

Resumen Trabajo Fin de Máster

Ingeniería Química

Estudio tecno-económico de una Biorrefinería Termoquímica basada en DME como producto intermedio

Autor: Esther Navarro Cintas

Tutor: Pedro García Haro

Dep. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Resumen

Este proyecto persigue reevaluar los análisis económicos que se hicieron del concepto de biorrefinería termoquímica basada en DME como producto intermedio en la tesis doctoral en la que se basa este proyecto con el fin de analizar las implicaciones de los nuevos descubrimientos realizados en el laboratorio y demostrar la importancia de la multi-producción.

Para ello, se han realizado varias simulaciones del proceso, cambiando ligeramente su configuración inicial y desarrollando un nuevo tren de separación debido a la presencia de nuevos productos como el etil acetato y de los recientes análisis y resultados obtenidos en el laboratorio hasta el día 8 de Julio de 2016.

La metodología seguida ha sido la realización de experimentos en el laboratorio para modelar alguna sección de la planta completa y, después, en base a esos resultados simular de nuevo la planta. Este proceso se ha realizado de forma iterativa hasta llegar a un consenso de aceptación de resultados entre laboratorio y simulación para cada sección. En este trabajo se ha logrado simular bien la etapa de carbonilación pero no se ha llegado a afinar la simulación de la hidrogenación que quedaría aún por pulir.

Las perspectivas económicas obtenidas tras las evaluaciones de los distintos casos han sido mejores que la del caso inicial pero aún queda desarrollar bastante el proceso para que se pueda llevar a una mayor escala de forma rentable.

Resumen	iii
Índice	v
0 Palabras claves	6
1 Introducción	7
2 Objetivo y Alcance	8
3 Descripción del proceso	9
3.1. <i>Objetivo del proceso</i>	9
4 Estudio en laboratorio	10
4.1. <i>Análisis de la reacción de carbonilación</i>	10
4.2. <i>Análisis de la reacción de Hidrogenación</i>	10
5 Simulación	11
5.1. <i>Descripción general</i>	11
5.2. <i>Simulación del caso base</i>	11
5.3. <i>Simulación del caso máximo EtOH</i>	11
5.4. <i>Simulación del caso máximo EtOH y producción de MeOH</i>	11
6 Resultados y discusión	15
6.1. <i>Resultados y conclusiones del caso base</i>	15
6.1.1. <i>Aspectos a mejorar</i>	15
6.2. <i>Resultados y conclusiones del caso máximo EtOH</i>	16
6.3. <i>Resultados y conclusiones del caso máximo EtOH y producción de MeOH</i>	16
7 Conclusiones	17

0 PALABRAS CLAVES

Con el fin de facilitar el entendimiento del trabajo fin de máster completo se desglosan las palabras claves del proyecto en inglés acompañada de su traducción en español.

- Thermochemical/Termoquímica
- Platform chemical/Producto intermedio
- Carbonylation/Carbonilación
- Hydrogenation/Hidrogenación
- Dimethyl Ether (DME)/ Dimetil éter
- Ethanol/Etanol
- Methanol/Metanol
- Ethyl acetate/Etil acetato
- Methyl acetate/Metil acetato

1 INTRODUCCIÓN

Cada vez más, se hace patente la necesidad de procesos más respetuosos con el medio ambiente debido al crecimiento de población, industria y nivel de vida que experimenta la sociedad. De este modo, es claro el aumento de demanda de combustibles y productos de uso diario por los miles de millones de habitantes del planeta. Por tanto, se debe cambiar la filosofía industrial buscando procesos con menores emisiones y residuos, mayor eficiencia y compactos, lo que se denomina intensificación de procesos. En base a este concepto y bajo las premisas del objetivo europeo 2020, se estudia en este trabajo la síntesis de etanol a partir de biomasa utilizando el dimetiléter (DME) como producto intermedio, de modo que en un solo proceso se puedan obtener varios productos a partir de una fuente renovable, como es la biomasa.

Este trabajo se apoya y busca proponer mejoras o alternativas dentro del proyecto BIOTER en base a los datos recientes de laboratorio. Dicho proyecto busca producir biocombustibles de segunda generación (Bioetanol), electricidad y otros productos químicos (acetato de metilo, H_2 , DME, entre otros) resultantes del propio proceso de síntesis del biocombustible. Para ello, se concibe el concepto de biorrefinería termoquímica mediante gasificación, basada en una ruta indirecta de síntesis utilizando DME como producto intermedio, el cual permite la síntesis del bioetanol y otros compuestos, además de ser en sí mismo un producto. Como consecuencia de la poligeneración de productos, tanto energéticos como químicos, la biorrefinería puede llegar a ser rentable en un futuro ya que permite la diversificación de los sectores de negocio, reduciendo su dependencia a la evolución del mercado y a la economía de escala.

El proceso que se propone presenta una serie de ventajas e inconvenientes que hacen de él un proceso atractivo pero que, a su vez, debe ser mejorado para poder llevarse a la realidad con cierto nivel de rentabilidad y eficiencia. Las principales ventajas se pueden vislumbrar en los párrafos anteriores como, por ejemplo:

- (a) Reducción de incertidumbre de precio en el mercado a causa de la diversificación de ingresos gracias a la coproducción.
- (b) Mejor integración energética y material gracias al uso de platform chemical y la poligeneración de productos.
- (c) Reducción de costes de catalizador, puesto que no se requiere elevada selectividad como en la ruta directa.
- (d) Condiciones de operación moderadas y suaves (170-250 °C y 10-30 bar) en las distintas reacciones con lo que se reducen costes de operación e inversión.

Sin embargo, también existen ciertos inconvenientes que frenan el avance y desarrollo de este concepto de biorrefinería:

- (a) La ruta termoquímica, tanto gasificación como pirolisis, implica condiciones de operación severas, provocando una gran dependencia con la economía de escala.
- (b) La necesidad de tratamientos de acondicionamiento y limpieza del gas de síntesis aumenta considerablemente los costes con respecto a las refinerías actuales de combustibles fósiles.
- (c) Al ser una planta de poligeneración es más compleja de diseñar y evaluar, ya que involucra varias alternativas de cálculo de eficiencia energética [2].

Como consecuencia de estas características se realizan estudios como el que se desarrolla en este trabajo para poder solventar o reducir los inconvenientes y potenciar las ventajas. Por tanto, se va a partir de una configuración de proceso expuesta en el paper 5 ([3]) de la tesis doctoral “Biorefineries based on DME as platform chemical” ([1]) y de datos de laboratorio recientes a raíz de los cuales surgen nuevos estudios y mejoras del caso de base.

2 OBJETIVO Y ALCANCE

Este trabajo persigue el estudio del proceso del proyecto BIOTER desde su última versión, reflejado en la tesis doctoral “Biorefineries based on DME as platform chemical” para modificar y mejorar el proceso en base a nuevos datos experimentales obtenidos tras la redacción de la misma. También, se busca proponer nuevos experimentos con los que se puedan contrastar los datos simulados y así tener un estudio lo más representativo posible de la realidad.

Con todo ello, se busca realizar un estudio tecno-económico de la bioerrefinería termoquímica para dos modos de operación distintos y así inclinarse por uno de los dos o incluso uno intermedio que pueda surgir.

3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

A continuación se pasa a describir el proceso en el que se basa este trabajo para poder entender en apartados posteriores los estudios y simulaciones realizados. Dicho proceso es la alternativa SR-01 desarrollada y analizada en [3]. El principal objetivo de esta alternativa es tener etanol como producto principal y electricidad utilizando una alimentación de 2.140 toneladas secas de virutas de chopos (poplar chips) al día para generar 500 MW_{th} en base de poder calorífico superior.

3.1. Objetivo del proceso

Este proceso tiene como finalidad la síntesis de Etanol a partir de biomasa utilizando como producto intermedio el DME. Para ello, son necesarios una serie de tratamientos y reacciones que tienen la siguiente secuencia. En primer lugar, la biomasa (sólida) debe ser secada, triturada y gasificada para obtener un gas de síntesis formado principalmente por CO e H₂. Dicho gas, debe someterse a una serie de etapas de purificación y acondicionamiento para tenerlo en las condiciones necesarias para llevar a cabo la síntesis de los distintos productos y evitar compuestos indeseados. Una vez se tiene el gas de síntesis en las condiciones aptas para su conversión se somete a las reacciones mostradas en la Figura 1: síntesis de metanol (MeOH) a partir de CO e H₂, síntesis de DME a partir de MeOH, síntesis de metilacetato (MA) a partir de DME y síntesis de etanol (EtOH) a partir de MA, pudiéndose agrupar estas dos últimas en una sola etapa, denominada hidrocarbonilación. A esta secuencia reactiva se le añadirán otras reacciones que tienen lugar en el proceso, según se ha detectado en experiencias desarrolladas en el laboratorio. En ellas se obtiene un nuevo producto, el Etil acetato, cuyo valor económico es elevado, introduciendo así un caso de estudio nuevo con respecto a los estudios en los que se basa este trabajo.

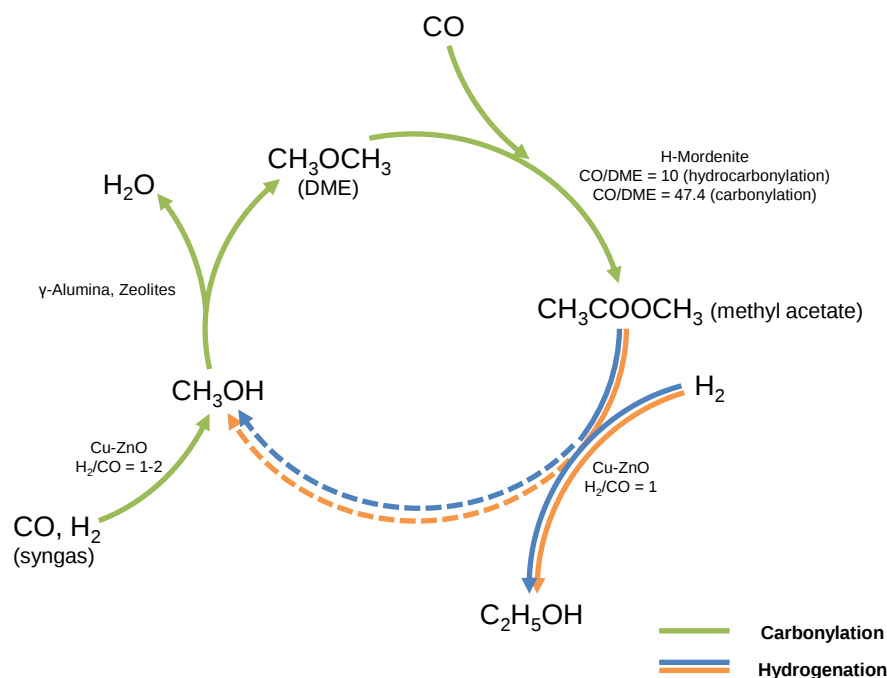


Figura 1. Secuencia reactiva del proceso.

Como se puede apreciar no se forma únicamente etanol sino que de este proceso surgen otros productos como el metil acetato, el H₂, el propio DME e incluso electricidad, generada a partir de las corrientes residuales del proceso.

4 ESTUDIO EN LABORATORIO

Se han realizado varios estudios de laboratorio con el fin de desarrollar el proceso y obtener datos que permitan su correcta modelización en Aspen Plus. Para ello, se ha estudiado la reacción de carbonilación y la de hidrogenación en la planta piloto del laboratorio del departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla.

4.1. Análisis de la reacción de carbonilación

En estudios posteriores a la redacción de la tesis doctoral en la que se basa este trabajo y previos a este trabajo se ha comprobado que se forma acetato de etilo como subproducto durante la carbonilación cuando la conversión de acetato de metilo a etanol es incompleta, reaccionando parte del acetato de metilo con el propio etanol. Este hecho se ha incluido en el estudio de este, puesto que es vital tenerlo en cuenta por dos motivos:

- 1) Al producirse este compuesto, la mezcla de productos se hace más compleja con la aparición de nuevos azeótropos, por lo que la separación de los distintos productos será más compleja que en el caso base.
- 2) Este nuevo producto, el acetato de etilo, tiene más valor en la industria que el acetato de metilo, por lo que reportaría más beneficios. Sin embargo, su producción implica consumo de etanol (producto principal) por tanto, se deberá valorar hasta qué punto es interesante maximizar su producción, apareciendo dos posibles modos de operación de la biorrefinería, uno para maximizar producción de etanol y otro para maximizar producción de etil acetato.

En experiencias de laboratorio desarrolladas durante la elaboración de este trabajo se reprodujeron las condiciones de operación de simulación para obtener resultados que permitieran modelar dicha reacción y así obtener resultados representativos de la realidad por medio de la simulación del proceso.

4.2. Análisis de la reacción de Hidrogenación

Para esta etapa del proceso se han realizado pruebas en diferentes condiciones para estudiar los factores condicionantes y su efecto. Además, se han reproducido distintas situaciones que permitieran modelar esta reacción en Aspen pero no sea llegado aún obtener un modelo aceptable por lo que se deberá seguir trabajando en este objetivo. Sin embargo, se han extraído conclusiones bastante importantes como el efecto que tiene la relación H_2/MA a la entrada del reactor de hidrogenación sobre la conversión del MA, que ha sido tenida en cuenta en las simulaciones de este trabajo.

5 SIMULACIÓN

5.1. Descripción general

En su mayoría las simulaciones de los estudios realizados a lo largo de este proyecto son parecidas a la del caso base pero con ciertas modificaciones resultantes de las conclusiones de los experimentos de laboratorio y con la salvedad de que se inicia la simulación con el syngas, omitiendo la simulación de las secciones de pretratamiento y la gasificación de la biomasa.

En primer lugar, el método termodinámico usado para toda la simulación es el mismo, sin hacer distinción entre las secciones, como en el caso base. Este método termodinámico es el ENRTL-RK, seleccionado en base a los compuestos presentes en todo el proceso, y el software empleado es Aspen Plus V8.4.

Las secciones que se han modificado en estas simulaciones respecto a la del caso base son las de hidrocarbonilación, síntesis de metanol y DME y la sección de separación.

5.2. Simulación del caso base

La simulación de este caso es diferente a la de los demás y es la base sobre la que se han desarrollado los demás. Dicha simulación sigue el diagrama de flujo mostrado en Figura 2.

5.3. Simulación del caso máximo EtOH

Con esta simulación se busca optimizar la producción de etanol en el proceso teniendo en cuenta los nuevos datos de laboratorio. Por tanto, se ha modificado el diagrama de flujo con respecto al caso base pero sin perder su fundamento, tal y como se puede observar en la Figura 3.

5.4. Simulación del caso máximo EtOH y producción de MeOH

En esta simulación se pretende verificar la ventaja que supone tener multiproducción. Para ello, se ha considerado MeOH como otro producto objetivo en el proceso ya que solo implica añadir una columna de destilación a la configuración del caso anterior, ver Figura 4.

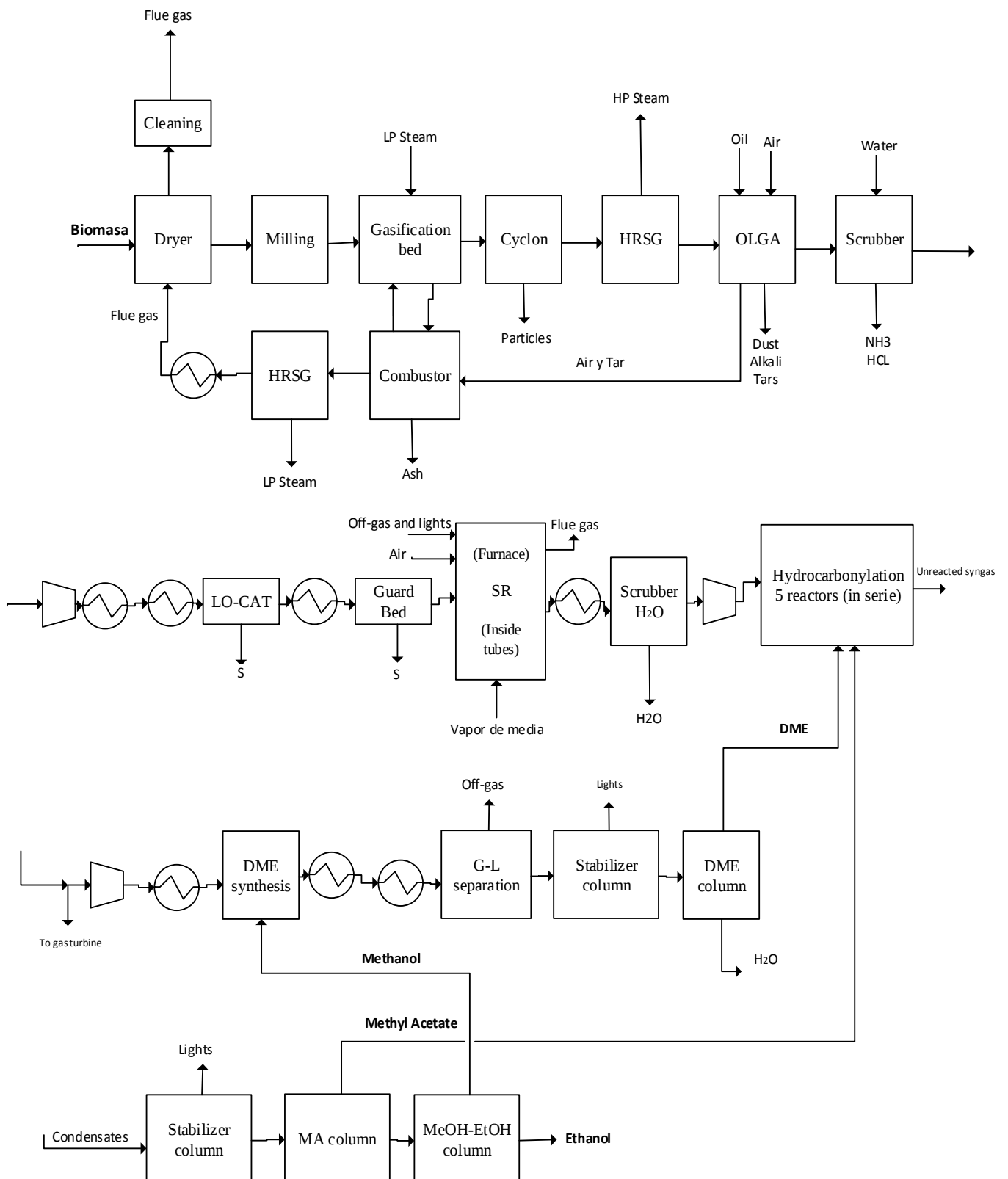


Figura 2. Diagrama de proceso del caso base.



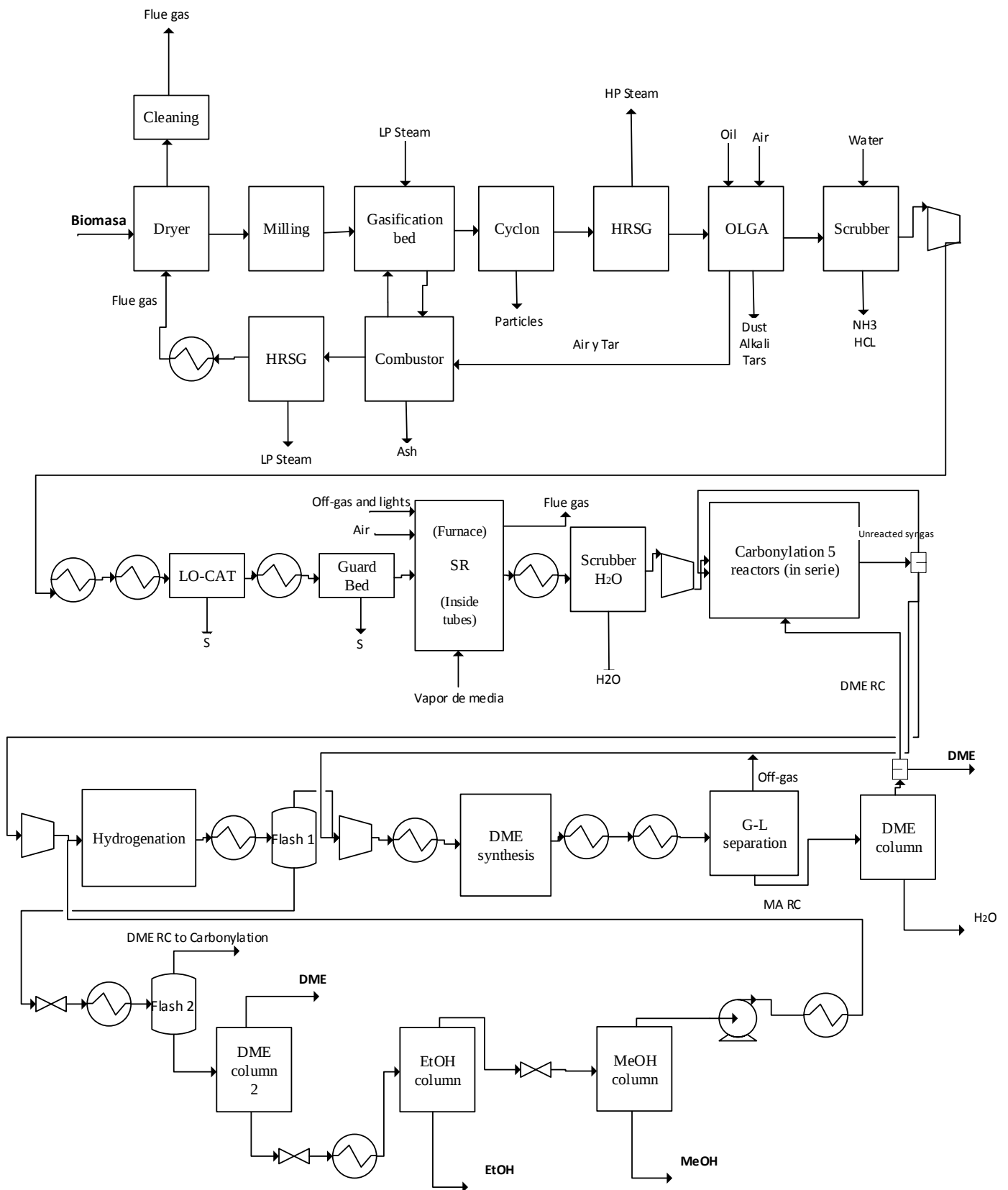


Figura 4. Diagrama de proceso del caso máximo EtOH y producción de MEOH.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Resultados y conclusiones del caso base

Los costes totales de operación para este caso es de unos 78,56 M USD₂₀₁₀/año, siendo el coste de biomasa unos 48 M USD₂₀₁₀/año, el coste fijo 26 M USD₂₀₁₀/año, el coste de catalizador 3 M USD₂₀₁₀/año y 1,56 M USD₂₀₁₀/año de otros costes variables.

La inversión total de la planta resultó 421,51 M USD₂₀₁₀/año, siendo la inversión de gasificación de 80 M USD₂₀₁₀/año, de la limpieza y acondicionamiento del gas de 100 M USD₂₀₁₀/año, 20 M USD₂₀₁₀/año de la síntesis de DME, 5 M USD₂₀₁₀/año de la separación de productos, 115 M USD₂₀₁₀/año en los intercambios de calor y generación de energía y finalmente 101,51 M USD₂₀₁₀/año imputados a costes indirectos.

De este modo, la tasa interna de rentabilidad para este caso base es de un 10,44 %. Del estudio de sensibilidad de los costes respecto a la tasa interna de rentabilidad se tiene la Figura 5, en la que se observa como una disminución de la TIR provoca un aumento bastante importante en los costes totales de operación y de inversión total de la planta. Por el contrario, al disminuir la TIR también lo hacen los ingresos que generan el etanol y la electricidad.

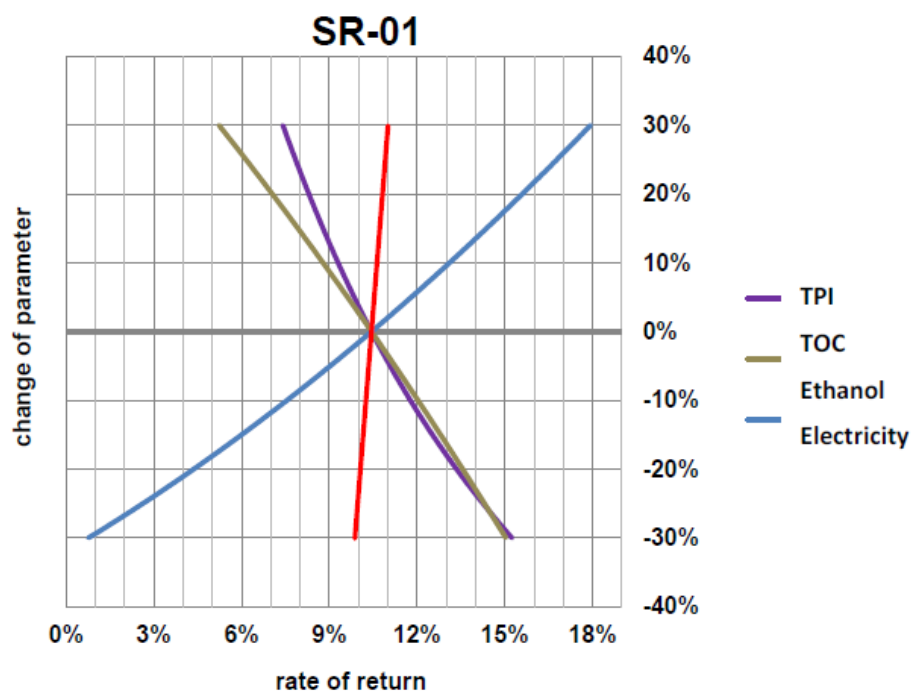


Figura 5. Análisis de sensibilidad a la TIR [1].

Debido al alto precio de la biomasa y el precio de venta moderado del Etanol la inversión total de la planta es crítica cuando se utiliza procesos como este con hidrocarbonilación, por lo que la rentabilidad del proceso es cuestionable. Además, la inversión total de la planta es muy sensible a las variaciones del precio de venta del etanol, lo que provoca la necesidad de buscar alternativas que diversifiquen los ingresos y así se consiga disminuir esta dependencia.

6.1.1. Aspectos a mejorar

Implementar el proceso de forma que se reduzca la dependencia con los precios de Mercado, diversificando los costes generando otros productos y optimizando el proceso buscando aumentar la producción de aquellos productos con mayor valor.

6.2. Resultados y conclusiones del caso máximo EtOH

Se han realizado los balances de materia y energía del proceso, obteniéndose una generación neta de energía del 10%. De este modo, la venta de energía eléctrica es otro ingreso a tener en cuenta en la evaluación económica.

En cuanto a la evaluación económica se ha de decir que la inversión no se recupera en los 20 años que se imponen sino que se necesita un par de años más. Para que se recuperase la inversión en 20 años la TIR deberá ser de 9,66% en lugar del 10% que se ha supuesto. Entre los aspectos a destacar están los costes fijos de operación que son lo que tienen mayor influencia sobre el coste de operación total, al contrario que en el caso base que es el coste de la biomasa.

6.3. Resultados y conclusiones del caso máximo EtOH y producción de MeOH

Al igual que en el caso anterior, se han realizado los balances de materia y energía del proceso, obteniéndose una generación neta de energía del 10%. De este modo, la venta de energía eléctrica es otro ingreso a tener en cuenta en la evaluación económica.

En este caso, la evaluación económica desemboca en que la inversión no se recupera en los 20 años que se imponen sino que se necesita un año más, siendo necesario menos tiempo que en el caso anterior. Del mismo modo, si se deseara recuperar la inversión en 20 años la TIR sería 9,84%, más próximo al 10% supuesto. Esto se debe a la multiproducción que permite diversificar ingresos.

Finalmente, se tiene el mismo efecto de los costes fijos de operación que en el caso anterior siendo una diferencia con respecto al caso base.

7 CONCLUSIONES

Tras comparar los dos casos de análisis, la conclusión es que en estas configuraciones, la multiproducción es bastante beneficiosa para la viabilidad económica del sistema, sin ningún efecto importante sobre la inversión total de la planta ni los costes totales de operación. Debido a esto, se recomienda buscar la multiproducción para diversificar ingresos.

En cuanto al caso base se refiere, el coste total de operación más importante no son los costes fijos sino el coste de biomasa. Esto se debe a los cambios que se han realizado en el proceso con respecto al caso base. Sin embargo, la principal inversión sigue siendo en todos los casos la inversión en intercambiadores de calor y la planta de potencia.

Atendiendo a los análisis y resultados de laboratorio, es evidente la necesidad de continuar con los experimentos para obtener más información que permita reproducir de forma aproximada la realidad.

El etil acetato es un aspecto muy importante en el sentido de que es un producto con mucho valor en el mercado. Sin embargo, en estas condiciones de operación se hace inviable su comercialización puesto que se produce en cantidades tan pequeñas que no se factible obtenerlo con la pureza necesaria. Por tanto, se recomienda investigar la forma de mejorar la producción de EA para hacer viable la separación del mismo en las condiciones de mercado.

Para concluir, este proceso está mejorando pero le queda aún mucho por desarrollar para poder ser llevado a una escala mayor de forma viable económicamente. Con este trabajo fin de máster se ha tenido una evolución positiva del proceso pero aún necesita más para ser posible a escala industrial.