that ATR, SMR and POX configurations would benefit from the sale of excess of GHG savings if it were allowed in the future and therefore, should be designed to import fossil energy.

4. Conclusions

In previous work, the production of bioethanol from biomass via indirect circulating fluidized bed gasification and catalytic

synthesis plant was assessed [33]. The plant was designed to be energy self-sustained with biomass having a plant size of 500 MWh in terms of energy content (HHV) of feedstock [33]. In this work, two options are investigated to economically enhance bioethanol production: either (i) import fossil energy in the form of natural gas and electricity to displace biomass and economically optimize the plant, while still producing ethanol that can be qualified as renewable; or (ii) trade CO₂ emissions when more CO₂ is saved displacing petroleum-based gasoline than required by renewable regulations. To this end, a combined LCA and economic analysis is carried out for four process configurations, each using a different light hydrocarbon reforming technology: partial oxidation (POX), steam methane reforming (SMR), tar reforming (TR) and autothermal reforming (ATR) [33]. A detailed Well-to-Tank LCA of the four configurations is carried out. The hypothetical plant is assumed to be located in a suitable location in Spain, in order to obtain more realistic results. For the four configurations, the LCA analysis indicates that if the plant is energy self-sustained by biomass, the GHG emissions associated with ethanol are much lower than those required by European regulations, around 90% reduction with respect to a fossil fuel reference against 60% reduction imposed by regulations. Therefore, there is a margin to either import fossil energy or sell CO₂ allowance in order to enhance profitability. The latter option is not regulated by the European Commission for this kind of facility but it is explored here.

As natural gas is imported and displaces biomass, maintaining the energy content of the feedstock, the production of bioethanol and other alcohols increases, indicating that for this process, clean syngas production by biomass gasification is less efficient than natural gas reforming. When the maximum amount of natural gas is imported, so that the limit of GHG is reached, high energy efficiency to alcohols, as a fraction of energy in feedstock, is achieved: 43.8% (POX configuration), 41.2% (TR configuration), 40.3 (SMR configuration) and 37.8% (ATR configuration). This means an increase in energy efficiency to alcohols of 3.7% points for POX and SMR configurations, 3% for SMR configuration and 2.2% for TR configuration, compared to the case of energy self-sustained with biomass.

The main conclusions of the analysis are: (i) when the maximum amount of fossil energy is imported, the production cost of the POX configuration is around 10–15% lower than other configurations, for a wide range of biomass and natural gas prices. Considering an average historical price of natural gas (9 \$/GJ) and the current price of poplar in Spain (5 \$/GJ), the minimum ethanol selling price for an internal rate of return of 10% is 0.8 \$/L for the POX configuration; (ii) the trade of CO₂ emissions is not cost-competitive against the import of natural gas if CO₂ emission prices remain within historical European prices. The CO₂ emission price would have to double or even quadruple the highest CO₂ historical price (22 \$/ton), for CO₂ emission trading to be a cost-competitive option.

Thus, it can be concluded that the most profitable configuration of a thermochemical biorefinery for bioethanol production amongst those proposed in this paper is that which makes use of POX reforming technology, regardless of the option selected to exploit the CO₂ emission allowance.

Future work includes examining other options to exploit the excess of CO₂ emission saving. For instance, selling the CO₂ captured in the Selexol units to nearby facilities for fuel/chemical production, also known as Carbon Capture and Use (CCU). This option can be interesting depending on the price of CO₂ as a raw material. The LCA analysis had to be adjusted to reflect the use of the products which are generated from the sold CO₂. As the excess of CO₂ emission saving is larger than the CO₂ physically available from the Selexol units in all plant configurations, there would be a margin to either import fossil energy or trade CO₂ emissions. Another

option would be to store the CO₂ captured in the Selexol units (Carbon Capture and Storage, CCS). This would reduce the CO₂ emissions, which could then be further exploited to import more fossil energy and increase the efficiency of the plant [56]. This massive use of fossil energy with CCS may be interesting in regions where fossil fuel is cheap. It should be investigated if this option is cost-competitive as further investment and operating costs are necessary for CO₂ compression, conditioning and transport before storage. Finally, for regions where there is an excess of biomass, this will be cheap and self-sufficiency operation with biomass will be favoured. Particularly, if abundant waste biomass is available, such as forest residue, the greenhouse gas emissions will be reduced significantly as most of fossil carbon emission of the life cycle usually comes from the biomass cultivation stage [30]. This improved environmental performance could be exploited by selling more CO₂ allowances if this were allowed in the future by the ERED.

Acknowledgements

This work has been self-financed. Abengoa Bioenergy is gratefully acknowledged for providing technical information for the assessment. We also gratefully acknowledge Blanca María Pedregal Solano for setting up the LCA calculation tools.

References

- [1] REN21. Renewables 2014 Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat). <<http://www.ren21.net/ren21activities/globalstatusreport.aspx>>; 2014.
- [2] Cherubini F, Strømman AH. Life cycle assessment of bioenergy system: state of the art and future challenges. *Bioresour Technol* 2011;102:437–51.
- [3] Cherubini F, Bird ND, Cowie A, Jungmeier G, Schlamadinger B, Woess-Gallasch S. Energy and greenhouse gas based LCA of biofuels and energy systems. *Resour Conserv Recycl* 2009;53:434–47.
- [4] Directive 2009/28/EC of the European parliament and of the council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. *Official Journal of the European Union*.
- [5] Maes D, Dael MV, Vanheusden B, Goovaerts L, Reumerman P, Márquez-Luzardo N, et al. Assessment of the sustainability guidelines of EU renewable energy directive: the case of biorefineries. *J Clean Prod* 2015;88:61–70.
- [6] Crutzen PJ, Mosier AR, Smith KA, Winiwarter W. N₂O release from agrobiological production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. *Atmos Chem Phys Discuss* 2007;7:1191–205.
- [7] Hoefnagels R, Smeets E, Faaij A. Greenhouse gas footprints of different biofuel production systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:1661–94.
- [8] Subramani V, Gangwal SK. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol. *Energy Fuels* 2008;22:814–39.
- [9] Spivey JJ, Egebebi A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass derived syngas. *Chem Soc Rev* 2007;36:1514–28.
- [10] Haro P, Ollero P, Villanueva Perales AL, Vidal-Barrero F. Potential routes for thermochemical biorefineries. *Biofuels Bioprod Bioref* 2013;7:551–72.
- [11] Brown TR. A techno-economic review of the thermochemical cellulosic biofuel pathways. *Bioresour Technol* 2015;178:166–76.
- [12] Datar RP, Shenkman RM, Cateni BG, Huhnke RL, Lewis RS. Fermentation biomass-generated producer gas to ethanol. *Biotechnol Bioeng* 2004;86:587–94.
- [13] Advanced Ethanol Council. <<http://advancedethanol.net/>>.
- [14] Integrated Biorefineries. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. US Department of Energy. <<http://energy.gov/eere/bioenergy/integrated-biorefineries>>.
- [15] Chornet M. Introduction to Enerkem. In: SGC international seminar on gasification 2014. <<http://conference.sgc.se/?pg=1445785>>; 15–16th October, 2014.
- [16] McKinstry N, Doyal R, Henderson M, Wendland W, Dinneen B, et al. Ethanol industry outlook. Renewable Fuel Association. <<http://www.ethanolrfa.org/page/-/rfa-association-site/Resource%20Center/2014%20Ethanol%20Industry%20Outlook.pdf?nocdn=1>>; 2014 [accessed in March 2015].
- [17] Roy P, Tokuyasu K, Orikasa T, Nakamura N, Shiina T. A review of life cycle assessment of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Jpn Agric Res Quart* 2012;46(1):41–57.
- [18] Morales M, Quintero J, Conejeros R, Aroca G. Life cycle assessment of lignocellulosic bioethanol: environmental impacts and energy balance. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;42:1349–61.
- [19] Fu G, Chan A, Minns D. Life cycle assessment of bioethanol derived from cellulose. *Int J Life Cycle Assess* 2003;8:137–41.

- [20] Pourbafrani M, McKechnie J, Shen T, Saville BA, MacLean HL. Impacts of pre-treatment technologies and co-products on greenhouse gas emissions and energy use of lignocellulosic ethanol production. *J Clean Prod* 2014;78:104–11.
- [21] Shadbahr J, Zhang Y, Khan F. Life cycle assessment of bioethanol production from woodchips with modifications in the pretreatment process. *Appl Biochem Biotechnol* 2015;175:1080–91.
- [22] Guo M, Littlewood J, Joyce J, Murphy R. The environmental profile of bioethanol produced from current and potential future poplar feedstocks in the EU. *Green Chem* 2014;16:4680.
- [23] Petrou EC, Pappis CP. Bioethanol production from cotton stalks or corn stover? A comparative study of their sustainability performance. *Sustain Chem Eng* 2014;2:2036–41.
- [24] Juneja A, Kumar D, Murthy GS. Economic feasibility and environmental life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic feedstock in Pacific Northwest U.S. *J Renew Sustain Energy* 2013;5:023142.
- [25] Mu S, Seager T, Rao PS, Zhao F. Comparative life cycle assessment of lignocellulosic ethanol production: biochemical versus thermochemical conversion. *Environ Manage* 2010;46:565–78.
- [26] Kou N, Zhao F. Effect of multiple feedstock strategy on the economic and environmental performance of thermochemical ethanol production under extreme weather conditions. *Biomass Bioenergy* 2011;35:608–16.
- [27] Daystar JS, Venditti RA, González R, Jameel H, Jett M, Reeb CW. Impact of feedstock composition on alcohol yields and greenhouse gas emissions from the NREL thermochemical ethanol conversion processes. *BioResources* 2013;8(4):5261–78.
- [28] Don O'Connor. Advanced biofuels – GHG emissions and energy balances: a report to IEA bioenergy task 39. Report T39-T5; 25 May, 2013.
- [29] Muth Jr DJ, Langholtz MH, Tan ECD, Jacobson JJ, Schwab A, Wu MM, et al. Investigation of thermochemical biorefinery sizing and environmental sustainability impacts for conventional supply system and distributed pre-processing supply system designs. *Biofuels Bioprod Bioref* 2014;8:545–67.
- [30] Daystar J, Reeb C, Venditti R, Gonzalez R, Puettmann ME. Life-cycle assessment of bioethanol from pine residues via indirect biomass gasification to mixed alcohols. *Forest Prod Soc* 2012;62(4):314–25.
- [31] Phillips S, Aden A, Jechura J, Dayton D, Eggeman T. Thermochemical ethanol via indirect gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory. Report No.: NREL/TP-510-41168, Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the Department of Energy; April, 2007.
- [32] Villanueva Perales AL, Reyes Valle C, Ollero P, Gómez-Barea A. Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification. *Energy* 2011;36:4097–108.
- [33] Reyes Valle C, Villanueva Perales AL, Vidal-Barrero F, Gómez-Barea A. Technoeconomic assessment of biomass-to-ethanol by indirect fluidized bed gasification: Impact of reforming technologies and comparison with entrained flow gasification. *Appl Energy* 2013;109:254–66.
- [34] Prieto G, Serra JM, Martínez A, Sanz JL, Caraballo J, Arjona R. Methods for obtaining a multimetallic sulfurous catalyst and use thereof in a method for producing higher alcohol by catalytic conversion of synthesis gas. Patent n° US 2012/0202898 A1.
- [35] Borriegter H, Van Paasen SVB, Bergman PCA, Könemann JW, Emmen R, et al. “OLGA” tar removal technology: Proof-of-Concept (PoC) for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems. Energy Centre of Netherlands. Report No.: ECN-C-05-009; January, 2005.
- [36] Borriegter H, Bolhár-Nordenkamp M, Deurwaarder EP, Eriksson T, Könemann JW, et al. “OLGA” optimum: improving the economics of integrated biomass gasification plants by extension of the functionalities of the OLGA tar washer. Energy Centre of Netherlands. Report No.: ECN-E-06-048; November, 2006.
- [37] Könemann JK. Olga tar removal technology: biomass gasification to electricity. Dhalman Filter Technology. <<http://www.dahlman.nl>>.
- [38] Gasol Carles M, Gabarrella Xavier, Anton Assumpció, Rigola Miquel, Carrasco Juan, Ciria Pilar, et al. LCA of poplar bioenergy system compared with Brassica carinata energy crop and natural gas in regional scenario. *Biomass Bioenergy* 2009;33:119–29.
- [39] González-García Sara, Gasol Carles M, Gabarrella Xavier, Rieradevall Joan, Teresa Moreira M, Feijoo Gumersindo. Environmental profile of ethanol from poplar biomass as transport fuel in Southern Europe. *Renewable Energy* 2010;35:1014–23.
- [40] González-García Sara, Bacenetti Jacopo, Murphy Richard J, Fiala Marco. Present and future environmental impact of poplar cultivation in the Po Valley (Italy) under different crop management systems. *J Clean Prod* 2012;26:56–66.
- [41] Edwards R, Larivé J-F, Beziat J-C. Well to wheel analysis of future fuels and powertrains in the European context. European Commission Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport, IET. <<http://iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/downloads>>; July, 2011.
- [42] Estadísticas de la Comisión Nacional del Chopo. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Gobierno de España: <<http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/estadisticas/Estadisticas-chopo.aspx>> [accessed January 2013].
- [43] IPCC. 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories, chapter 11: N₂O emissions from managed soils, and CO₂ emissions from lime and urea application. In: Eggleston HS, Buendia L, Miwa K, Ngara T, Tanabe K, editors. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. Japan: Published: IGES. <<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol4.html>>; 2006.
- [44] Complete list of standard values, version 4-Public. Biograce project. <www.biograce.net>. [accessed January 2013].
- [45] Verma SS, Niwa T, Okazaki K. Kinetics of N₂O formation/destruction from coal combustion at low temperatures. *Int J Energy Res* 2001;25:165–86.
- [46] Ecoinvent Database. <<http://www.ecoinvent.org/database/>>.
- [47] European Platform on Life Cycle Assessment: European Life Cycle Database. <http://eplca.jrc.ec.europa.eu/?page_id=126>.
- [48] Observatorio de la electricidad en España. <http://www.wwf.es/que_hacemos/cambio_climatico/nuestras_soluciones/energias_renovables/observatorio_de_la_electricidad/>.
- [49] Cherubini F, Jungmeier G. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy and chemicals from switchgrass. *Int J Life Cycle Assess* 2010;15:53–66.
- [50] Alicia Gregorio Arroyo. El suministro de gas natural. Comisión Nacional de la Energía. <<http://www.cne.es/cne/doc/jornadas/cursomadrid/PDF51.pdf>>.
- [51] Energy prices and taxes. Quarterly statistics. Fourth quarter 2012. International Energy Agency. ISSN 0256-233.
- [52] Evolución del mercado de energía eléctrica. Septiembre 2014. <<http://www.omie.es>>.
- [53] The EU Emissions Trading System (EU ETS). <http://ec.europa.eu/clima/publications/docs/factsheet_ets_en.pdf> [accessed November 2014].
- [54] Vertis Environmental Finance. <<http://vertis.com>>.
- [55] Informe de precios energéticos combustibles y carburantes. IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). Informe n° 86, Agosto 2013. <<http://www.idae.es>>.
- [56] Haro P, Aracil C, Vidal-Barrero F, Ollero P. Rewarding of extra-avoided GHG emissions in thermochemical biorefineries incorporating Bio-CCS. Submitted to Applied Energy.

