

**TESIS DOCTORAL**

**ESTUDIO TECNO-ECONÓMICO Y  
ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE LA  
PRODUCCIÓN DE BIOBUTADIENO A  
PARTIR DE BIOETANOL**

**Autor: Camilo Ernesto Cabrera Camacho**  
**Directores: Dr. Ángel L. Villanueva Perales**  
**Dr. Pedro Ollero de Castro**

**Departamento de Ingeniería Química y Ambiental**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**  
**Universidad de Sevilla**  
**2020**





Tesis Doctoral

# ESTUDIO TECNO-ECONÓMICO Y ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE LA PRODUCCIÓN DE BIOBUTADIENO A PARTIR DE BIOETANOL

Autor:

D. Camilo Ernesto Cabrera Camacho

Directores:

Dr. D. Ángel Luis Villanueva Perales

Dr. D. Pedro Ollero de Castro

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



# AGRADECIMIENTOS

---

Este estudio ha sido posible gracias a la excelente guía de mis directores de tesis, Dr. Ángel Luis Villanueva Perales y Dr. Pedro Ollero de Castro, cuyo esfuerzo, dedicación y enseñanza agradezco enormemente, siendo partes esenciales en el cumplimiento de este trabajo. Me gustaría agradecer también al Dr. Bernabé Alonso Fariñas por su invaluable ayuda en la realización de este estudio. También me gustaría agradecer al Dr. Fernando Vidal Barrero por sus aportes y comentarios.

Particularmente debo agradecer a mi familia, mis padres Nelcy y Arturo, mis hermanos Carlos y Natalia, por su apoyo incondicional, amor, paciencia y entrega a lo largo de los años, que ha sido vital para alcanzar este logro, que también es de ellos. A la memoria de mis abuelos Roberto Camacho y José Elías Cabrera, por siempre en mis recuerdos. Al ánimo desde la distancia de las abuelas Rosa Monje y Carmen Mera.

Gracias también a mis compañeros de oficina, especialmente a mi compañera de proyecto Gracia María Cabello González, por su apoyo profesional y personal en el doctorado.

Finalmente, el agradecimiento al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de la República de Colombia, Minciencias, junto con la Gobernación del Departamento del Huila por la Convocatoria 677 de Doctorados en el Exterior, por la beca doctoral que me permitió desarrollar mis estudios y llevar a cabo este proyecto.



# ÍNDICE

---

|   |      |
|---|------|
| AGRADECIMIENTOS .....   | I    |
| ÍNDICE .....  | III  |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | V    |
| ÍNDICE DE TABLAS .....  | VII  |
| NOMENCLATURA .....  | IX   |
| RESUMEN.....  | XIII |
| ABSTRACT .....  | XV   |
| 1. INTRODUCCIÓN .....   | 1    |
| 2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE LA TESIS.....                                | 15   |
| 2.1 Objetivo general .....  | 16   |
| 2.2 Objetivos específicos .....   | 16   |
| 3. METODOLOGÍA.....   | 19   |
| 3.1 Recopilación de datos cinéticos de los catalizadores considerados ..... | 20   |
| 3.1.1 Escenarios de estudio para el proceso de un paso .....                | 21   |
| 3.1.2 Escenarios de estudio para el proceso de dos pasos .....              | 22   |
| 3.2 Diseño conceptual de los procesos de uno y dos pasos .....              | 24   |
| 3.3 Modelado y simulación en Aspen Plus .....                               | 26   |
| 3.3.1 Métodos termodinámicos .....  | 26   |
| 3.3.2 Modelado del sistema de reacción.....                                 | 29   |
| 3.3.3 Otras unidades de proceso y convergencia de la planta .....           | 42   |
| 3.3.4 Integración energética de la planta .....                             | 46   |
| 3.4 Evaluación tecno-económica .....  | 49   |
| 3.5 Análisis de ciclo de vida .....   | 52   |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....  | 57   |
| 4.1 Diseño conceptual. Configuraciones del proceso .....                    | 57   |
| 4.1.1 Diagrama de bloques para el proceso de un paso .....                  | 57   |
| 4.1.2 Diagrama de bloques para el proceso de dos pasos.....                 | 60   |
| 4.1.3 Balances de masa y energía.....                                       | 63   |
| 4.2. Evaluación económica .....   | 71   |
| 4.3 Análisis de ciclo de vida .....   | 77   |
| 4.3.1 Potencial de calentamiento global (GWP100) .....                      | 78   |
| 4.3.2 Consumo de agua (WC).....   | 83   |
| 4.3.3 Demanda acumulada de energía no renovable (CED no renovable) .....    | 86   |

|  |     |
|--|-----|
| 4.3.4 Demanda acumulada de energía renovable (CED renovable) .....                                 | 89  |
| 4.3.5 Asignación de impactos ambientales .....   | 92  |
| 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....  | 101 |
| 6. PUBLICACIONES .....   | 105 |
| REFERENCIAS.....   | 117 |
| APÉNDICE 1. CORRECCIÓN POR AGUA EN EL CATALIZADOR Hf-Zn PARA EL MODELO DEL REACTOR DE UN PASO..... | 127 |
| APÉNDICE 2. INVENTARIOS DEL ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE LOS ESCENARIOS DE ESTUDIO.....            | 133 |
| APÉNDICE 3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA EN OTRAS CATEGORÍAS DE IMPACTO AMBIENTAL..... | 137 |
| APÉNDICE 4. MÉTODOS TERMODINÁMICOS .....   | 139 |

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Tendencias del precio de etanol, butadieno y petróleo entre 2008-2018.....  | 2  |
| <b>Figura 2.</b> Típica planta de olefinas con la producción de 1,3-BD. Basado en [22]. .....  | 3  |
| <b>Figura 3.</b> Diagrama general del proceso Lebedev para la producción de 1,3-BD a partir de etanol. 6   |    |
| <b>Figura 4.</b> Descripción general del enfoque metodológico para la evaluación del proceso de producción de 1,3-BD a partir de bioetanol.....                | 20 |
| <b>Figura 5.</b> Algoritmo de cálculo del reactor de un paso teniendo en cuenta la presencia de polares medidos experimentalmente en el etanol alimentado..... | 36 |
| <b>Figura 6.</b> Límites del sistema para el ACV de la producción de 1,3-BD a partir de bio-etanol. ....   | 53 |
| <b>Figura 7.</b> Diagrama de bloques del proceso de un paso para la producción de 1,3-BD a partir de etanol.....   | 59 |
| <b>Figura 8.</b> Diagrama de bloques del proceso de dos pasos para la producción de 1,3-BD a partir de etanol.....   | 62 |
| <b>Figura 9.</b> Distribución del Precio Mínimo de Venta de Butadieno (PMVB) para cada escenario. ...  | 72 |
| <b>Figura 10.</b> Sensibilidad del CAPEX y el precio de mercado de etanol sobre el PMVB para los escenarios del proceso de un paso. ....                       | 74 |
| <b>Figura 11.</b> Sensibilidad del CAPEX y el precio de mercado de etanol sobre el PMVB para los escenarios del proceso de dos pasos. ....                     | 76 |
| <b>Figura 12.</b> GWP100 para casos de un paso considerando el fin de vida de 1,3-BD como SBR. ...   | 79 |
| <b>Figura 13.</b> GWP100 para casos de dos pasos considerando el fin de vida de 1,3-BD como SBR. 81  |    |
| <b>Figura 14.</b> Consumo de agua (WC) para los casos de un paso. ....   | 84 |
| <b>Figura 15.</b> Consumo de agua (WC) para los casos de dos pasos.....  | 85 |
| <b>Figura 16.</b> Demanda acumulada de energía no renovable (CED) para el proceso de un paso. ....   | 87 |
| <b>Figura 17.</b> Demanda acumulada de energía no renovable (CED) para el proceso de dos pasos. .  | 88 |
| <b>Figura 18.</b> Demanda acumulada de energía renovable para el proceso de un paso. ....  | 90 |
| <b>Figura 19.</b> Demanda acumulada de energía renovable para el proceso de dos pasos. ....  | 91 |
| <b>Figura 20.</b> Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto GWP100 para todos los casos de estudio. ....           | 96 |
| <b>Figura 21.</b> Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto WC para todos los casos de estudio.....                | 97 |
| <b>Figura 22.</b> Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto CED no renovable para todos los casos de estudio. .... | 98 |
| <b>Figura 23.</b> Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto CED renovable para todos los casos de estudio. ....    | 99 |



# ÍNDICE DE TABLAS

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1.</b> Datos de partida para conversión de etanol y selectividad a carbono de los catalizadores de uno y dos pasos usados.....  | 23 |
| <b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas de los servicios industriales usados en las simulaciones. ....   | 47 |
| <b>Tabla 3.</b> Factores de coste para la estimación de los costos directos e indirectos.....  | 50 |
| <b>Tabla 4.</b> Datos para estimar el OPEX.....  | 51 |
| <b>Tabla 5.</b> Precios de productos (€ <sub>2018</sub> ) considerados en la evaluación económica. ....  | 52 |
| <b>Tabla 6.</b> Supuestos económicos para el análisis de flujo de caja. ....   | 52 |
| <b>Tabla 7.</b> Datos de partida del rendimiento del catalizador para el modelado del reactor y resultados del modelo del reactor. ....  | 64 |
| <b>Tabla 8.</b> Balance de materia y energía para los escenarios de un paso.....   | 66 |
| <b>Tabla 9.</b> Balance de materia y energía para los escenarios de dos pasos. ....  | 68 |
| <b>Tabla 10.</b> Resultados de la evaluación económica para cada escenario (€ <sub>2018</sub> ).....   | 73 |
| <b>Tabla 11.</b> Comparación de los factores de impacto en la producción de etanol para GWP en función de la localización de la planta y cultivos reportado por diferentes autores. .... | 80 |
| <b>Tabla 12.</b> Puntuaciones totales para los casos de estudio en GWP100.....   | 83 |
| <b>Tabla 13.</b> Valores usados para la asignación energética y económica.....   | 93 |
| <b>Tabla 14.</b> Asignación de impactos ambientales a cada producto en función del criterio energético y económico. ....   | 94 |



# NOMENCLATURA

---

|        |   |
|--------|---|
| 1,3-BD | 1,3-butadieno                                 |
| ACV    | Análisis de ciclo de vida                     |
| ACTD   | Acetaldehído                                  |
| ACTN   | Acetona                                       |
| BIP    | Parámetros de interacción binaria             |
| BR     | Brasil  |
| BTAL   | Butanal                                       |
| BTX    | Mezcla de benceno/tolueno/p-xileno            |
| CAPEX  | Gastos de capital                             |
| CED    | Demanda acumulada de energía                  |
| DEE    | Dietiléter                                    |
| DMF    | Dimetilformamida                              |
| DMSO   | Dimetilsulfóxido                              |
| ETE    | Evaluación tecno-económica                    |
| ETOH   | Etanol  |
| EU     | Europa  |
| GEI    | Gases de efecto invernadero                   |
| GWP100 | Potencial de calentamiento global en 100 años |
| HEN    | Red de intercambiadores de calor              |
| IFP    | Instituto francés del petróleo                |
| NRTL   | Modelo no aleatorio de dos líquidos           |
| OPEX   | Gastos operativos                             |
| PEC    | Costo de compra de los equipos                |
| PMVB   | Precio mínimo de venta de butadieno           |
| PSA    | Adsorción por oscilación de presión           |
| PTAR   | Planta de tratamiento de aguas residuales     |
| SBR    | Caucho de estireno-butadieno                  |
| SRK    | Ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong        |
| TIC    | Costo total de instalación                    |
| USA    | Estados Unidos de América                     |
| WC     | Consumo de agua                               |
| WHSV   | Velocidad espacial másica                     |

|                 |   |
|-----------------|---|
| $C_{ACTD,cons}$ | Átomos de carbono asociados a los moles consumidos de acetaldehído en el reactor    |
| $C_{ACTD,in}$   | Átomos de carbono asociados al acetaldehído en la entrada del reactor               |
| $C_{ACTD,rx}$   | Átomos de carbono que reaccionan procedentes del acetaldehído                       |
| $C_{ETOH,cons}$ | Átomos de carbono asociados a los moles consumidos de etanol en el reactor          |
| $C_{ETOH,in}$   | Átomos de carbono asociados al etanol en la entrada del reactor                     |
| $C_{ETOH,rx}$   | Átomos de carbono que reaccionan procedentes del etanol                             |
| $C_i$           | Átomos de carbono procedentes del etanol y acetaldehído asignados al componente $i$ |
| $C_{i,cons}$    | Átomos de carbono asociados a los moles consumidos del compuesto $i$ en el reactor  |
| $C_{i,gen}$     | Átomos de carbono asociados a los moles generados del producto $i$                  |
| $C_{i,in}$      | Átomos de carbono asociados al componente $i$ a la entrada del reactor              |
| $C_{in}$        | Átomos de carbono a la entrada  |
| $C_{i,out}$     | Átomos de carbono asociados al componente $i$ a la salida del reactor               |
| $C_{out}$       | Átomos de carbono a la salida del reactor   |
| $C_{rx}$        | Átomos de carbono que se distribuyen entre los productos de reacción                |
| $\%C_{error}$   | Porcentaje de error en el balance de átomos de carbono en el reactor                |
| $f$             | Factor de escalado en ecuación de costes de equipos                                 |
| $F_{i,in}$      | Caudal molar de componente $i$ a la entrada del reactor                             |
| $F_{i,out}$     | Caudal molar de componente $i$ a la salida del reactor                              |
| $HHV_i$         | Poder calorífico superior del componente $i$  |
| $H_{i,in}$      | Átomos de hidrógeno asociados al componente $i$ a la entrada del reactor            |
| $H_{in}$        | Átomos de hidrógeno a la entrada  |
| $H_{i,out}$     | Átomos de hidrógeno asociados al componente $i$ a la salida del reactor             |
| $H_{out}$       | Átomos de hidrógeno a la salida del reactor   |
| $\%H_{error}$   | Porcentaje de error en el balance de átomos de hidrógeno en el reactor              |
| $m_i$           | Pendiente del cambio de selectividad del producto $i$ por compuestos coalimentados  |
| $M_i$           | Rendimiento en kg de producto $i$ /ton 1,3-BD                                       |
| $M_T$           | Caudal másico total a la salida del reactor   |
| $N_{C,i}$       | Número de átomos de carbono en la molécula $i$                                      |
| $N_{H,i}$       | Número de átomos de hidrógeno en la molécula $i$                                    |
| $N_{O,i}$       | Número de átomos de oxígeno en la molécula $i$                                      |
| $O_{H_2O}$      | Átomos de oxígeno en el agua en salida del reactor                                  |
| $O_{i,in}$      | Átomos de oxígeno asociados al componente $i$ a la entrada del reactor              |
| $O_{in}$        | Átomos de oxígeno a la entrada del reactor  |

|                        |   |
|------------------------|---|
| $O_{i,out}$            | Átomos de oxígeno asociados al componente $i$ a la salida del reactor   |
| $O_{out}$              | Átomos de oxígeno a la salida del reactor   |
| $\%O_{error}$          | Porcentaje de error en el balance de átomos de oxígeno en el reactor  |
| $PM_i$                 | Peso molecular del componente $i$   |
| $R$                    | Parámetro de equipo usado para escalado en ecuación de costes   |
| $R_0$                  | Parámetro de equipo de referencia usado para escalado en ecuación de costes   |
| $\Delta S_{i/ACTD}$    | Cambio experimental de la selectividad del componente $i$ por efecto del ACTD   |
| $\Delta S_{i/DEE}$     | Cambio experimental de la selectividad hacia el producto $i$ por efecto del DEE                                       |
| $S_{ACTN-heavy}$       | Selectividad en carbono de la acetona a componentes pesados   |
| $S_{ACTN-propylene}$   | Selectividad en carbono de la acetona a propileno   |
| $S_{BTAL-heavy}$       | Selectividad en carbono del butanal a componentes pesados   |
| $S_i$                  | Selectividad experimental en carbono de un producto $i$   |
| $S_{i,f}$              | Selectividad final en carbono hacia el producto $i$   |
| $S_{i,H_2O/ETOH}$      | Selectividad hacia el componente $i$ con etanol azeotrópico (7.5% p/p de agua)  |
| $S_{i,H_2O/ETOH/ACTD}$ | Selectividad hacia el componente $i$ con etanol/acetaldehído y 7.5% p/p de agua para proceso de dos pasos             |
| $S_{i,0\%ACTD}$        | Selectividad experimental hacia el componente $i$ cuándo la concentración de ACTD en el alimento de etanol es 0% p/p  |
| $S_{i,10\%ACTD}$       | Selectividad experimental hacia el componente $i$ cuándo la concentración de ACTD en el alimento de etanol es 10% p/p |
| $S_{i,0\%DEE}$         | Selectividad experimental hacia el componente $i$ cuándo la concentración de DEE en el alimento de etanol es 0% p/p   |
| $S_{i,2.5\%DEE}$       | Selectividad experimental hacia el componente $i$ cuándo la concentración de DEE en el alimento de etanol es 2.5% p/p |
| $X_{ACTD}$             | Fracción másica de ACTD en el alimento al reactor (p/p)   |
| $X_{DEE}$              | Fracción másica de DEE en el alimento al reactor (p/p)  |
| $\Delta X_{ETOH/ACTD}$ | Cambio relativo experimental de la conversión de etanol por efecto del ACTD   |
| $\Delta X_{ETOH/H_2O}$ | Cambio relativo experimental de la conversión de etanol por efecto del agua   |
| $X_{0\%ACTD}$          | Conversión experimental del etanol por efecto del ACTD cuándo su concentración es 0% p/p                              |
| $X_{10\%ACTD}$         | Conversión experimental del etanol por efecto del ACTD cuándo su concentración es 10% p/p                             |
| $X_{ACTD,f}$           | Conversión fraccional final de acetaldehído   |
| $X_{ACTD/H_2O}$        | Conversión experimental fraccional de acetaldehído con 7.5% p/p de agua   |
| $X_{ACTN}$             | Conversión fraccional de la acetona   |
| $X_{BTAL}$             | Conversión fraccional del butanal   |
| $X_{ETOH,f}$           | Conversión fraccional final de etanol   |
| $X_{ETOH/H_2O}$        | Conversión experimental fraccional de etanol con 7.5% p/p de agua   |

|                          |  |
|--------------------------|--|
| $X_{\text{ETOH}0\%}$     | Conversión fraccional experimental del etanol anhidro en función de WHSV                           |
| $X_{\text{ETOH}7.5\%}$   | Conversión fraccional experimental del etanol con 7.5% p/p de agua en función de WHSV              |
| $\Delta Y_i$             | Cambio experimental relativo en el rendimiento hacia el componente i por el efecto del agua        |
| $Y_{\text{ETOH}0\%,i}$   | Rendimiento experimental de carbono hacia el componente i en etanol anhidro                        |
| $Y_{\text{ETOH}7.5\%,i}$ | Rendimiento experimental de carbono hacia el componente i en etanol con 7.5% p/p de agua           |
| $Y_i$                    | Rendimiento corregido de carbono hacia el componente i con etanol 7.5% en otros catalizadores      |
| $Y_{i,\text{original}}$  | Rendimiento experimental de carbono hacia el componente i en etanol anhidro en otros catalizadores |
| $\Omega$                 | Coste del equipo en ecuación de costes de equipos  |
| $\Omega_0$               | Coste del equipo de referencia en ecuación de costes de equipos                                    |

# RESUMEN

---

En esta tesis se ha investigado la economía y la sostenibilidad ambiental de la producción de 1,3-butadieno (1,3-BD) a partir de bioetanol, tanto en uno como en dos pasos de reacción, y comparado con el proceso actual de producción de 1,3-BD, basado en el craqueo catalítico de nafta. Para ello se partieron de datos de reacción, obtenidos en el marco del proyecto BIODIENE donde se desarrolla esta tesis, de catalizadores de uno y dos pasos operando en condiciones industriales, es decir, teniendo en cuenta la presencia de agua y otros coproductos en el etanol alimentado al reactor. A partir de estos datos de reacción se realizó el diseño conceptual de los procesos de uno y dos pasos, apoyándose en reglas heurísticas y considerando diferentes opciones de tecnologías de separación, dando lugar a los diagramas de flujo de los procesos. Estos procesos se modelaron, simularon y optimizaron energéticamente con el programa Aspen Plus V8.8, con el fin de obtener los balances de materia y energía, necesarios para la evaluación económica y de sostenibilidad ambiental. Con el objetivo de determinar la influencia de la selectividad catalítica a 1,3-BD en el estudio, se definieron dos escenarios por cada tipo de proceso, en uno usando los datos experimentales de reacción del proyecto BIODIENE y en el otro usando datos de reacción de los catalizadores más selectivos encontrados en literatura. Para la sostenibilidad económica de los cuatro escenarios se realizaron análisis de flujo de caja para determinar el precio mínimo de venta de 1,3-BD, con el fin de recuperar la inversión con la rentabilidad deseada, comparándose con el precio de mercado del 1,3-BD. Finalmente, se realizó el análisis de ciclo de vida de los escenarios de estudio, definiéndose tres casos por cada escenario con el objetivo de determinar la influencia de la localización geográfica de la planta, considerando los tres principales proveedores mundiales de etanol en la actualidad: Estados Unidos, Brasil y Europa. La combinación de los resultados económicos y de impacto ambiental permitió establecer los casos de estudio más prometedores para la producción de 1,3-BD.

Los resultados de la evaluación económica sugieren que la producción de 1,3-BD a partir de etanol sólo es rentable cuando los precios de mercado de etanol y 1,3-BD son favorables, debido fundamentalmente a que el precio del etanol es el factor dominante en los costes de producción. La viabilidad económica de los procesos de uno y dos pasos mejora cuanto más selectivo sea el catalizador, pues esto reduce el consumo de etanol por kg de 1,3-BD. El análisis de ciclo de vida muestra que, en comparación con la producción de 1,3-BD a partir de nafta, la producción a partir de bioetanol lleva a reducciones significativas de emisiones de gases de efecto invernadero y demanda de energía fósil, pero ocasiona un aumento considerable en otros factores de impacto ambiental como el consumo de agua y la demanda de energía renovable. Ya que el etanol es el principal contribuyente en todas las categorías de impacto, la selectividad del catalizador y la ubicación geográfica de la planta afectan significativamente la sostenibilidad ambiental del proceso. Considerando los resultados de las categorías de impacto estudiadas, la mejor ubicación sería Europa, con los menores valores en potencial de calentamiento global y consumo de agua, y la segunda menor en la categoría de demanda total de energía. Adicionalmente, se estudió la variabilidad en el cálculo de los impactos ambientales en base a la incertidumbre existente en las cargas ambientales asociadas al etanol, mediante el uso de factores de impacto del etanol tomados literatura. Se observó que la mejor localización de la planta cambiaba a Brasil, con los menores valores promedios en potencial de calentamiento global y consumo de agua.

# ABSTRACT

---

A process to produce 1,3-BD from ethanol in a one-step and two-step reactions were designed, considering Hf-Zn/SiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> as catalysts, respectively. The process design was made using experimental data from the catalyst performance under industrial conditions, considering the presence of water and other by-products in recycled ethanol to the reactor. The techno-economic and life cycle assessments of the process were performed and compared to the naphtha-cracking route. In the assessments four scenarios were defined, two scenarios for one-step process and two scenarios for two-step process, with the aim to evaluate the influence of catalyst selectivity on the process. For the life cycle assessment, three further cases for each scenario were defined to determine the influence of the geographical location of the production plant, considering the three world's major ethanol suppliers: The United States, Brazil and Europe.

The results of the economic evaluation suggest that 1,3-BD from ethanol is profitable when the combinations of catalytic performance to 1,3-BD, market prices of ethanol and 1,3-BD are favorable, because the cost of raw ethanol dominates production costs. In addition, the margin of profitability increases significantly with the catalyst selectivity to 1,3-BD since a lower amount of ethanol is necessary per tonne of 1,3-BD. The conclusion from the life cycle assessment are that: i) A shift from naphtha-derived butadiene to bio-butadiene can lead to substantial reductions in greenhouse gas emissions and fossil energy demand, but involves a significant rise on other environmental impacts, for instance, water consumption and renewable energy demand; ii) Being ethanol the major contributor to all environmental impact categories, the plant location is a key factor in the process sustainability. Europe is the best plant location, since it achieved the lowest scores for CO<sub>2</sub> emissions and water consumption and second best in CED impact category. When these results were compared with the literature, discrepancies were found, due to significant variation in the impact factors for ethanol used in the studies, being Brazil the best

plant location instead. The combined results of the techno-economic and life cycle assessment allowed to establish a clear superiority of the one-step process over the two-step process.

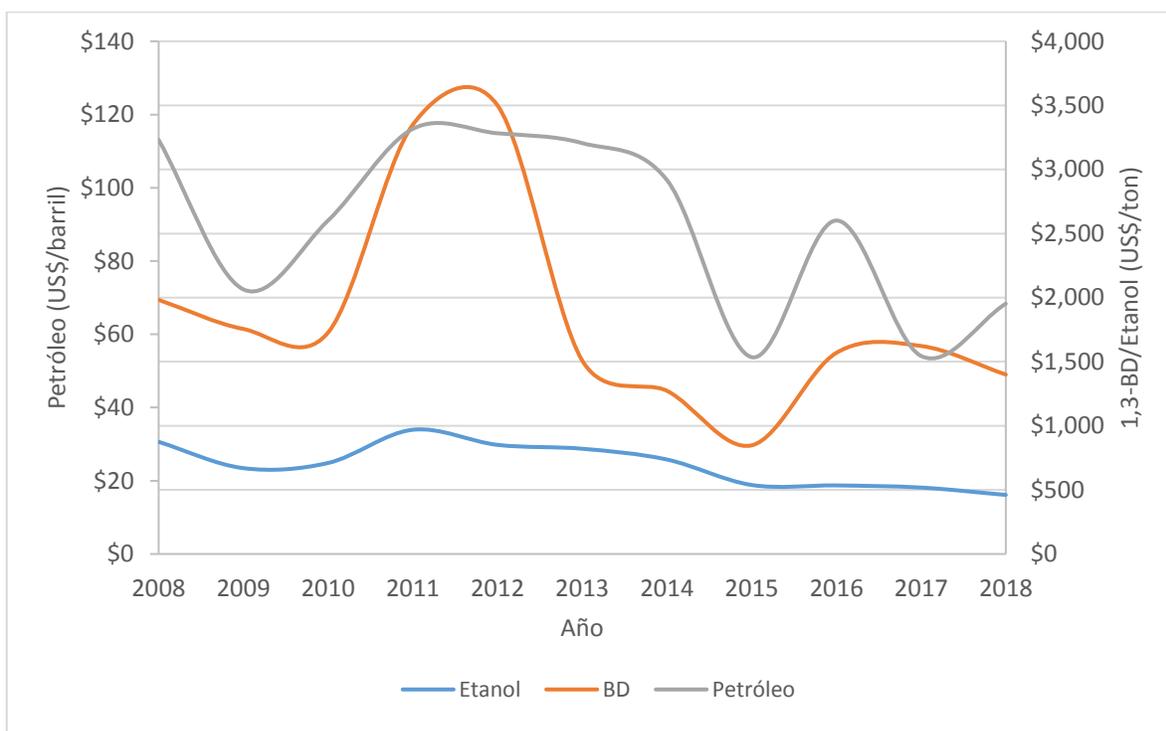
# 1. INTRODUCCIÓN

---

El 1,3-butadieno (1,3-BD) es un importante precursor químico en la industria química, siendo una materia prima esencial para la producción de cauchos sintéticos y elastómeros, siendo los más importantes en términos de volumen de mercado a nivel global el etilideno norborneno (~30%), el caucho de estireno-butadieno (~27%), el acrilonitrilo-butadieno-estireno (~14%), el látex de estireno-butadieno (~11%) y en menor proporción el adiponitrilo (6%) y el caucho de nitrilo (5%), entre otros [1]–[3]. La producción mundial de 1,3-BD en 2018 fue de 16 millones de toneladas, con una estimación para 2023 de 20 millones de toneladas métricas [4], como consecuencia de que existen más de 31 plantas de 1,3-BD planificadas o anunciadas y que se espera que empiecen a operar en ése periodo de tiempo. Las principales compañías productoras de 1,3-BD en el mundo son LyondellBasell Industries Holdings BV, China Petroleum & Chemical Corporation (Sinopec), BASF SE, Exxon Mobil Corporation and TPC Group, con una cuota de mercado de alrededor del 30% de la capacidad de producción total, siendo un mercado altamente competitivo y sin un claro dominador [3].

Por otro lado, se espera que el mercado mundial de 1,3-BD tenga una tasa de crecimiento anual de alrededor de 4% entre 2020-2024, debido principalmente al rápido crecimiento de la industria automovilística, junto con la creciente popularidad de vehículos eléctricos, que en última instancia impulsará la demanda global de 1,3-BD, como resultado del incremento en la demanda de neumáticos y plásticos ligeros en la fabricación automotriz, principalmente cauchos de estireno-butadieno (SBR), acrilonitrilo-butadieno-estireno y polibutadieno [3], [5]–[7]. Sin embargo, como resultado de la producción global de 1,3-BD y sus diversas aplicaciones, el mercado se ve afectado por distintas dinámicas que incluyen cambios en la producción de etileno (debido al gas de esquisto), fluctuaciones en los mercados energéticos y ciclos económicos generales (como la reciente caída en la producción y venta de automóviles), que junto con la naturaleza peligrosa del producto, podrían frenar el crecimiento del mercado [3], [7]. No obstante, el

crecimiento será sólido en las regiones dónde el mercado aún se está expandiendo, por ejemplo, en el noreste de Asia y particularmente en China, que debido a su continuo crecimiento económico y de la demanda del producto, posicionará al país como el mayor productor y consumidor de 1,3-BD del mundo. Por el contrario, en mercados más maduros como los de Europa occidental, Norteamérica y Japón, el crecimiento del mercado será significativamente más lento o incluso decrecerá entre 2020-2025 [3], [7].

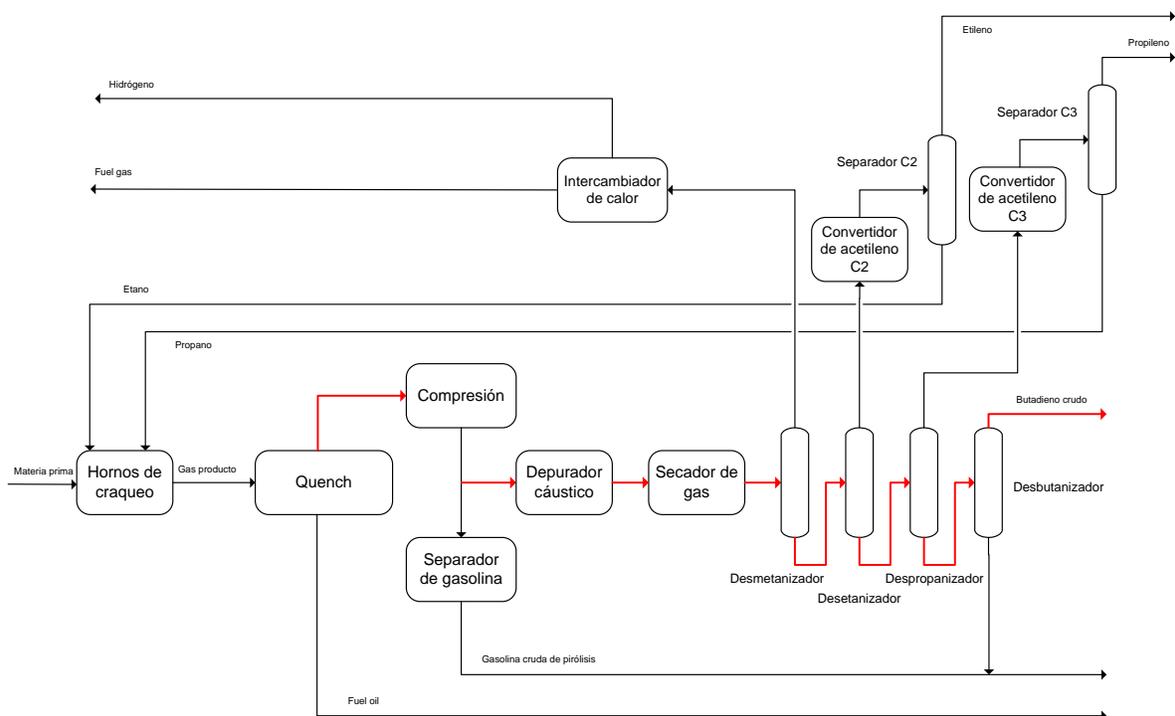


**Figura 1.** Tendencias del precio de etanol, butadieno y petróleo entre 2008-2018.

Por otra parte, los precios de mercado de 1,3-BD son altamente fluctuantes, presentando picos superiores a 3000 USD/ton (2012) hasta valores mínimos por debajo de 1000 USD/ton (2015) [8], como consecuencia de la variación del precio del petróleo, la producción de etileno por gas de esquisto y la disponibilidad y precio del 1,3-BD en el mercado [9], [10]. En la Figura 1 se observa la variación del precio del 1,3-BD a lo largo de 10 años, junto con la variación del precio del etanol y del barril de petróleo en el mismo período de tiempo [6], [8], [11]–[14]. Los precios del petróleo y del 1,3-BD están correlacionados ya que como se mencionó

anteriormente, el 1,3-BD es producido principalmente de fuentes fósiles, mientras que no se observa esa correlación entre los precios del etanol y el 1,3-BD.

Alrededor del 95% del 1,3-BD se obtiene como coproducto en la fabricación de etileno por craqueo con vapor de la nafta, mientras que el restante 5% se fabrica por la deshidrogenación catalítica oxidativa de n-butano y n-buteno (proceso Houdry) y deshidrogenación oxidativa de n-buteno (proceso Oxo-D o O-X-D) [9], [14]–[16]. En el craqueo catalítico de la nafta el rendimiento a 1,3-BD está entre 0,5 y 5 kg 1,3-BD por cada 100 kg nafta, dependiendo del tipo de nafta usada y de la severidad del craqueo [17], [18]. La Figura 2 muestra una típica planta de olefinas y el flujo de butadieno crudo (flechas marcadas en rojo). El 1,3-BD es posteriormente separado de los butenos mediante destilación extractiva [19]–[22].



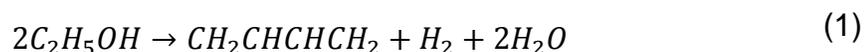
**Figura 2.** Típica planta de olefinas con la producción de 1,3-BD. Basado en [22].

La producción actual de 1,3-BD a partir de la nafta no es sostenible ya que la materia prima del proceso es un producto derivado del petróleo. Adicionalmente, el incremento pronosticado a corto plazo de la demanda de 1,3-BD no se puede suplir con la capacidad actual de las refinerías, debido a que el suministro de 1,3-BD

depende en gran medida de la producción y demanda de etileno. Como consecuencia, está surgiendo un renovado interés en la producción de butadieno a partir de bioetanol, el cual es una materia prima renovable abundante y disponible. En este sentido, algunos estudios confirman el potencial de la producción de 1,3-BD a partir de bioetanol, evaluando diferentes aspectos e indicadores con modelos simplificados del proceso de producción [22], [23].

El proceso de producción de 1,3-BD a partir de etanol data de 1903, cuando el investigador ruso Ipatiev obtuvo pequeñas cantidades de 1,3-BD (1.5% de rendimiento respecto al estequiométrico) al pasar etanol sobre polvo de aluminio. Doce años más tarde, Ostromisslensky reportó que se obtuvieron cantidades mayores de 1,3-BD mediante una mezcla de etanol y acetaldehído en una ruta de dos pasos. La síntesis se llevó a cabo mediante una deshidrogenación parcial de etanol a acetaldehído y su recombinación para obtener 1,3-BD con un rendimiento del 18%, sobre un catalizador de alúmina a una temperatura entre 440-460°C [9], [15], [23].

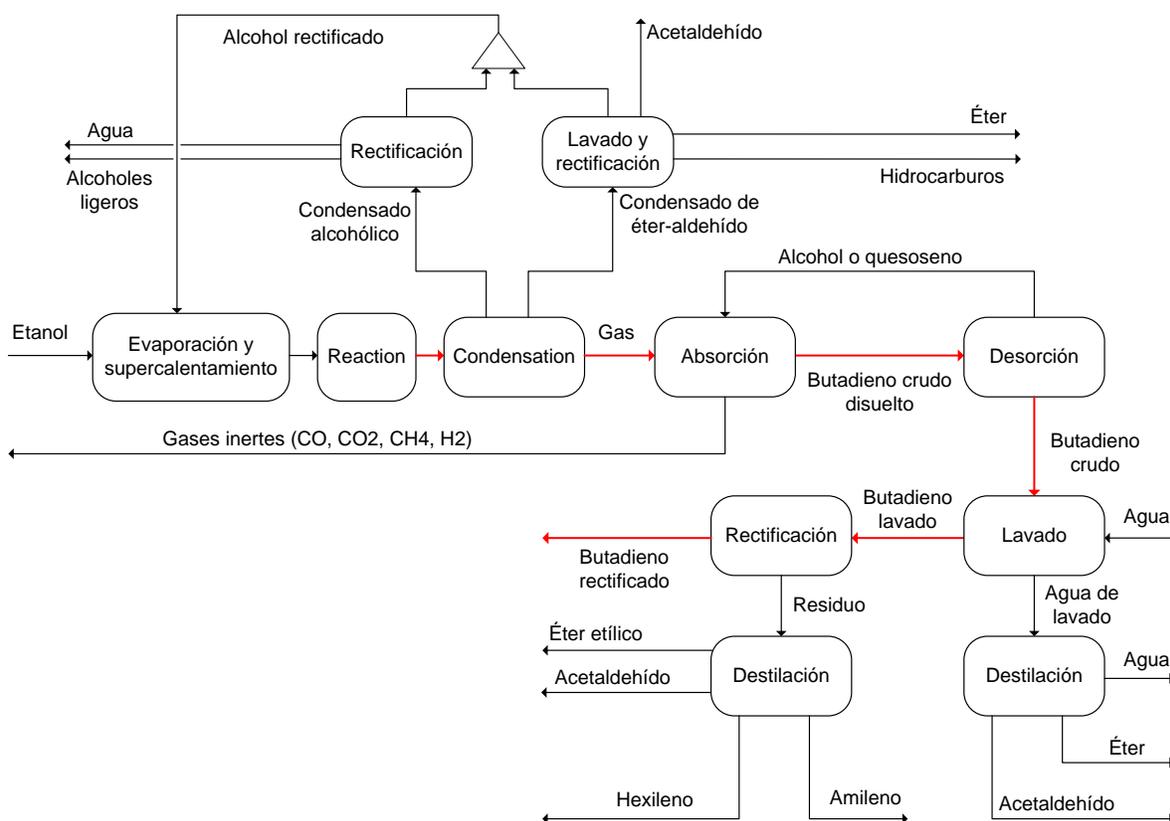
Posteriormente, en 1930, Lebedev propuso la conversión directa de etanol a 1,3-BD mediante un catalizador de óxido de zinc y alúmina a 400°C, alcanzando una selectividad hacia 1,3-BD de 18%, aunque con posteriores mejoras con un catalizador desconocido pudo alcanzar un 70% de selectividad a 1,3-BD [15], [23]. Ya sea mediante la ruta química de Lebedev (un paso) o de Ostromisslensky (dos pasos) la reacción global (ecuación (1)) implica la conversión dos moléculas de etanol a una molécula de 1,3-BD, una molécula de hidrógeno y dos moléculas de agua.



La reacción global ocurre mediante un conjunto de reacciones en serie, que, por simplicidad, pueden agruparse en dos: la reacción de deshidrogenación de etanol a acetaldehído (2) y la reacción entre el acetaldehído y el etanol para dar 1,3-BD y agua (3). En el proceso de dos pasos, el etanol es deshidrogenado parcialmente en un primer reactor (ecuación (2)), produciendo por cada molécula de etanol una de acetaldehído y una de hidrógeno, siendo este último separado y la mezcla de etanol/acetaldehído generada se alimenta a un segundo reactor, dónde es convertida a 1,3-BD a través de una reacción de condensación aldólica (ecuación (3)), generando una molécula de 1,3-BD y dos de agua. En el proceso de un paso las reacciones químicas (2) y (3) ocurren en un solo reactor sobre un mismo catalizador. Según la reacción global el rendimiento estequiométrico es de 0.587 kg 1,3-BD/kg etanol. Sin embargo, se generan muchos subproductos como resultado de la existencia de reacciones laterales, dando lugar a compuestos como etileno, propileno, butenos, acetaldehído, dietiléter, acetona, butanol, entre otros. Esto da lugar a menores rendimientos en base carbono de 1,3-BD, estando por ejemplo entre el 18-25% para los antiguos catalizadores de Lebedev (1933) [24] y Ostromisslensky (1947) [25], y entre 20-73% para la nueva generación de catalizadores [1], [26]–[32]. La formación de compuestos pesados, llamados aceites marrones, reduce la actividad catalítica, produce ensuciamiento de equipos y además su presencia dificulta la recuperación del etanol y acetaldehído por destilación [33].

El antiguo proceso industrial de un paso, proceso Lebedev [34], se puede ver en la Figura 3, donde las flechas rojas indican el flujo de 1,3-BD a través de la planta. El etanol fresco junto con el etanol recirculado procedente de las secciones de Rectificación y lavado es evaporado y sobrecalentado para luego alimentarse al reactor, generando los productos de reacción, que se separan en condensables y gases ligeros en la sección de Condensación. Posteriormente, a partir de los componentes condensados, se separan principalmente en agua, etanol rectificado, componentes polares (acetaldehído, éter y alcoholes ligeros) e hidrocarburos, de los cuales se recuperan y recirculan al reactor el etanol. A continuación, de la corriente rica en 1,3-BD (gases) se eliminan los gases inertes mediante la absorción

con etanol o queroseno, siendo posteriormente separados por desorción, obteniéndose butadieno crudo. El butadieno crudo se lava con agua para remover algunos compuestos polares. A continuación, el butadieno crudo es rectificado para remover compuestos como éter etílico, acetaldehído y otros más pesados como hexileno y amileno. Es interesante señalar que en este proceso el 1,3-BD no era separado de los butenos, siendo el butadieno rectificado alimentado directamente a los procesos de polimerización, en los cuales se obtenía el caucho sintético como producto principal y el 2-buteno como residuo, que se transformaba posteriormente a acetato de butilo [34].



**Figura 3.** Diagrama general del proceso Lebedev para la producción de 1,3-BD a partir de etanol.

No se ha encontrado un diagrama de bloques o de flujo de cómo era el proceso original de dos pasos. Sin embargo, sí se han encontrado mejoras del

mismo en una patente del Instituto Francés del Petróleo (IFP, 2018) [33]. Las mejoras más destacadas son: i) remoción de aceites marrones (compuestos oxigenados e hidrocarburos con temperaturas de ebullición entre 78-600 °C) mediante extracción líquido-líquido con hidrocarburos como solvente; ii) mejora de la separación de hidrógeno de la corriente producto del reactor de deshidrogenación mediante sustituyendo el agua por etanol como solvente de absorción; iii) en la separación del 1,3-BD de otros gases como productos de la segunda reacción, se usa etanol azeotrópico en lugar de etanol de baja graduación alcohólica, debido a que el 1,3-BD es más soluble en etanol. Con estos cambios no es necesario purgar para evitar la acumulación de aceites marrones, mejorando la eficiencia global del proceso, minimizando las pérdidas de etanol y acetaldehído, además de reducir el flujo de agua dentro del proceso significativamente, con la consiguiente disminución en el consumo de energía, tamaño de los equipos y mejora de la rentabilidad económica comparado con el proceso de dos pasos antiguo [33].

La producción industrial de 1,3-BD a partir de etanol se inició alrededor de 1920 y duró hasta la década de 1960 usando dos rutas de producción ya mencionadas: i) el proceso Lebedev (reacción en un paso) y ii) el proceso Ostromisslensky (reacción en dos pasos) [24], [34]. El proceso de dos pasos se desarrolló en Estados Unidos de América (USA) mediante la comercialización de este a través de Union Carbide y de la Carbon Chemical Corporation, mientras que el proceso de un paso se desarrolló principalmente en Rusia. Además de la diferencia obvia de los sistemas de reacción, lo que más distingue a los procesos de uno y dos pasos es la recirculación del etanol, ya que en el proceso de un paso se recircula a la entrada del único reactor, mientras que en el proceso de dos pasos la recirculación se efectúa tanto al primer como al segundo reactor, buscando una relación óptima de etanol/acetaldehído en la entrada del segundo reactor. Ambas rutas químicas dejaron de ser rentables debido al desarrollo de procesos de obtención de 1,3-BD a partir de la nafta derivada del petróleo [14], [25], [34], con excepción de China e India, donde operan cuándo las condiciones económicas son favorables [15].

El creciente interés en la producción de 1,3-BD a partir de etanol ha atraído el interés de tres de las más grandes productoras de caucho a nivel mundial, Goodyear, Michelin y Bridgestone, las cuales están desarrollando procesos para la producción de monómeros de caucho renovables a partir de biomasa [55]. Axens, IFP Energies Nouvelles (IFPEN) y Michelin lanzaron en 2013 el programa BioButterfly [56] para el desarrollo de un proceso sostenible de producción de biopolímeros a partir de biomásas de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> generación, mediante la producción de etanol, su transformación a butadieno y su posterior polimerización. En esta línea, el Instituto Francés del Petróleo (IFP) y Michelin, han desarrollado varias patentes relacionadas con la mejora del diseño del proceso de dos pasos [27] [57, 58].

En la última década, la mayoría de las investigaciones se han centrado en el desarrollo de catalizadores más selectivos y estables a través de un mejor conocimiento de los mecanismos de reacción, características ácido/base del catalizador, el impacto de los métodos de preparación y el efecto de las condiciones de reacción [1], [2], [29], [32], [35]–[39]. Para el proceso de un paso, el catalizador más estudiado es el de MgO/SiO<sub>2</sub>, originalmente usado a nivel industrial en el proceso Lebedev [9], [15], [37], [38]. La literatura reporta modificaciones hechas al catalizador de MgO/SiO<sub>2</sub> con el objetivo de mejorar el rendimiento [9], [15], por ejemplo, mediante la modificación de las propiedades del soporte de sílice y/o del método de preparación [9], [27], [40]–[42]. Las modificaciones mediante la adición de un metal de transición y/o el reemplazo del MgO por uno o más óxidos de metales de transición también se reportaron por varios autores [1], [2], [49], [50], [28], [36], [43]–[48].

Por otro lado, el catalizador comúnmente reportado para el proceso de dos pasos es el Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, usado inicialmente por la Union Carbide [25], [43], [51], del cual se han propuesto modificaciones, por ejemplo, usando sílice mesoporosa como soporte [39],[52]. Otros autores como Klein *et al.* [53] y Xu *et al.* [54] han propuesto zeolitas β y ZrO<sub>2</sub> como catalizador, respectivamente. A pesar de la numerosa literatura sobre desarrollo de catalizadores para la producción de 1,3-BD a partir de

etanol, las publicaciones sobre la evaluación tecno-económica y ambiental de esta nueva generación de catalizadores son muy escasas, tanto para el proceso de un paso como para el de dos pasos.

Para el proceso de un paso, sólo hay publicada una evaluación tecno-económica (ETE) que se refiere a una biorrefinería con dos líneas paralelas de producción, una para 1,3-BD y otra para  $\epsilon$ -caprolactama, con una capacidad de 86 kton/año de etanol para la línea de butadieno [55]. En ambas líneas de producción la materia prima fueron azúcares C6 y ambas líneas también compartieron un sistema de cogeneración. En aquel estudio, los autores consideraron hidrógeno, etileno, propileno, butenos y butanol como coproductos, mientras que los componentes pesados se quemaron para satisfacer la demanda energética del reactor catalítico. En el estudio se usaron dos tipos de catalizadores, un catalizador de Au/MgO/SiO<sub>2</sub> [2] y un catalizador no descrito, con 66% y 48% de selectividad en carbono a 1,3-BD, respectivamente. El estudio concluyó que la línea de 1,3-BD no era económicamente atractiva, debido a que los precios mínimos de venta del 1,3-BD (PMVB) fueron entre 3 y 5 veces más altos que el precio de mercado de 1,3-BD (900 €/ton).

Análogamente, sólo se ha publicado una ETE del proceso de dos pasos, por Burla *et al.* [51], donde se usa como materia prima etanol al 95% p/p, con una capacidad de producción de 200 kton/año de 1,3-BD, considerando como coproductos hidrógeno, mientras que los restantes coproductos de las reacciones se quemaron para producir energía térmica y satisfacer las necesidades energéticas de las secciones de reacción. En el primer reactor los autores usaron un catalizador de CuO-Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, con una selectividad en carbono a acetaldehído del 92%, con el restante 8% distribuido entre CO, CO<sub>2</sub>, metano, ácido acético, acetato de etilo, dietiléter y agua [56]. Por otro lado, en el segundo reactor se usó un catalizador de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, con una selectividad en carbono a 1,3-BD del 55%, con la generación de subproductos como butanol, butenos, etileno, acetato de etilo, dietiléter y agua [43]. Se empleó una relación molar de etanol/acetaldehído de 2.75 en la alimentación del segundo reactor. El estudio concluyó que el proceso es prometedor

a pesar de que el PMVB fue de 2346 €/ton para una tasa interna de retorno del 10%, debido a la posibilidad de alcanzar la rentabilidad con mejoras en el proceso junto con el crecimiento de la demanda de 1,3-BD en los próximos años.

En el trabajo de Liu *et al.* [57] se desarrolló un análisis de exergía, optimización e integración energética de la recuperación de etanol y acetaldehído dentro de una planta de producción de 1,3-BD a partir de etanol en dos pasos, con el objetivo de garantizar una alta pureza y recuperación del acetaldehído para su recirculación. Los autores reportaron una recuperación del 99.98% con una pureza del 95% p/p, mediante el uso de destilación extractiva usando como solvente agua, para romper el azeótropo del acetaldehído/dietiléter [57], principal cuello de botella del trabajo de Burla *et al.* [51], dónde la recuperación de acetaldehído fue muy pobre.

Con respecto al análisis de ciclo de vida (ACV) para el proceso de un paso, en el trabajo de Shylesh *et al.* [2] se analizaron las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) para la producción de 1,3-BD en USA, a partir de etanol maíz, desechos del cultivo de maíz y caña de azúcar proveniente de Brasil. El estudio utilizó un catalizador de Au/MgO/SiO<sub>2</sub> con un 94% de selectividad global a 1,3-BD debido al reciclaje de acetaldehído al reactor, considerando como coproductos de la planta hidrógeno, etileno y butenos. El enfoque del ACV fue de “cradle-to-grave”, asumiendo que el 1,3-BD se convierte en caucho de estireno-butadieno para llantas de automóviles, de las cuales el 44% se quema [58]. Los factores de impacto ambientales usados se tomaron de diferentes fuentes bibliográficas. El estudio concluyó que la huella de los GEI del etanol es clave en la reducción de las emisiones de GEI, debido a que una fuente de etanol con baja emisión permite alcanzar reducciones de GEI con respecto al proceso de 1,3-BD derivado de la nafta. Adicionalmente, reducciones sustanciales se pueden lograr por medio de la localización de la planta de 1,3-BD cerca de las refinerías de petróleo, con el objetivo de exportar el hidrógeno y aprovechar la infraestructura petroquímica.

Cespi *et al.* [23] investigaron el ACV para el proceso de uno y dos pasos, considerando el potencial de calentamiento global (GWP), la demanda acumulada

de energía (CED) y el consumo de agua (WC) como los principales indicadores de sostenibilidad ambiental. Los datos para el ACV se tomaron de un informe privado [59], dónde para el proceso de un paso se usó un catalizador de basado en Hf (72% de selectividad a 1,3-BD) [60] y para el proceso de dos pasos se utilizó un catalizador de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO (56.5% de selectividad a 1,3-BD) [61], patentados por BASF y Daicel Corporation, respectivamente. El estudio consideró una amplia variedad de coproductos: metano, éter etílico y acetaldehído para el proceso de un paso y etileno, buteno, butanol, butanal y alcohol crotilico para el proceso de dos pasos, mientras que asumieron que el etanol y el acetaldehído no convertido en los reactores se quemaba. El enfoque del estudio fue de “cradle-to-gate”, usando como método de impacto ReCiPe midpoint (H), la base de datos de Ecoinvent V3.1 (2014) y el programa computacional para ACV SimaPro V8.0.4.30. Para los diferentes orígenes del etanol considerados en el estudio: USA, Brasil (BR) y Unión Europea (EU), las puntuaciones de sostenibilidad ambiental para el proceso de dos pasos fueron peores en comparación con proceso de un paso, como resultado de la mayor cantidad de etanol usado en el proceso de dos pasos. Otras categorías de impacto de sostenibilidad ambiental (agotamiento de combustibles fósiles, ocupación de la tierra, ecotoxicidad terrestre, formación de material particulado y cambio climático) revelaron que el proceso de un paso usando etanol de Brasil genera el 1,3-BD más sostenible.

Finalmente, Farzad *et al.* [14] llevaron a cabo una ETE y un ACV de una biorrefinería usando como materia prima bagazo de caña de azúcar para la producción de etanol y electricidad, con la posterior conversión del etanol a 1,3-BD en un proceso de dos pasos, a través de un catalizador de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO con 92% de selectividad a 1,3-BD [25]. Los autores consideraron 2 escenarios: i) un escenario de autosuficiencia energética dónde una porción de la biomasa se quema en un sistema combinado de calor y potencia para satisfacer la demanda calor y de electricidad de la biorrefinería; ii) un escenario usando carbón en lugar de biomasa como combustible suplementario. Para ambos escenarios, los coproductos generados en la reacción de producción de 1,3-BD, tales como hidrógeno, etileno, propileno, butenos, acetato de etilo, entre otros, se quemaron para la producción de

energía. Con respecto al ACV, el estudio utilizó el método de impacto ambiental CML-IA Baseline, analizando todas las categorías de impacto incluidas en el mismo. El estudio concluyó que la producción de 1,3-BD a partir del bagazo de caña de azúcar no era rentable ya que los PMVB calculados, entre 2169-2407 €/ton y 1953-2166 €/ton para unas tasas internas de retorno de 12% y 10%, respectivamente, eran superiores a los precios históricos de mercado del 1,3-BD. No obstante, el proceso mostró beneficios ambientales mucho mayores que el proceso de 1,3-BD a partir de la nafta.

A partir de los estudios publicados en la literatura sobre la evaluación de los procesos de uno y dos pasos, brevemente descritos anteriormente, es necesario resaltar la dificultad que tiene comparar los aspectos económicos y ambientales de las dos alternativas, debido al uso de diferentes catalizadores, materias primas, capacidad de producción, uso final de los coproductos, configuraciones de proceso, localizaciones y uso de diferentes base de datos para los cálculos de ETE y ACV [2], [14], [23], [55]. Es importante resaltar que ninguno de los estudios reportados anteriormente tuvo en cuenta la presencia de agua en el etanol de alimento como una variable de diseño. De acuerdo a estudios experimentales que se han realizado en el marco del proyecto BIODIENE donde se lleva a cabo esta tesis, la presencia de agua en el etanol alimentado al reactor es un factor clave. Así, en el caso de catalizadores de un paso se ha observado que la presencia de agua en el etanol varía la conversión y la selectividad del catalizador, promoviendo la formación de productos no deseados (por ejemplo, etileno) e inhibiendo las reacciones de deshidrogenación de etanol y de condensación aldólica [38].

En catalizadores de dos pasos de  $Ta_2O_5/SiO_2$  se ha observado que el agua en la mezcla etanol/acetaldehído disminuye la conversión por paso de ambos, aunque apenas tiene efecto en la selectividad. No obstante, tanto para catalizadores de uno como dos pasos el agua tiene la ventaja de que reduce la desactivación catalítica por la deposición de coque. La elección del contenido de agua de la mezcla reactiva a la entrada del reactor debe hacerse teniendo en cuenta su impacto tanto en el sistema de reacción como en el de separación, que afectará a

la economía y sostenibilidad ambiental de la producción de 1,3-BD a partir de etanol. Esta elección también involucra al grado de pureza del etanol usado como materia prima. Por ejemplo si en vez de etanol anhidro se usase etanol hidratado (7.5% p/p), se reduciría el costo de la materia prima [12] y los impactos ambientales asociadas a la deshidratación del etanol.

Por otro lado, la evaluación del rendimiento catalítico del reactor bajo condiciones de operación industriales debe tener en cuenta también la recirculación de subproductos con el etanol al reactor. Esto fue estudiado para la tecnología antigua del proceso de un paso [24], siendo particularmente interesante la recirculación del acetaldehído, ya que favorecía el rendimiento a 1,3-BD (ecuación (3)). Con el reciente avance en el desarrollo de catalizadores en la producción de 1,3-BD a partir de etanol, estos efectos fueron evaluados nuevamente para el proceso de un paso dentro del proyecto BIODIENE [37], con factores clave como la temperatura de reacción, la velocidad espacial y la concentración en peso de los componentes coalimentados a la entrada del reactor. Se llegó a la conclusión de que la recirculación al reactor de compuestos como butanal y acetona deberían ser evitados, por la presencia de reacciones de condensación aldólica que producen compuestos pesados, mientras que el 1-butanol debe evitarse también porque lleva a la producción de butenos, difíciles de separar del 1,3-BD.

Por los motivos dados anteriormente, es esencial el uso de datos experimentales que recojan el efecto de las impurezas en el etanol (agua, subproductos de reacción) sobre el rendimiento de los catalizadores. De esta manera se podrá hacer un diseño realista de los procesos de uno y dos pasos y sólo así se podrán comparar con propiedad y en las mismas condiciones los aspectos económicos y ambientales de los dos tipos de procesos. Ninguna investigación previa conocida ha evaluado conjuntamente las dos alternativas de proceso con datos experimentales bajo condiciones de operación industriales y bajo un mismo marco metodológico y de suposiciones. La presente investigación aporta nueva información sobre el análisis tecno-económico y ambiental del proceso de producción de 1,3-BD a partir de etanol con base en datos experimentales de los

catalizadores más eficientes encontrados en la literatura hasta el momento [29], [37], [38], [62], obtenidos en condiciones industriales de operación. A partir de los datos de conversión y selectividad a los diferentes productos de reacción se ha realizado un diseño detallado y completo de los procesos de uno y dos pasos. La simulación rigurosa de ambos procesos en Aspen Plus ha permitido obtener los datos de proceso necesarios para llevar a cabo una evaluación económica y ambiental exhaustivas lo que finalmente permite compararlos entre sí y con la ruta actual de producción de 1,3-BD a partir de nafta.

## 2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE LA TESIS

---

Este trabajo de tesis se ha realizado en el seno del Grupo de Bioenergía de la Universidad de Sevilla (BEGUS) que tiene valiosos antecedentes en el desarrollo de proyectos de investigación en los últimos 15 años, tanto en el ámbito experimental como en el de diseño conceptual de biorrefinerías y en el análisis tecno-económico y ambiental de bioprocesos. Ejemplos de ello son los proyectos RENEW (2004-2007) del VI Programa Marco, Plan Nacional BIOCOM (2006-2008), CENIT I+IDEA (2007-2011) y CENIT SOST-CO2 (2008-2011) para el desarrollo de procesos termoquímicos para la producción de bioetanol a partir de biomasa. En los proyectos CENIT BIOSOS (2009-2011) y Plan Nacional BIOTER (2013-2015) se desarrollan nuevos conceptos de biorrefinería termoquímica. Finalmente, en los proyectos CENIT BIOANDALUS (2012-2014) y contrato 68/83 “Valorización de etanol” (2012-2015) se investigaron nuevos procesos de conversión catalítica de etanol a n-butanol y productos de mayor valor añadido.

En este contexto, la presente investigación se desarrolla dentro del proyecto “Producción de biobutadieno a partir de bioetanol” BIODIENE (CTQ2015-71427-R), financiado por el Ministerio Español de Economía, Industria y Competitividad (MINECO) a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), con el objetivo de investigar los aspectos claves de la producción de biobutadieno a partir de bioetanol, abarcando consideraciones de diseño de procesos, como del sistema de reacción, para la optimización del proceso en su conjunto y su posterior comparación económica y ambiental con la ruta derivada de la nafta, ya que actualmente el butadieno, una de las olefinas más importantes del sector petroquímico, es producido solamente a partir de recursos fósiles.

En una primera fase del proyecto BIODIENE, se seleccionaron los catalizadores de uno (Hf-Zn/SiO<sub>2</sub>) y dos pasos (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>) de entre los más prometedores encontrados en la literatura y se realizaron ensayos en laboratorio,

con el fin de desarrollar modelos matemáticos que permitiesen predecir los valores de rendimiento y selectividad a 1,3-BD en función de las condiciones de operación, del contenido de agua del etanol y de los subproductos recirculados a los reactores. El presente trabajo de tesis parte de los resultados experimentales obtenidos en esa primera fase del proyecto BIODENE. Los resultados experimentales correspondientes al catalizador de Hf-Zn/SiO<sub>2</sub> ya han sido publicados [37], [38], estando pendientes de publicación los correspondientes al catalizador Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>. El uso de dichos datos experimentales permite diseñar y evaluar la economía y sostenibilidad ambiental de los procesos de uno y dos pasos de manera más realista, cercano a la operación real de una planta industrial de producción de 1,3-BD a partir de bioetanol. Hasta el momento, ninguna investigación ha desarrollado una evaluación tecno-económica y ambiental de la nueva generación de catalizadores para la producción de 1,3-BD a partir de etanol teniendo en cuenta el efecto de las impurezas en el etanol (agua, subproductos de reacción recirculados) alimentado al reactor. Tampoco hasta ahora se habían evaluado las dos vías de producción bajo un mismo marco metodológico, lo que permite comparar en igualdad de condiciones ambos procesos, así como frente a la ruta convencional a partir de nafta, en términos económicos y de sostenibilidad ambiental.

## **2.1 Objetivo general**

El objetivo general de la presente tesis es la investigación de los aspectos claves de la producción de biobutadieno a partir de bioetanol, tanto en uno como dos pasos, abordando el diseño conceptual de los sistemas de reacción, separación y recirculación con el objetivo de evaluar la viabilidad económica y ambiental de las dos opciones y compararlas con la ruta basada en el craqueo de la nafta.

## **2.2 Objetivos específicos**

El objetivo general enunciado se va a alcanzar a través de los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar modelos de los reactores de uno y dos pasos a partir de los datos experimentales obtenidos en condiciones de operación similares a una operación industrial de los catalizadores seleccionados, para su uso dentro de la simulación de los procesos. Estos modelos tendrán en cuenta el efecto del agua y de las impurezas principales presentes en la alimentación al reactor y su efecto sobre el rendimiento del catalizador.

- Diseño conceptual, simulación rigurosa e integración energética de los procesos de uno y dos pasos, para generar datos para su evaluación económica y ambiental. Se consideran dos escenarios, tanto para el proceso de un paso como el de dos. En un primer escenario se utilizan datos experimentales de los catalizadores obtenidos en el proyecto BIODIENE y en un segundo escenario se usan datos experimentales de catalizadores reportados en literatura que presentan mayor selectividad a 1,3-BD, para evaluar el efecto de ésta sobre la economía y la sostenibilidad ambiental.

- Análisis tecno-económico y de ciclo de vida de la producción de 1-3, BD a partir de etanol en una y dos etapas para compararlos entre sí y con la ruta convencional a partir de nafta. Dentro del análisis de ciclo de vida, y para cada uno de los escenarios anteriormente definidos, se evalúan tres casos representativos en función de la posible localización geográfica de la planta, considerando las tres principales regiones productoras de etanol: Brasil (etanol de caña de azúcar), USA (etanol de maíz) y Europa (mezcla de etanol de diferentes cultivos).

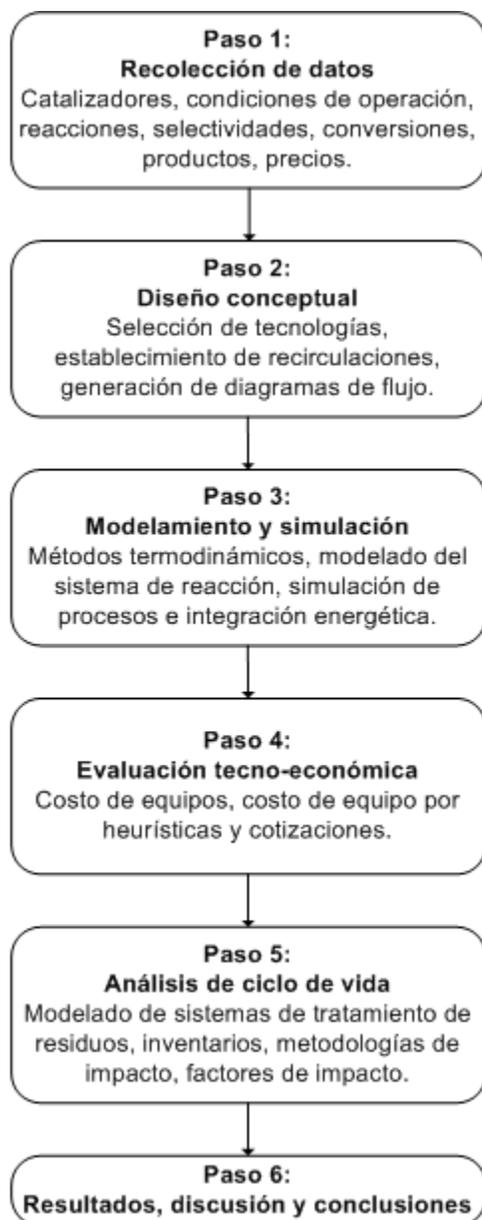


# 3. METODOLOGÍA

---

En este apartado se describe la metodología (Figura 4) usada para satisfacer los objetivos de la tesis. El primer paso es la recolección de datos sobre los catalizadores, condiciones de operación de estos y de las tecnologías antiguas de producción de 1,3-BD, productos, precios, etc.

El segundo paso es el diseño conceptual de los procesos de uno y dos pasos, apoyándose en reglas heurísticas y considerando diferentes opciones de tecnologías de separación, dando lugar a los diagramas de flujo de los procesos. Posteriormente, en modelado y simulación se lleva a cabo la selección de los modelos termodinámicos, el ajuste de los parámetros de dichos modelos con datos experimentales de bibliografía y el modelado de las diferentes unidades del proceso con el programa Aspen Plus V8.8, con el fin de obtener los balances de materia y energía. Después se realiza la integración energética del proceso y se implementa en Aspen Plus V8.8. A continuación se lleva a cabo la evaluación económica de cada caso de estudio para determinar el precio mínimo de venta de 1,3-BD. Finalmente, se realiza el análisis de ciclo de vida que se aplica a los escenarios de estudio, con el objetivo de cuantificar los impactos ambientales asociados a la producción del 1,3-BD y como resultado, establecer la viabilidad ambiental en comparación con el proceso de producción de 1,3-BD a partir de la nafta. La combinación de los resultados económicos y de impacto ambiental permite establecer los casos de estudio más prometedores para la producción de 1,3-BD .



**Figura 4.** Descripción general del enfoque metodológico para la evaluación del proceso de producción de 1,3-BD a partir de bioetanol.

### 3.1 Recopilación de datos cinéticos de los catalizadores considerados

Dentro del proyecto BIODIENE se evaluaron experimentalmente los rendimientos de los catalizadores de uno y dos pasos bajo condiciones reales de una operación industrial, los cuales fueron usados en parte de los escenarios que se investigan en esta tesis. Este aspecto es particularmente importante porque las evaluaciones tecno-económicas y ambientales hechas hasta la fecha no tienen en

cuenta las condiciones reales de operación como por ejemplo, la presencia de agua en el etanol de alimento, que reduce la formación de componentes pesados que desactivan el catalizador, así como el efecto de algunos subproductos de reacción que debido a restricciones económicas (bajas concentraciones) y que las separaciones no son completamente eficientes, se recirculan a los reactores. Algunos de ellos tienen efectos positivos (acetaldehído y dietiléter) y negativos (butanal, acetona, y 1-butanol) en el rendimiento del catalizador hacia el 1,3-BD. Estos aspectos sobre las condiciones de operación estudiadas de los catalizadores son vitales, ya que influyen significativamente en los diseños, la economía y el impacto ambiental del proceso.

Adicionalmente, para cuantificar el efecto de la selectividad a 1,3-BD del catalizador sobre la economía y los impactos ambientales, se consideraron nuevos escenarios donde se usaron datos de literatura de catalizadores más selectivos para el proceso de uno y dos pasos, aunque no evaluados experimentalmente bajo condiciones reales de operación industrial. A continuación, se describe la selección de los casos de estudio en función de los catalizadores seleccionados. Como base de diseño para todos los escenarios se consideró que una concentración apropiada de agua en el etanol alimentado al reactor sería del 7.5 % p/p, pues esto evitaría tener que deshidratar el etanol no convertido más allá del azeótropo agua-etanol además de poder usar etanol azeotrópico como materia prima, más barato que el etanol anhidro.

### **3.1.1 Escenarios de estudio para el proceso de un paso**

El catalizador que se escogió para el proceso de un paso fue el catalizador de Hf-Zn/SiO<sub>2</sub> desarrollado por De Baerdemaeker *et al.* [29], con una alta selectividad a 1,3-BD en carbono (~70%), sin considerar la presencia de agua y otras impurezas en el etanol. Al replicar dicho catalizador y evaluarlo a las mismas condiciones de reacción en nuestros laboratorios ([37], [38]) se observó una mucho menor selectividad a 1,3-BD que la reportada por De Baerdemaeker. Sin embargo, los resultados obtenidos en función de la coalimentación de impurezas (acetona, dietiléter, butanal y acetaldehído) y el porcentaje de agua en el etanol alimentado

sobre el rendimiento del catalizador son de valor. En el primer caso de estudio para el proceso de un paso, denominado Escenario B1, las condiciones de reacción seleccionadas para el catalizador de Hf-Zn/SiO<sub>2</sub> fueron aquellas que proporcionaron mayor selectividad en presencia de agua (7.5% p/p), y se muestran en la Tabla 1 [63].

Como consecuencia de la discrepancia entre las selectividades a carbono de 1,3-BD de los dos estudios, se consideró un segundo escenario de estudio (Escenario B2), con el objetivo de evaluar el efecto del aumento de selectividad hasta el valor (~70%) reportado por De Baerdemaeker *et al.* [29] (Tabla 1) sobre la economía y el ACV del proceso de un paso [63]. Los datos reportados por De Baerdemaeker *et al.* [29] fueron corregidos para tener en cuenta el efecto sobre el catalizador del agua y otras impurezas presentes en el etanol en base a los resultados obtenidos por Cabello González *et al.* [37], [38], como se explica en la sección 3.3.2.

### **3.1.2 Escenarios de estudio para el proceso de dos pasos**

Para el proceso de dos pasos se escogió para la segunda etapa de reacción el catalizador de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> propuesto por Chae *et al.* [39]. Éste fue ensayado en nuestros laboratorios, donde se evaluó el efecto de la concentración de agua a diferentes condiciones de reacción (temperatura, velocidad espacial, relación molar etanol/acetaldéhidó). De entre las pruebas realizadas se eligió aquella que, para una relación molar etanol/acetaldéhidó baja, se obtuvo una alta selectividad en carbono a 1,3-BD (~77%) y conversión por paso (Tabla 1), configurando así el primer escenario de estudio para el proceso de dos pasos (Escenario B3).

De la misma forma que se hizo para los escenarios de estudio del proceso de un paso, con el objetivo de evaluar el efecto del aumento de la selectividad sobre la economía y el ACV en el proceso de dos pasos, se escogió el catalizador de Ta/SiBEA reportado por Kyriienko *et al.* [62] con una de las selectividades a 1,3-BD en carbono más altas reportadas para catalizadores dos pasos (~87%) (Tabla 1).

**Tabla 1.** Datos de partida para conversión de etanol y selectividad a carbono de los catalizadores de uno y dos pasos usados.

| Catalizador                             | Un paso            | Un paso           | Dos pasos         | Dos pasos         |
|---|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Escenarios                              | B1                 | B2                | B3                | B4                |
| <b>Condiciones de operación</b>         |                    |                   |                   |                   |
| Temperatura (°C)                        | 380                | 360               | 350               | 350               |
| Contenido de agua en etanol (% p/p)     | 7.5                | 0                 | 7.5               | 0                 |
| WHSV (h <sup>-1</sup> )                 | 1.12               | 0.64              | 1.63              | 0.79              |
| Impurezas orgánicas en etanol (% p/p)   | 0                  | 0                 | 0                 | 0                 |
| Conversión de etanol (%)                | 96.5               | 98.8              | 49.3              | 38.6              |
| Conversión de acetaldehído (%)          | ---                | ---               | 70.8              | 52.4              |
| Relación molar etanol/acetaldehído      | ---                | ---               | 1.7               | 2.2               |
| <b>Selectividad en base carbono (%)</b> |                    |                   |                   |                   |
| Etileno                                 | 8.70               | 10.00             | 3.20              | 3.00 <sup>h</sup> |
| Propileno                               | 2.93               | 3.60              | 2.00              | 1.00 <sup>h</sup> |
| 1-buteno                                | 2.70 <sup>a</sup>  | 2.50              | 1.50 <sup>a</sup> | 2.00 <sup>g</sup> |
| 1,3-butadieno                           | 49.75              | 70.00             | 77.40             | 87.50             |
| 2-trans-buteno                          | 2.70 <sup>a</sup>  | 2.50              | 1.50 <sup>a</sup> | 2.00 <sup>g</sup> |
| Acetaldehído                            | 11.60              | 2.40              | ---               | ---               |
| Dietiléter                              | 1.30               | 1.40              | 2.50              | 1.00 <sup>i</sup> |
| Acetona                                 | 1.43               | 0.74              | 2.40 <sup>e</sup> | 1.00 <sup>i</sup> |
| Butanol                                 | 0.23               | 0.06              | ---               | ---               |
| Otros componentes polares               | 10.26 <sup>b</sup> | 6.80 <sup>d</sup> | 3.60 <sup>e</sup> | 1.00 <sup>i</sup> |
| Componentes pesados                     | 8.40 <sup>c</sup>  | 0.00              | 5.90 <sup>f</sup> | 1.50 <sup>j</sup> |

<sup>a</sup> Asumido 50% 1-buteno y 50% 2-trans-buteno de la fracción llamada C4. <sup>b</sup> Asumido como butanal para cerrar el balance de carbono. <sup>c</sup> Asumido como dodecano. <sup>d</sup> Asumido como butanal de la fracción llamada "otros". <sup>e</sup> Asumido como 40% acetona y 60% butanal de la fracción llamada "otros". <sup>f</sup> Asumido como 1,3-dietoxietano de la fracción llamada "desconocidos". <sup>g</sup> Asumido 50% 1-buteno y 50% 2-trans-buteno para cerrar el balance de carbono. <sup>h</sup> Asumido como 3% etileno y 1% propileno de la fracción llamada "etileno". <sup>i</sup> Asumido como 12% de la fracción de "otros" y "crotonaldehído". Asignado a butanal. <sup>j</sup> Asumido como 18% de la fracción de "otros" y "crotonaldehído". Asignado a 1,3-dietoxietano.

No se conoce el efecto del agua sobre ese catalizador, ya que los ensayos catalíticos realizados por Kyriienko *et al.* [62] se hicieron con etanol anhidro. Para elaborar el Escenario B4 se ha asumido que la presencia de agua no tiene efecto sobre el catalizador a altas temperaturas (350°C), tal como se observó en los datos

medidos por nuestro Grupo de Investigación para el catalizador de dos pasos, con una concentración de agua en la corriente de entrada al reactor del 7.5% p/p (pendiente de publicar).

Con respecto al catalizador a usar en el primer paso de reacción, la deshidrogenación del etanol a acetaldehído, se escogió el catalizador de Cu/SiO<sub>2</sub> reportado por Klein *et al.* [53] por la alta conversión de etanol, gran estabilidad y la despreciable generación de impurezas, con conversiones de etanol entre 28%-79% (entre 200-250°C, respectivamente) y con selectividades a acetaldehído de casi el 100%. Las medidas experimentales fueron hechas a una velocidad espacial de 0.2367 g etanol\*(g catalizador)<sup>-1</sup>\*h<sup>-1</sup>.

La selectividad a un producto i en base carbono (S<sub>i</sub>) se define como la proporción de los átomos de carbono procedentes del etanol y acetaldehído reaccionados que han acabado en el producto i.

$$S_i = \frac{C_i}{C_{ETOH,rx} + C_{ACTD,rx}} * 100 \quad (4)$$

donde,

- C<sub>i</sub> son los átomos de carbono en el producto i.
- C<sub>ETOH,rx</sub> son los átomos de carbono que reaccionan procedentes del etanol.
- C<sub>ACTD,rx</sub> son los átomos de carbono que reaccionan procedentes del acetaldehído.

### 3.2 Diseño conceptual de los procesos de uno y dos pasos

El diseño conceptual de los procesos se ha abordado siguiendo las pautas recomendadas por Douglas [64] para la síntesis de los sistemas de reacción y recirculación y por Barnicki y Fair [65], [66] para la síntesis de los sistemas de separación y purificación de productos y subproductos generados.

La aplicación del método de Barnicki y Fair exige, en un primer lugar, la elección de los compuestos que desean ser recuperados como productos y

subproductos, así como su pureza. De acuerdo a las selectividades y conversiones reportadas en la Tabla 1, se puede deducir que los componentes clave en el proceso son el 1,3-BD, etanol, hidrógeno, agua y acetaldehído, ya que son los componentes que participan directamente en las reacciones químicas de los procesos de uno y dos pasos, junto con cantidades apreciables de coproductos, por ejemplo el etileno, propileno, butenos, dietiléter y una mezcla de componentes polares (butanol, acetona) y pesados (componentes C<sub>6+</sub>). Para el diseño conceptual se ha considerado recuperar el 1,3-BD en grado polimérico (99,9 % en peso de pureza y concentración de acetaldehído inferior a 10 ppm) [27] y coproductos de alto valor, en particular, el etileno, propileno e hidrógeno con una pureza de 99.9% p/p. Se fijó lógicamente recuperar el etanol y acetaldehído para su recirculación al reactor. El resto de los compuestos (acetona, butanol, C<sub>6+</sub>, etc), debido a su pequeña producción, se decidió no recuperarlos puros y valorizarlos energéticamente en la planta.

El método de Barnicki y Fair exige también un previa selección y calibración de los métodos termodinámicos necesarios para calcular propiedades de los componentes involucrados y de sus mezclas, así como para los cálculos de los equilibrios líquido-vapor, líquido-líquido, gas-líquido, (ver sección 3.3.1 para más detalles). La aplicación de la metodología de Barnicki & Fair ha permitido configurar la secuencia de separaciones a realizar (tren de separación) y seleccionar los métodos de separación (absorción, destilación, adsorción, etc.) que se requieren para cada separación, atendiendo tanto a las propiedades fisicoquímicas de los componentes (polaridad, tamaño molecular, presión de vapor, etc.) como a la de sus mezclas (volatilidad relativa, solubilidad, selectividad, etc.) Por otro lado, el diseño conceptual tuvo en cuenta la integración de energía y materia (recirculación y uso del agua dentro del proceso), siendo ambas integraciones claves desde el punto de vista económico, técnico y ambiental, dentro de las estrategias y requerimientos asociados al diseño de biorrefinerías sostenibles [67], que incluye un aspecto social que va más allá de los objetivos de la tesis y que no se consideró en este estudio.

Respecto a la integración energética, una vez simuladas las configuraciones de procesos en Aspen Plus V8.8 [68] se llevó a cabo mediante la herramienta Aspen Energy Analysis [69], que en un primer paso calcula los objetivos energéticos y de costes de servicios de la red de intercambiadores en base al análisis pinch, y en un segundo paso procede al diseño de la red mediante un problema de optimización donde se consideran tanto los costes de inversión como de operación de la red [70]. Los detalles de la metodología para el diseño de la red de intercambiadores de calor se describen en el apartado 3.3.4.

### **3.3 Modelado y simulación en Aspen Plus**

A continuación, se describen varios aspectos del diseño del proceso, por ejemplo, los métodos termodinámicos seleccionados, el modelado de los sistemas de reacción para los procesos de uno y dos pasos, el modelado de las más importantes unidades de proceso y de convergencia de la planta, la integración energética bajo un punto de vista general, así como la evaluación tecno-económica y ambiental del proceso.

#### **3.3.1 Métodos termodinámicos**

La selección del modelo termodinámico es un paso importante en el proceso de simulación, y afecta directamente la calidad de los resultados [71], [72]. En general, una simulación rigurosa de un proceso basada en valores correctos de las propiedades fisicoquímicas de los componentes involucrados y de sus mezclas involucra las siguientes cinco tareas [71]:

1. Selección del modelo termodinámico apropiado.
2. Validación de propiedades físicas.
3. Identificación y modelado de componentes inexistentes en la base de datos del simulador y parámetros desconocidos.
4. Obtención y uso de datos experimentales de propiedades físicas.
5. Estimación de cualquier parámetro no conocido de propiedad.

Estas cinco tareas no son secuenciales, pudiendo ser simultáneas según el caso. Durante el desarrollo de las simulaciones se necesitará recurrir a estos cinco ítems para verificar que los resultados sean lo más exactos posibles, ya que decisiones importantes deberán tomarse con los resultados obtenidos en las simulaciones. Para la selección del modelo termodinámico apropiado, se deben considerar los siguientes 4 factores [71]:

1. La naturaleza de las propiedades de interés.
2. La composición de la mezcla.
3. Los rangos de presión y temperatura.
4. La disponibilidad de los parámetros de interacción binaria (BIP).

Para escoger correctamente el modelo termodinámico es necesario conocer que compuestos están involucrados en el proceso de producción del 1,3-butadieno a partir de etanol e identificar el orden de importancia, ya sea como productos o materias primas principales, si están presentes en alta concentración en la mezcla o que sean problemáticos en etapas posteriores del proceso (como azeótropos, equilibrios líquido-líquido-vapor). Los azeótropos de los compuestos de mayor interés presentes en este proceso son: 1,3-BD/acetaldehído, acetaldehído/dietiléter, dietiléter/agua y etanol/agua [73], [74].

Con respecto a la naturaleza de las propiedades de interés, las más importantes son los equilibrios líquido-vapor (ELV), gas-líquido (EGL) y en menor medida el líquido-líquido (ELL), de acuerdo a los estudios previos reportados en la literatura [14], [24], [33], [34], [51], [57]. Estas propiedades se verificaron tanto como fue posible con datos experimentales, una vez escogido el modelo termodinámico más adecuado. Referente a los rangos de presión y temperatura, la literatura reporta presiones máximas de 7 bar alcanzadas en compresores y 0.2 bar alcanzadas en las torres de rectificación del alcohol y acetaldehído en la tecnología Lebedev antigua [33], [34]. El rango de temperatura es mucho más amplio y va desde los 360 °C del reactor catalítico hasta los -35 °C alcanzados en las torres de destilación criogénica para la remoción de gases incondensables [33], [34].

Con las condiciones de operación, los equilibrios de interés y los compuestos más importantes mencionados en los párrafos anteriores, se siguió el árbol de toma de decisiones reportado por Carlson [71], llevando a la selección del modelo NRTL para la descripción de la fase líquida, como consecuencia de la presencia de mezclas de compuestos polares/no polares sin electrolitos, con gas ideal para la descripción de la fase de vapor debido a que ningún compuesto del proceso generará asociaciones en dicha fase y a las bajas presiones del proceso.

Como resultado de la presencia de gases incondensables (hidrógeno, etileno y propileno) bajo las condiciones normales de operación reportadas, se escogió la Ley de Henry para los equilibrios gas-líquido. Adicionalmente, para recuperar el hidrógeno, etileno y propileno, se escogió el modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK), ya que es el más recomendado para la descripción de procesos con gases reales a alta presión [72], condiciones necesarias para la separación de estos gases. Los modelos termodinámicos usados en otros estudios de simulación del proceso de producción de 1,3-BD a partir de etanol fueron el modelo NRTL-SK [14], [51], [57] y el modelo NRTL-Hayden O'Connell (Moncada *et al.* [55]).

La purificación del 1,3-BD implica la separación del 1,3-BD de los butenos (1-buteno y 2-trans-buteno), siendo una separación difícil como consecuencia de la cercanía de los puntos de ebullición y la pertenencia a la misma familia química. La literatura recomienda el empleo de la destilación extractiva para la separación de mezcla de 1,3-BD/butenos [2], [20]–[22], por medio de diferentes solventes industriales, como el acetonitrilo, la dimetilformamida (DMF) y la n-metil-pirrolidona. Se escogió la DMF como solvente de extracción debido a que se usa en alrededor del 70% de los procesos de separación de 1,3-BD de butenos en China [19], solvente también usado mundialmente para la purificación de 1,3-BD y cómo consecuencia de ello se pueden encontrar datos experimentales, dónde se usa el modelo termodinámico de Wilson [21], [75].

Finalmente, se usó el modelo predictivo UNIFAC para el cálculo de los BIP correspondiente a varios pares de compuestos involucrados en el proceso, al no disponer de ellos la base de datos de Aspen Plus V8.8 Sin embargo, el uso de

UNIFAC sólo es recomendado para los compuestos clasificados de mediana a baja prioridad, siendo necesario el ajuste a partir de datos experimentales para las categorías de alta prioridad [71], que en el presente estudio son el etanol, 1,3-BD, hidrógeno, agua y acetaldehído. Asimismo, debido a la sensibilidad de la destilación extractiva, también es necesario el ajuste de datos experimentales del 1,3-BD con el 1-buteno y el 2-trans-buteno. Adicionalmente, como UNIFAC no estima los BIP correspondientes a la Ley de Henry, fue necesario el cálculo de los BIP a partir de datos experimentales y de simulación molecular reportados en la literatura [76] para el par hidrógeno/acetaldehído en la Ley de Henry, por medio de la interpolación de datos por familias químicas y el posterior ajuste de los BIP para este sistema.

Para la validación de los modelos termodinámicos, el primer paso es la búsqueda de los datos experimentales de equilibrio, para su posterior comparación y ajuste a los modelos termodinámicos escogidos. Para este fin se usó la herramienta NIST-TDE [73], la base de datos on-line de DECHEMA [74] y de NIST [77] y finalmente el Manual del Ingeniero Químico de Perry [78]. También se usaron los datos de equilibrio de Wilding *et al.* [75] para su uso en la separación del 1,3-BD de los butenos por medio de destilación extractiva y los datos reportados de Trinh *et al.* [76] para el ajuste del par hidrógeno/acetaldehído en la Ley de Henry. La calibración de los métodos termodinámicos se puede ver en el Apéndice 4.

### **3.3.2 Modelado del sistema de reacción**

Para los escenarios de un paso (B1 y B2) se propuso un modelo simplificado del reactor, debido a la disponibilidad de datos experimentales del catalizador teniendo en cuenta el efecto del agua y de algunos compuestos polares alimentados al reactor junto al etanol [37], [38]. Por otro lado, para el escenario B3 se dispuso de datos experimentales del efecto del agua sobre el rendimiento del catalizador, encontrándose que el efecto del agua sobre el catalizador es despreciable a las altas temperaturas de reacción seleccionadas (datos aún no publicados). En cambio, al no disponer de datos experimentales con el catalizador seleccionado [62] para el escenario B4, se asumió que el efecto del agua es despreciable al operar igualmente a altas temperaturas. Adicionalmente, para los escenarios B3 y B4 (dos

pasos) no se tienen datos experimentales del efecto de impurezas diferentes al agua presentes el etanol, por consecuencia, no se tuvo en cuenta este efecto en los rendimientos catalíticos calculados.

### **3.3.2.1 Modelo simplificado del reactor de un paso**

Se propuso un modelo simplificado del reactor catalítico de un paso para predecir los componentes de salida en función de la composición de la alimentación al reactor y de las condiciones de reacción (temperatura y velocidad espacial). Se consideraron los siguientes productos de reacción: 1,3-BD, acetaldehído, agua, hidrógeno, etileno, propileno, dietiléter, 2-trans-buteno, n-butanol, n-butanal y dodecano. Se escogió el n-butanal como componente representativo de la amplia variedad de compuestos ligeros generados, mientras que el dodecano se escogió como componente representativo de las fracciones de pesados presentes (fracción C6+).

El reactor catalítico se modeló como un “reactor de rendimiento másico” (RYield en Aspen Plus), esto es, el rendimiento de un componente es la fracción másica del componente en la corriente de salida del reactor. Para el cálculo de los rendimientos másicos es necesario la resolución de los balances másicos del reactor mediante el uso de los datos experimentales del rendimiento del catalizador, que son la conversión y selectividad en carbono del etanol a los productos de reacción, así como la conversión de las impurezas que presentes en el alimento del reactor (compuestos polares). Con esta información es posible calcular los caudales molares de los compuestos que contienen carbono a la salida del reactor y mediante el cierre de los balances de oxígeno e hidrógeno es posible calcular los flujos molares para el agua y el hidrógeno molecular, respectivamente. Los caudales molares a la salida del reactor se convierten en caudales másicos por medio de los pesos moleculares de cada componente y finalmente se puede calcular el rendimiento másico del reactor.

Para el escenario B1, la conversión de etanol y selectividad a productos a partir de los experimentos con etanol al 7.5% p/p se usaron como datos de entrada

al modelo del reactor (Tabla 1). En el escenario B2, las condiciones de operación, así como la conversión de etanol y la selectividad a productos se tomaron de De Baerdemaeker *et al.* [29] que usó etanol anhidro como alimento al reactor. Por consecuencia, antes de usar los datos que reportaron como valores de partida al modelo del reactor, la conversión y la selectividad a productos fueron corregidas con el objetivo de obtener sus valores teniendo en cuenta el contenido de polares y de agua (7.5% p/p) en el etanol alimentado (ver Apéndice 1). En los escenarios B1 y B2 se implementó un método de cálculo del modelo del reactor que corrigiese la conversión y las selectividades a productos, teniendo en cuenta el efecto de los polares presentes en la corriente de entrada del reactor. La conversión y las selectividades a producto corregidas se usaron para resolver el balance de masa en el reactor (ver apartados 3.3.2.1.1 y 3.3.2.1.2).

#### **3.3.2.1.1 Corrección por la presencia de compuestos polares en el etanol alimentado**

Los datos experimentales obtenidos en el laboratorio co-alimentando mezclas binarias de etanol y componentes polares (acetona, butanal, dietiléter [37], [38] y acetaldehído), se usaron con el objetivo de predecir la distribución de los componentes de salida del reactor. Los experimentos se hicieron a temperatura (360 °C) y velocidad espacial de etanol ( $1.12 \text{ g etanol} \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) constantes, pero variando la concentración de entrada de los diferentes compuestos polares y midiendo su efecto sobre el rendimiento catalítico. En el modelo simplificado que se propone en este estudio, se asumió que el efecto de cada componente polar es aditivo y que no cambia con la temperatura de operación ni con la velocidad espacial. A continuación, se describe cómo se modeló el efecto individual de cada compuesto polar presente en el alimento sobre el rendimiento del catalizador y cómo se calculó el efecto general.

##### a) Acetona (ACTN)

La mayor parte de la acetona se convierte a compuestos pesados mediante reacciones de autocondensación aldólica (aproximadamente 2/3), mientras que el

resto se convierte a propileno por hidrogenación a iso-propanol y su posterior deshidratación. En un amplio rango de concentración de acetona en el alimento, la conversión de acetona ( $X_{ACTN}$ ) es muy alta y su presencia no afecta la conversión del etanol [37].

$$X_{ACTN} = 0.98$$

$$S_{ACTN-heavy} = \frac{2}{3}$$

$$S_{ACTN-propylene} = \frac{1}{3}$$

b) N-butanal (BTAL)

La mayor parte del n-butanal se convierte a compuestos pesados por reacciones de autocondensación aldólica. Se considera que en un rango amplio de concentración de n-butanal en el alimento de etanol, la conversión de n-butanal es muy alta y su presencia no afecta la conversión del etanol [37].

$$X_{BTAL} = 0.97$$

$$S_{BTAL-heavy} = 1$$

c) Dietiléter (DEE)

Se considera que éste compuesto no reacciona, ni afecta la conversión del etanol, sin embargo, si afecta la selectividad hacia 1,3-BD, etileno y n-butanal de acuerdo con:

$$\Delta S_{i/DEE} = m_i * x_{DEE} \quad (5)$$

siendo,

- $\Delta S_{i/DEE}$  el cambio de selectividad hacia el componente i por DEE.
- $x_{DEE}$  es fracción másica de DEE en el alimento al reactor (p/p).
- $m_i$  es la pendiente del cambio de selectividad.

El cambio de la selectividad hacia el componente  $i$  se calcula a partir de los datos experimentales como se indica a continuación:

$$\Delta S_{i/DEE} = S_{i,0\%DEE} - S_{i,2.5\%DEE} \quad (6)$$

donde,

- $S_{i,0\%DEE}$  es la selectividad hacia el componente  $i$  cuándo la concentración de DEE en el alimento de etanol es 0% p/p.
- $S_{i,2.5\%DEE}$  es la selectividad hacia el componente  $i$  cuándo la concentración de DEE en el alimento de etanol es 2.5% p/p.

Los coeficientes  $m_i$  para el DEE que describen los cambios en la selectividad al componente  $i$  por el efecto del DEE se pueden ver en el Apéndice 1.

#### d) Acetaldehído (ACTD)

Los datos experimentales con respecto al acetaldehído coalimentado en un rango entre 0-10% p/p en el etanol alimentado, mostraron que el caudal molar de acetaldehído en la corriente de producto era mayor que en la corriente de alimentación lo que indicaba que se producía acetaldehído en el reactor. Como resultado de la generación de acetaldehído, se ajustó su conversión a un valor de cero. Por otro lado, la presencia de acetaldehído en el alimento de etanol afectó la conversión y selectividad de etanol a 1,3-BD, acetaldehído y n-butanal.

La disminución en la conversión y selectividad de etanol a acetaldehído en función de la concentración de entrada de acetaldehído podría atribuirse a la adsorción de acetaldehído en los sitios Zn que son activos para la deshidrogenación del etanol. Por otro lado, el aumento de la selectividad a 1,3-BD podría atribuirse a la mayor concentración de etanol en el reactor, que favoreció una conversión rápida de crotonaldehído a partir de la condensación de acetaldehído en alcohol crotilico, un precursor del 1,3-BD por la reacción de reducción MPVO (Merweein-Ponndorf-Verley-Oppenauer) con etanol. También se observó una tendencia a la disminución

de la selectividad a otros compuestos polares (n-butanal). El cambio en la selectividad por el efecto del acetaldehído se calcula de acuerdo con:

$$\Delta S_{i/ACTD} = m_i * x_{ACTD} \quad (7)$$

donde,

- $\Delta S_{i/ACTD}$  es el cambio selectividad del componente i por acetaldehído.
- $x_{ACTD}$  es la fracción másica (p/p) de acetaldehído en el alimento del reactor.

El cambio de la selectividad al producto i se calcula a partir de los datos experimentales como se indica a continuación:

$$\Delta S_{i/ACTD} = S_{i,0\%ACTD} - S_{i,10\%ACTD} \quad (8)$$

siendo,

- $S_{i,0\%ACTD}$  es la selectividad hacia el componente i cuando la concentración de acetaldehído en el alimento es 0% p/p.
- $S_{i,10\%ACTD}$  es la selectividad hacia el componente i cuando la concentración de acetaldehído en el alimento es 10% p/p.

Los coeficientes  $m_i$  para el ACTD que describen los cambios en la selectividad al componente i por el efecto del DEE se pueden ver en el Apéndice 1. Finalmente, el cambio relativo en la conversión de etanol por el efecto del acetaldehído en el alimento a partir de los datos experimentales (Apéndice 1) se calcula por la siguiente ecuación:

$$\Delta X_{ETOH/ACTD} = \frac{(X_{0\%ACTD} - X_{10\%ACTD})}{X_{0\%ACTD}} \quad (9)$$

Los cambios en la conversión de etanol por efecto del acetaldehído en el alimento se ajustaron linealmente y son descritos por la siguiente ecuación:

$$\Delta X_{ETOH/ACTD} = -1.798857x_{ACTD} - 0.0048 \quad (10)$$

donde,

- $\Delta X_{ETOH/ACTD}$  es el cambio relativo de la conversión de etanol por ACTD.
- $x_{ACTD}$  es la fracción másica (p/p) de acetaldehído en el etanol alimentado.

### 3.3.2.1.2 Corrección total de la selectividad a productos y conversión de etanol por la presencia simultánea de compuestos polares en la alimentación al reactor

La selectividad final a cada componente i, que tiene en cuenta la presencia simultánea de los compuestos polares, se estimó suponiendo que los efectos de los polares son aditivos.

$$S_{i,f} = S_{i,H2O/ETOH} + \Delta S_{i/DEE} + \Delta S_{i/ACTD} \quad (11)$$

donde,

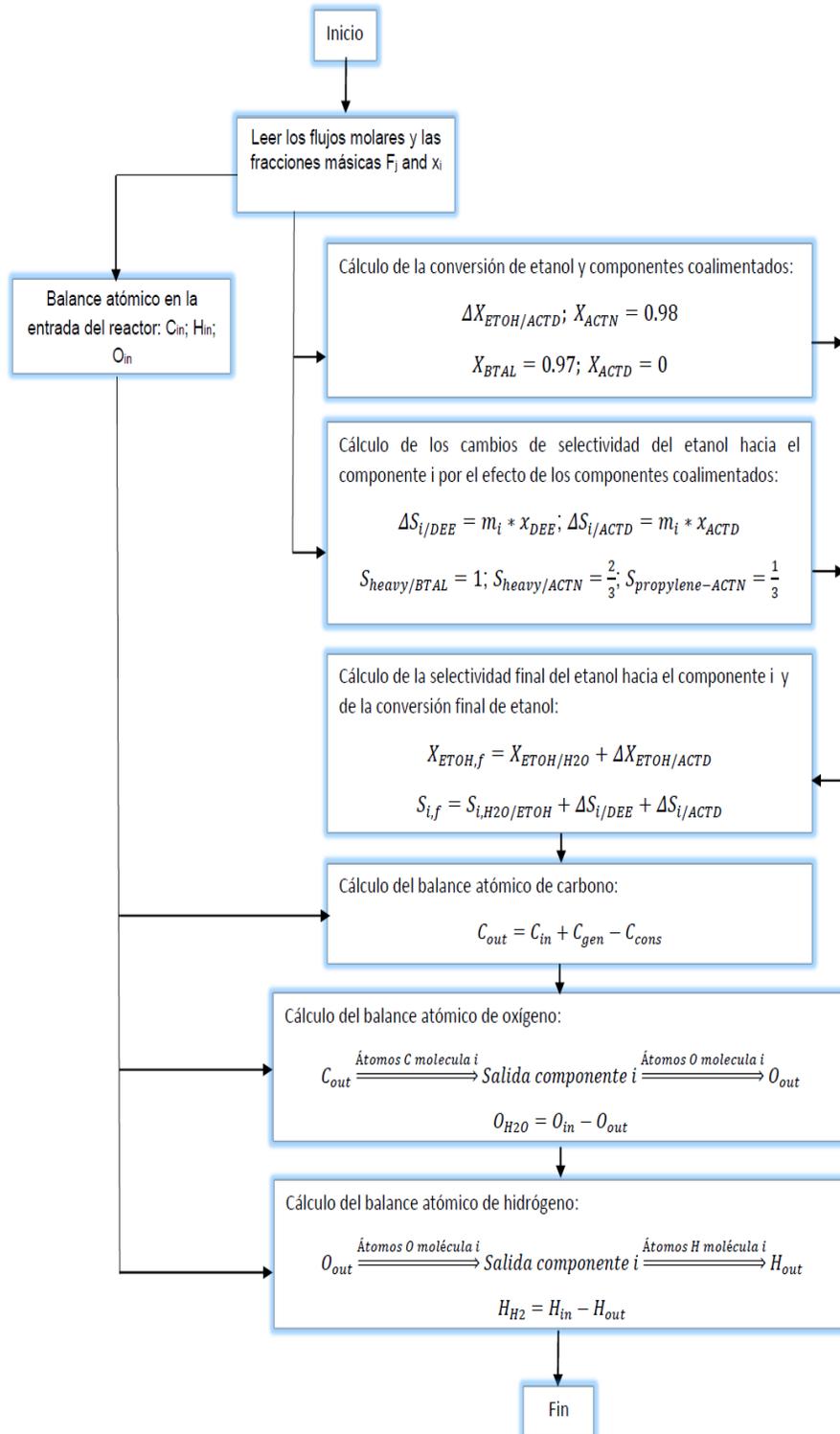
- $S_{i,f}$ : selectividad final hacia el componente i.
- $S_{i,H2O/ETOH}$  es la selectividad hacia el componente i con etanol azeotrópico (7.5% p/p de agua).

Por otro lado, la conversión final de etanol teniendo en cuenta la presencia simultánea de los compuestos polares se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$X_{ETOH,f} = X_{ETOH/H2O} + \Delta X_{ETOH/ACTD} \quad (12)$$

donde,

- $X_{ETOH,f}$  es conversión fraccional final de etanol.
- $X_{ETOH/H2O}$  es la conversión fraccional de entrada para el etanol azeotrópico (7.5% p/p de agua).



**Figura 5.** Algoritmo de cálculo del reactor de un paso teniendo en cuenta la presencia de polares medidos experimentalmente en el etanol alimentado.

El algoritmo de cálculo desarrollado para el reactor de una etapa teniendo en cuenta el efecto de los polares en el etanol de alimento, para el cálculo de la composición de salida del reactor se puede observar en la Figura 5.

### 3.3.2.2 Reactor de deshidrogenación de etanol en el proceso de dos pasos

El reactor de deshidrogenación se simuló mediante los datos experimentales reportados por Klein *et al.* [53] usando un catalizador de Cu/SiO<sub>2</sub> con una velocidad espacial de 0.2697 g etanol/(g catalizador)<sup>-1</sup>\*h<sup>-1</sup>. La deshidrogenación del etanol se simuló usando el modelo RStoic de Aspen Plus, especificando como entradas del modelo: i) la reacción química de deshidrogenación de etanol descrita en la ecuación (2) y ii) la conversión de etanol, siendo de 44.4%-42.1% para el caso B3 y B4, respectivamente. A estas conversiones, corresponde una temperatura de reacción de 225 °C, aproximadamente. La conversión de etanol fue la variable de manipulación para el ajuste de la relación molar de etanol/acetaldérido a la entrada del segundo reactor.

### 3.3.2.3 Modelado simplificado del segundo reactor del proceso dos pasos

El modelo simplificado para el reactor de dos pasos se puede resumir en la descripción del balance atómico de los elementos y su implementación en un reactor RYield dentro de Aspen Plus V8.8. El método de cálculo se puede ver también en la Figura 5, sólo que en este caso en particular las selectividades son con respecto a la mezcla etanol/acetaldérido, sin el efecto de los compuestos polares, al igual que las conversiones de etanol y acetaldérido. El sistema tiene un grado de libertad menos en comparación al proceso de un paso, debido a que el hidrógeno no participa en la segunda reacción del proceso de dos etapas.

$$S_{i,f} = S_{i,H_2O/ETOH/ACTD} \quad (13)$$

$$X_{ETOH,f} = X_{ETOH/H_2O} \quad (14)$$

$$X_{ACTD,f} = X_{ACTD/H_2O} \quad (15)$$

siendo,

- $S_{i,f}$ : selectividad final en base carbono hacia el componente i.
- $S_{i,H_2O/ETOH/ACTD}$ : selectividad hacia el componente i con etanol/acetaldehído y 7.5% p/p de agua.
- $X_{ETOH,f}$ : conversión fraccional final de etanol.
- $X_{ACTD,f}$ : conversión fraccional final de acetaldehído.
- $X_{ETOH/H_2O}$ : conversión de partida para el etanol azeotrópico (7.5% p/p de agua).
- $X_{ACTD/H_2O}$ : conversión de partida para el acetaldehído (7.5% p/p de agua).

Las selectividades y conversiones de partida para el reactor de dos pasos se pueden ver en la Tabla 1 del presente documento.

En primer lugar, se calculan los átomos-mol de carbono, hidrógeno y oxígeno entrantes al reactor, que deberán ser los mismos que a la salida por balance atómico:

$$C_{i,in} = N_{C,i}F_{i,in} \quad (16)$$

$$O_{i,in} = N_{O,i}F_{i,in} \quad (17)$$

$$H_{i,in} = N_{H,i}F_{i,in} \quad (18)$$

$$C_{in} = \sum C_{i,in} \quad (19)$$

$$O_{in} = \sum O_{i,in} \quad (20)$$

$$H_{in} = \sum H_{i,in} \quad (21)$$

siendo,

- $C_{i,in}$ : átomos de carbono por el componente  $i$  a la entrada del reactor.
- $N_{C,i}$ : número de átomos de carbono en la molécula  $i$ .
- $O_{i,in}$ : átomos de oxígeno por el componente  $i$  a la entrada del reactor.
- $N_{O,i}$ : número de átomos de oxígeno en la molécula  $i$ .
- $H_{i,in}$ : átomos de hidrógeno por el componente  $i$  a la entrada del reactor.
- $N_{H,i}$ : número de átomos de hidrógeno en la molécula  $i$ .
- $F_{i,in}$ : caudal molar de componente  $i$  a la entrada del reactor.
- $C_{in}$ : átomos de carbono a la entrada.
- $O_{in}$ : átomos de oxígeno a la entrada.
- $H_{in}$ : átomos de hidrógeno a la entrada.

En forma particular para los carbonos del etanol y acetaldehído:

$$C_{ETOH,in} = 2F_{ETOH,in} \quad (22)$$

$$C_{ACTD,in} = 2F_{ACTD,in} \quad (23)$$

donde,

- $C_{ETOH,in}$ : átomos de carbono por el etanol a la entrada del reactor.
- $C_{ACTD,in}$ : átomos de carbono por el acetaldehído a la entrada del reactor.
- $F_{ETOH,in}$ : caudal molar de etanol a la entrada del reactor.
- $F_{ACTD,in}$ : caudal molar de acetaldehído a la entrada del reactor.

Conociendo la conversión por paso de etanol y acetaldehído puede calcularse la cantidad total de átomos-mol de carbono que se han distribuido entre los productos y a partir de la selectividad a cada producto conocer cuántos átomos-mol corresponden a cada producto  $i$ :

$$C_{rx} = (C_{ETOH,in}X_{ETOH,f}) + (C_{ACTD,in}X_{ACTD,f}) \quad (24)$$

$$C_{i,gen} = S_{i,f}C_{rx} \quad (25)$$

siendo,

- $C_{rx}$ : átomos de carbono que se distribuyen entre los productos de reacción.
- $C_{i,gen}$ : átomos de carbono asociados a los moles generados del producto  $i$ .

El balance de materia en el reactor para cada compuesto en base a átomos de carbono asociados a los moles entrantes, salientes, consumidos y generados de dicho producto  $i$  es:

$$C_{i,out} = C_{i,in} + C_{i,gen} - C_{i,cons} \quad (26)$$

donde  $C_{i,cons}$  son los átomos-mol de carbono asociados a los moles consumidos del compuesto  $i$  en el reactor, es cero para todos los compuestos excepto el etanol y el acetaldehído, que son los únicos compuestos que se consumen en el reactor:

$$C_{ETOH,cons} = C_{ETOH,in}(X_{ETOH,f}) \quad (27)$$

$$C_{ACTD,cons} = C_{ACTD,in}(X_{ACTD,f}) \quad (28)$$

Finalmente, excepto para el agua y el hidrógeno, los moles de cada compuesto  $i$  a la salida del reactor ( $F_{i,out}$ ) se calculan según:

$$C_{i,out} = (N_{C,i})F_{i,out} \quad (29)$$

Con las moles a la salida de los compuestos que contienen carbono, se puede calcular cuántos átomos-mol de oxígeno salen con ellos. La diferencia con respecto a los átomos-mol de oxígeno entrantes al reactor se asocian a los moles de agua a la salida del reactor para cerrar el balance atómico de oxígeno:

$$O_{H_2O} = O_{in} - F_{i,out} N_{O,i} \quad (30)$$

$$F_{H_2O,out} = O_{H_2O} / N_{O,H_2O} \quad (31)$$

Siendo,

- $O_{H_2O}$ : átomos de oxígeno en el agua en salida del reactor.
- $O_{out}$ : total de átomos de oxígeno a la salida.

Como en un reactor de dos pasos no se produce hidrógeno, al no ocurrir la deshidrogenación del etanol, no existe la opción de cuadrar el balance de hidrógeno, y esto descuadrará el balance global de masa ligeramente. Este descuadre lo corrige el modelo Ryield ajustando los rendimientos másicos calculados más abajo.

El rendimiento másico  $Y_{i,mass}$  de cada componente  $i$  en el reactor RYield en Aspen Plus, será entonces:

$$M_T = \sum (PM_i) F_{i,out} \quad (32)$$

$$Y_{i,mass} = \sum (PM_i) F_{i,out} / M_T \quad (33)$$

donde  $M_T$  es el caudal másico total a la salida y  $PM_i$  el peso molecular de cada componente  $i$ .

Los átomos-mol de hidrógeno a la salida ( $H_{i,out}$ ) asociados a cada compuesto se calcula según:

$$H_{i,out} = (N_{H,i}) F_{i,out} \quad (34)$$

El total de átomos-mol para carbono, hidrógeno y oxígeno a la salida del reactor se calcula según:

$$C_{out} = \sum C_{i,out} \quad (35)$$

$$O_{out} = \sum O_{i,out} \quad (36)$$

$$H_{out} = \sum H_{i,out} \quad (37)$$

El porcentaje de error en el balance de C, O y H se calcula cómo:

$$\%C_{error} = (C_{in} - C_{out})/C_{out} * 100 \quad (38)$$

$$\%O_{error} = (O_{in} - O_{out})/O_{out} * 100 \quad (39)$$

$$\%H_{error} = (H_{in} - H_{out})/H_{out} * 100 \quad (40)$$

La implementación de los modelos en Aspen Plus para las reacciones de uno y dos pasos considerando todo lo expuesto en esta sección, junto con otras importantes unidades de proceso se describen a continuación.

### 3.3.3 Otras unidades de proceso y convergencia de la planta

En términos generales, se usaron los módulos más comunes de operaciones unitarias disponibles Aspen Plus V8.8 [68]. A continuación, se describen las principales unidades y sus aplicaciones dentro de la simulación:

#### 3.3.3.1 Modelo RYield

Como se comentó en la sección 3.3.2 el modelo RYield se usó para el cálculo de los caudales de los compuestos a la de salida del reactor del proceso de un paso y el del segundo reactor en el proceso de dos pasos, vinculando las operaciones de los rendimientos máxicos a una hoja Excel implementada en un Bloque Calculadora. En los reactores de síntesis a la temperatura especificada, se suministró energía a las reacciones (reacciones endotérmicas) mediante la quema de gas natural, por medio de una corriente de energía que representa la entrega de energía dentro de un horno por radiación (ver modelo RStoic).

### **3.3.3.2 Modelo RStoic**

RStoic se usa para modelar y simular un reactor cuando las cinéticas de las reacciones son desconocidas o no importantes, y la estequiometría y la conversión de cada reacción es conocida. El modelo RStoic permite el cálculo de reacciones químicas simultáneas o secuenciales y puede realizar cálculos de selectividad a producto y de calor de reacción [68]. Adicionalmente, el modelo RStoic se usó para la simulación de la combustión de gas natural, generando automáticamente las reacciones de combustión para el suministro de energía a los reactores, ya que las reacciones para producir 1,3-BD son endotérmicas. Se suministró la energía necesaria a los reactores para obtener las temperaturas de reacción por medio de una corriente de energía (simulando el calor radiante), usando posteriormente el gas caliente como medio de calentamiento para precalentar las corrientes de alimento a los reactores. En las unidades de Horno/reactor y Precalentador, por medio de especificaciones de diseño se obtuvo la relación correcta aire/gas natural que suministró la energía total a esas unidades y que permitió entregar el gas de salida a la atmósfera con una temperatura entre 150-160°C.

### **3.3.3.3 Modelo RadFrac**

El modelo RadFrac es un modelo riguroso que permite simular todo tipo de fraccionamiento líquido-vapor multietapa, tales como la destilación ordinaria, multicomponente, absorción, destilación reactiva, extractiva y azeotrópica, sistemas de 3 fases, sistemas con amplios y estrechos rangos de puntos de ebullición, entre otros [68]. En el modelamiento hecho en este estudio, se usó este modelo para las simulaciones rigurosas de las operaciones de destilación, absorción y destilación extractiva, usando las especificaciones de diseño internas para asegurar las recuperaciones del compuesto de interés en las corrientes de salida, manipulando la relación de reflujo y el caudal de destilado. También el modelo RadFrac permitió la asignación de los servicios industriales (“utilities”) pertinentes en el condensador (etapa 1) y el hervidor (etapa final), así como la selección y manipulación del método de convergencia (ver sección 3.3.3.8). Por último, el modelo permite ver los perfiles de temperatura y composición internos de la torre, así como la extracción de datos

por medio de pseudocorrientes, lo que permitió modelar de forma externa a los condensadores y los hervidores, lo cual es muy útil para la simulación de la integración energética de las torres de destilación.

#### **3.3.3.4 Modelo HeatX y Heater**

El modelo Heater es usado para representar calentadores, enfriadores e intercambiadores de calor de proceso. El modelo permite especificar cargas térmicas, condiciones de salida y la asignación de los servicios industriales adecuados [68]. Se usó principalmente para representar los intercambiadores más pequeños de la planta.

El modelo HeatX puede simular una amplia variedad de intercambiadores de carcasa y tubos, realizando un análisis de zonas permitiendo la detección de cruces de temperatura internos de los fluidos involucrados en el intercambio [68]. Este modelo se usó para la simulación de toda la red de intercambiadores de calor de la planta, generalmente usando la carga térmica como valor de entrada de cada intercambiador.

#### **3.3.3.5 Modelo Extract**

Extract es un modelo riguroso para simular extractores líquido-líquido. Puede tener múltiples alimentaciones, calentadores/enfriadores y corrientes laterales. Este modelo puede calcular los coeficientes de distribución mediante un modelo de coeficiente de actividad o ecuación de estado capaz de representar dos fases líquidas [68]. Este modelo se usó para la simulación de un extractor líquido-líquido de la planta, mediante el uso de octano como solvente, para la separación de los componentes pesados ( $C_{6+}$ ) presentes en la corriente de etanol/acetaldéhidro/agua a separar. El modelo Extract usa datos de equilibrios líquido-líquido incluidos en la base de datos de Aspen Plus.

### **3.3.3.6 Bombas y compresores**

El modelo Pump se usó para modelar bombas, usando una eficiencia isentrópica de 80% para la bomba. Especificando la presión de salida esto permite calcular la potencia eléctrica requerida en la bomba.

El modelo Compr se usó para modelar compresores, considerando una eficiencia isentrópica de 88%. Especificando la presión a la salida esto permite calcular el requisito de potencia del compresor [68].

Los compresores y las bombas usadas en la simulación permitieron la estimación del consumo eléctrico de la planta, a través de la asignación del servicio industrial electricidad a estos modelos de simulación.

### **3.3.3.7 Especificaciones de diseño, bloques Calculadora y Transfers**

Se han usado especificaciones de diseño en el modelado de absorbedores, columnas de destilación y columnas de extracción líquido-líquido con la finalidad de anular los grados de libertad existentes y conseguir las separaciones deseadas en los mismos. También se han usado “Transfers” para la copia de corrientes y para el cierre de lazos de recirculación. Los bloques “Calculadora” se usaron para asegurar la convergencia de la simulación en situaciones específicas, por ejemplo en destilación extractiva de 1,3-BD/butenos [79] y para la implementación del modelo simplificado del reactor en el modelo RYield de Aspen Plus.

### **3.3.3.8 Convergencia de la simulación**

Aspen Plus posee varios métodos de convergencia que usan distintos algoritmos y métodos de inicialización. En las simulaciones de los procesos de uno y dos pasos se usó el método Modular Secuencial, en el cual los bloques de simulación son resueltos secuencialmente empleando corrientes de ruptura (“tears streams”) para desacoplarlos. Este método presenta problemas en plantas altamente integradas, con muchas especificaciones de diseño y con muchas recirculaciones, como ocurre en esta tesis. Por ello, en la simulación se usaron

“Transfers” para la copia de corrientes de proceso entre diferentes secciones de la simulación, permitiendo conectar y desconectar las recirculaciones de las corrientes y reduciendo así el número de lazos de recirculación [80]. Además, las corrientes de ruptura se ubicaron en corrientes líquidas para facilitar la convergencia de los lazos de recirculación, mediante los algoritmos de Wegstein o Broyden. La convergencia de las especificaciones de diseño se resuelve por los mismos algoritmos o el método de la Secante.

Con respecto a la integración energética, se pudo facilitar la convergencia de la simulación mediante la copia de toda la red de intercambiadores de calor dentro de un Bloque Jerárquico, permitiendo así el desacople de las iteraciones entre el balance de masa y de energía debido a las recirculaciones [69]. Se descartó implementar la integración energética mediante el método de Transmisión de información, donde un intercambiador con una carga térmica específica (modelo HeatX) puede ser reemplazado por dos intercambiadores más simples (modelo Heater) conectados por una corriente de energía que simula la carga térmica, volviendo unidireccional el acoplamiento térmico entre las corrientes involucradas [80]. La razón es que este método no permite inspeccionar los perfiles internos del intercambiador de calor y detectar puntos “pinch” o violaciones de las temperaturas mínimas de aproximación.

### **3.3.4 Integración energética de la planta**

La integración energética se llevó a cabo mediante la herramienta Aspen Energy Analysis [72], siguiendo la siguiente metodología: i) extracción de datos de las corrientes relevantes para la integración energética, desde los datos de la simulación hacia la interfaz de Aspen Energy Analysis, ii) cálculo de los objetivos energéticos y económicos mediante análisis pinch y iii) diseño de la red de intercambiadores de calor (HEN) de la planta, resolviendo un problema de optimización. A continuación, los pasos de la metodología son explicados en más detalle.

i) Extracción de datos

La extracción de datos empieza con la creación de una red de intercambiadores de calor donde la carga de energía de cada intercambiador de calor se satisface con un servicio industrial adecuado (Tabla 2). Para la optimización posterior de la red es clave una correcta estimación de los precios de los servicios. Para ello se usaron las correlaciones de Ulrich y Vasudevan [81]. Los precios de los servicios industriales se pueden consultar en la Tabla 4.

**Tabla 2.** Propiedades físicas de los servicios industriales usados en las simulaciones.

| Servicio industrial                | Temperatura entrada (°C) | Temperatura salida (°C) | Calor sensible (kJ/kg) | Calor latente (kJ/kg) | Referencia       |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|------------------|
| <b>Servicios fríos</b>             |                          |                         |                        |                       |                  |
| Agua de enfriamiento               | 25                       | 45                      | -83.65                 | ---                   | [77], [78], [82] |
| Agua de chiller                    | 5                        | 15                      | -41.89                 | ---                   | [77], [78], [82] |
| Refrigeración con propano a -25 °C | -25                      | -24                     | ---                    | -407.53               | [77], [78], [82] |
| Refrigeración con propano a -42 °C | -42                      | -41                     | ---                    | -426.23               | [77], [78], [82] |
| <b>Servicios calientes</b>         |                          |                         |                        |                       |                  |
| Vapor de alta presión              | 250                      | 249                     | ---                    | 1720                  | [77], [78], [82] |
| Vapor de media presión             | 184                      | 183                     | ---                    | 2005                  | [77], [78], [82] |
| Vapor de baja presión              | 160                      | 159                     | ---                    | 2087                  | [77], [78], [82] |
| Gas natural                        | 1200                     | 160                     | 47100*                 | ---                   | [77], [78]       |

\* Poder calorífico inferior del gas natural (LHV).

En Aspen Plus se creó un Bloque Jerárquico para copiar en él cada corriente de la simulación que requiriera intercambio de calor. Esta copia consiste en asignar a una corriente de entrada de un intercambiador de calor su temperatura, presión y composición química, además de la carga térmica del intercambiador de calor necesaria para alcanzar el objetivo de temperatura [82]. Esta copia de la red original se hace para cada intercambiador de calor presente en el proceso, incluyendo los condensadores y hervidores de las columnas de destilación [69]. Es necesario apuntar que el calor de los reactores de uno y dos pasos no se consideró en la

integración energética, y se satisfizo quemando gas natural, ajustando la relación aire/gas y el flujo de gas natural de tal manera que el gas tuviera una temperatura de 1200°C después de entregar energía a los reactores y que la temperatura de emisión a la atmósfera fuera de 160°C, después de precalentar el alimento a los reactores.

ii) Estimación de objetivos energéticos y de costes

Una vez se extrajeron los datos dentro del Bloque Jerárquico, dentro de la herramienta de Aspen Energy Analysis se definió el alcance del análisis (selección los intercambiadores de calor que entraban en el análisis) y se escogió la temperatura mínima de aproximación para el análisis pinch, muy importante para la definición de los objetivos energéticos. La temperatura mínima de aproximación que se escogió en este trabajo fue de 10 °C, temperatura por defecto en Aspen Energy Analysis y la más recomendada por la literatura en función de criterios económicos [83].

Mediante el uso del bloque jerárquico para la HEN y la importación de los datos del problema desde la herramienta Aspen Energy Analysis al programa Aspen Energy Analyzer V8.8 se calculó la Gran Curva Compuesta para la selección final de los servicios industriales de la planta.

iii) Optimización de la red de intercambiadores de calor

La HEN se diseñó por medio de la herramienta Aspen Energy Analysis [69], que realiza un retrofiting de la red inicial donde cada intercambio se satisface con servicios, teniendo en cuenta la compensación entre los costos de consumo de los servicios industriales y el costo de los intercambiadores de calor. Para ello se aplica la metodología explicada en [70]. Se crearon 10 casos de optimización para cada escenario de estudio y se escogió aquel que se aproximaba lo más cerca posible a los objetivos energéticos estimados inicialmente. Posteriormente, fue necesario la implementación de la red optimizada en el Bloque Jerárquico, para el cálculo exacto del consumo de servicios industriales y del costo capital de la misma. Para ello se

usaron modelos HeatX. Como Aspen Plus usa coeficientes de transferencia de calor de película por defecto, se actualizaron para cada intercambiador de calor los coeficientes de transferencia de calor de película típicos para intercambiadores de calor de carcaza y tubo [84], con el objetivo de una correcta estimación del área y por ende del precio de cada intercambiador de acuerdo a la fase y propiedades fisicoquímicas del fluido caliente y el fluido frío.

### **3.4 Evaluación tecno-económica**

La planta se diseñó para una capacidad total de producción de 200 kton/año de 1,3-BD con una pureza de grado polimérico. La evaluación económica implica estimar los gastos de capital (CAPEX) y operativos (OPEX) del proceso. El coste de capital fijo comprende los costes directos e indirectos. Los costes directos totales (o coste total de instalación, TIC) se calcularon multiplicando el coste de compra de los equipos (PEC) por un factor de instalación. Luego, los costes indirectos se estimaron como un porcentaje del TIC [85] (Tabla 3). Tras el diseño de los equipos el coste de compra de cada equipo se calculó utilizando la herramienta Aspen Economic Evaluator de Aspen Plus V8.8 [68], [86], correlaciones de costes [87], [88] o bases de datos de costes en línea [89], [90] y corrigiendo el efecto de la inflación utilizando el índice de costes CEPCI. Se asumen 8000 h de funcionamiento al año.

Algunos equipos especiales no se han podido dimensionar y valorar económicamente con Aspen Plus. Para dimensionar la torre de extracción líquido-líquido se usó la metodología propuesta en el Manual del Ingeniero Químico de Perry [91] y en la obra de Walas [92]. Por otro lado, para el dimensionamiento de los equipos de adsorción PSA (Pressure Swing Adsorption) se utilizaron datos encontrados en la literatura [51], mientras que los equipos de adsorción con zeolitas se dimensionaron de acuerdo al tipo de zeolita usado [93]–[95].

Posteriormente estos equipos fueron escalados y costeados mediante la ecuación (41) [88], siendo  $f$  el factor de escalado, generalmente igual a 0.6,  $R$  el parámetro del equipo usado para el escalado y  $\Omega$  el coste del mismo, indicando el subíndice 0 el equipo de referencia.

$$\Omega = \Omega_0(R/R_0)^f \quad (41)$$

**Tabla 3.** Factores de coste para la estimación de los costos directos e indirectos.

| <b>Costes directos</b>                   | <b>PEC (%)</b> |
|--|----------------|
| Instalación de los equipos comprados     | 39             |
| Instrumentación y control                | 26             |
| Tuberías                                 | 31             |
| Sistemas eléctricos                      | 10             |
| Edificios (incluyendo servicios)         | 29             |
| Adecuación del terreno                   | 12             |
| Costos totales directos instalados (TIC) | 147            |
| <br>                                     |                |
| <b>Costes indirectos</b>                 | <b>TIC (%)</b> |
| Ingeniería y supervisión                 | 13.0           |
| Gastos de construcción                   | 13.8           |
| Gastos legales                           | 1.6            |
| Honorarios                               | 7.6            |
| Contingencias                            | 15.0           |
| Costos indirectos totales                | 51.0           |

Se consideró la generación de vapor de alta y baja presión, aprovechando las corrientes residuales combustibles de la planta. La generación de vapor no se incluye en la optimización de la red de intercambiadores de calor por razones de simplicidad, pero sí se considera en el análisis económico y en el ACV de la planta, como corrientes internas que reducen el consumo total de vapor proveniente como servicios industriales externos.

El CAPEX finalmente se calculó agregando el capital circulante y el coste de la tierra a los costes de capital fijo (Tabla 6). Por otro lado, el OPEX involucra los costos operativos variables y fijos. Los costes operativos variables se calcularon a partir del consumo de materias primas, servicios industriales, catalizadores, etc.; mientras que los costes operativos fijos se estimaron como un factor del TIC (Tabla 4). Además, se supuso un precio de venta para cada coproducto con el fin de calcular los ingresos por la venta (Tabla 5).

**Tabla 4.** Datos para estimar el OPEX

|  |             |                  | % TIC  |
|--|-------------|------------------|--|
| <b>Costes operativos fijos</b>                                       |             |                  |  |
| Mano de obra   |             |                  | 1.56   |
| Mantenimiento  |             |                  | 1.5  |
| Gastos generales   |             |                  | 3.07   |
| Servicios de gestión y operación                                     |             |                  | 0.44   |
| Costes de marketing, logística entre otros                           |             |                  | 1.32   |
| Seguros  |             |                  | 0.5  |
| Total  |             |                  | 8.39   |
| <b>Costes de operación variables</b>                                 |             |                  |  |
| Catalizador de Hf-Zn (€/ton) <sup>a,b</sup>                          |             |                  | 83906  |
| Catalizador de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (€/ton) <sup>c,d</sup> |             |                  | 46500-69300  |
| Catalizador de Cu/SiO <sub>2</sub> (€/ton) <sup>e</sup>              |             |                  | 7425   |
| Zeolitas (€/ton) <sup>f,g</sup>                                      |             |                  | 1350   |
| <b>Materias primas</b>   |             |                  |  |
| Etanol <sup>h</sup>  | 450         | €/m <sup>3</sup> | Precio de mercado [11], [12]                         |
| Agua de proceso <sup>i</sup>   | 4.61        | €/m <sup>3</sup> | Estimado por [81]                                    |
| DMF  | 655.1       | €/ton            | Página web Alibaba [96]                              |
| Octano <sup>i</sup>  | 1.32        | €/litro          | Precio de mercado [97]                               |
| Catalizador  | 46500-83906 | €/ton            | Estimado por medio de la composición del catalizador |
| <b>Servicios industriales</b>  |             |                  |  |
| Vapor de alta presión <sup>i</sup>                                   | 47.85       | €/ton            | Estimado por [81]                                    |
| Vapor de media presión <sup>i</sup>                                  | 44.78       | €/ton            | Estimado por [81]                                    |
| Vapor de baja presión <sup>i</sup>                                   | 42.91       | €/ton            | Estimado por [81]                                    |
| Agua de enfriamiento <sup>i</sup>                                    | 0.07        | €/m <sup>3</sup> | Estimado por [81]                                    |
| Agua de chiller <sup>i</sup>   | 7.76        | €/GJ             | Estimado por [81]                                    |
| Refrigerante 1 (propano a -25 °C) <sup>i</sup>                       | 13.49       | €/GJ             | Estimado por [81]                                    |
| Refrigerante 2 (propano a -42 °C) <sup>i</sup>                       | 18.42       | €/GJ             | Estimado por [81]                                    |
| Electricidad <sup>i</sup>  | 0.18        | €/kWh            | Estimado por [81]                                    |
| Gas natural <sup>k</sup>   | 11.54       | €/GJ             | Precio de mercado [98]                               |
| <b>Tratamiento de residuos</b>                                       |             |                  |  |
| Tratamiento de aguas residuales (PTAR) <sup>i</sup>                  | 1.91        | €/m <sup>3</sup> | Estimado por [81]                                    |
| Disposición de sólidos <sup>i</sup>                                  | 917         | €/ton            | Estimado por [81]                                    |

<sup>a</sup> WHSV=1.12 h<sup>-1</sup> (con respecto a etanol), 50% de reemplazo del catalizador al año para B1. <sup>b</sup> WSHV=0.64 h<sup>-1</sup> (con respecto a etanol), 50% de reemplazo del catalizador al año para B2. <sup>c</sup> WHSV=1.63 h<sup>-1</sup> (con respecto a etanol), 50% de reemplazo del catalizador al año para B3. <sup>d</sup> WHSV=0.24 h<sup>-1</sup> (con respecto a etanol), 50% de reemplazo del catalizador al año para B4. <sup>e</sup> WSHV=0.24 h<sup>-1</sup> (con respecto a etanol), 50% de reemplazo del catalizador al año para B3 y B4. <sup>f</sup> Vida útil de las zeolitas = 2 años. <sup>g</sup> Precio en página web de Alibaba [96]. <sup>h</sup> Precio mundial representativo del etanol en la última década (2008-2018). <sup>i</sup> Precios actualizados a 2018, con gas natural como fuente de energía (11.54 €/GJ). <sup>j</sup> Estimado como gasolina con un promedio del precio en España. <sup>k</sup> Calculado mediante el poder calorífico inferior (LHV) del gas natural. Precio para España.

**Tabla 5.** Precios de productos (€<sub>2018</sub>) considerados en la evaluación económica.

| Productos              | Valor | Unidades | Referencia              |
|------------------------|-------|----------|-------------------------|
| Butenos                | 599   | €/ton    | Estimado por [55]       |
| Etileno                | 852   | €/ton    | Precio de mercado [99]  |
| Hidrógeno              | 1960  | €/ton    | Estimado por [55]       |
| Propileno              | 1024  | €/ton    | Precio de mercado [100] |
| Acetaldehído (99% p/p) | 818   | €/ton    | Página web Alibaba [96] |

**Tabla 6.** Supuestos económicos para el análisis de flujo de caja.

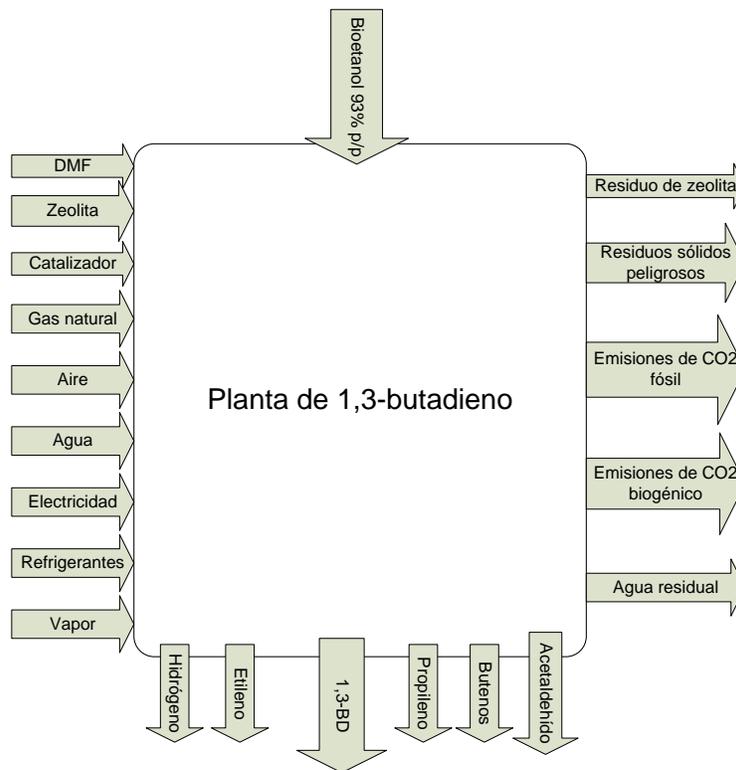
| Parámetro               | Valor                      |
|-------------------------|----------------------------|
| Tasa de retorno         | 10%                        |
| Deuda/Recursos propios  | 0/100%                     |
| Vida útil de la planta  | 20 años                    |
| Depreciación (lineal)   | 10 años                    |
| Valor de rescate        | 0                          |
| Periodo de construcción | 1 año                      |
| Tasa impositiva         | 30%                        |
| Capital circulante      | 1 mes de costes operativos |
| Terreno                 | 6% TIC                     |

Para evaluar económicamente cada escenario, se eligió el precio mínimo de venta de butadieno (PMVB, €/tonelada) como indicador económico, es decir, el precio de venta de 1,3-BD necesario para recuperar la inversión de capital con la tasa deseada de retorno al final de la vida de la planta o, en otras palabras, el precio que da como resultado el valor presente neto igual a cero. Los parámetros económicos que se aplicaron en el análisis de flujo de caja se muestran en la Tabla 6. Se realizaron análisis de sensibilidad del PMVB en relación con la inversión de capital ( $\pm 30\%$ ) y los costes de etanol, con referencia a su precio histórico de mercado (2008-2018) [11], [12].

### 3.5 Análisis de ciclo de vida

El ACV es una herramienta importante para la clasificación y evaluación de la sostenibilidad ambiental de procesos industriales y su uso se incrementa año tras año. En esta tesis, se realizó un ACV basado en las pautas de las normas ISO

14040/4447 [101], [102], con el objetivo de estimar las principales cargas ambientales en la producción industrial de 1,3-BD a partir de bioetanol, por el enfoque de expansión del sistema. La unidad funcional que se usó como base de comparación fue 1 tonelada de 1,3-BD producido. El alcance del ACV en el presente estudio es “cradle-to-gate” para los indicadores ambientales escogidos y “cradle-to-grave” para el indicador de Potencial de Calentamiento Global en una ventana de 100 años (GWP100). Los límites del sistema ACV utilizados para los escenarios se muestran en la Figura 6 [63].



**Figura 6.** Límites del sistema para el ACV de la producción de 1,3-BD a partir de bio-etanol.

### 3.5.1 Inventario del análisis de ciclo de vida

El inventario de los escenarios analizados se construyó usando los datos del balance de materia y energía obtenidos de las simulaciones de proceso realizadas con Aspen Plus, considerando en caso necesario las corrientes de entrada y salida

fuera de los límites de la planta de 1,3-BD hasta su disposición final (expansión del sistema).

El ACV se realizó usando el software SimaPro (V8.5.2.0) [103], junto con la base de datos Ecoinvent (V3) [104]. Los datos de inventario para calcular los impactos ambientales del proceso de producción de 1,3-BD a partir de nafta se tomaron del modelado de dicho proceso incluido en la base de datos Ecoinvent (V3). Se consideró un tratamiento con tecnología Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales de la planta [105], como consecuencia de la alta carga de compuestos pesados y polares. Se ha considerado el consumo de los adsorbentes usados en el proceso, involucrados en la purificación de hidrógeno, la eliminación de acetaldehído y polares del 1,3-BD, la purificación del solvente usado en extracción líquido-líquido, la eliminación de polares y la deshidratación de corrientes gaseosas.

Para la estimación de las cargas de zeolitas se usaron los siguientes estudios: i) purificación de hidrógeno [94]; ii) purificación de butadieno crudo para la remoción de acetaldehído [93] y iii) purificación de octano de compuestos pesados [95]. Adicionalmente, se consideró el consumo de agua de reposición en los ciclos de las torres de enfriamiento y de generación de vapor de la planta, así como la generación del agua residual asociada a ellos [106]. Finalmente, se consideraron los consumos eléctricos de las soplantes de aire para la combustión de las corrientes residuales combustibles (componentes pesados y polares) y los consumos eléctricos de los ciclos de refrigeración con propano [106]. Se generó directamente CO<sub>2</sub> fósil debido a la combustión de gas natural para el suministro de energía a los hornos/reactores y también se generó CO<sub>2</sub> biogénico, directamente asociado a la combustión de las corrientes residuales combustibles de la planta para la producción de vapor [63].

### **3.5.2 Evaluación de impacto**

Se escogió el método ReCiPe midpoint (H) V.1.02 (2016) de SimaPro [23]. Adicionalmente, con el objetivo de comparar con el estudio de Farzad *et al.* [14] que

usó el método CML-IA Baseline 3.02 para un proceso de dos pasos, se utilizó el método de impacto CML-IA Baseline V disponible en Ecoinvent (V3) solamente para el proceso de dos pasos (escenarios B3 y B4).

Dentro del método de impacto ReCiPe midpoint (H) se escogieron las categorías de impacto [63]: i) Potencial de calentamiento global (GWP100) y ii) Consumo de agua (WC). Estas categorías de impacto se consideran importantes para la evaluación de bioprocesos [23]. Finalmente, debido a que también es un indicador importante en la evaluación de bioprocesos [23], se escogió el método Single Issue: CED V.1.10 para el indicador ambiental de la Demanda Acumulada de Energía (CED).

Con el fin de evaluar la influencia del almacenamiento de carbono biogénico en los resultados del GWP100, se tuvo en cuenta el final de la vida útil del 1,3-BD empleado como caucho de estireno-butadieno (SBR) para los neumáticos de automóviles [58]. Según lo sugerido por Shylesh *et al.* [2], el 44% del neumático se quema, el 32,2% se reutiliza, el 1,8% se recicla y el 22% se deposita en vertederos. Por lo tanto, de acuerdo con las directrices ISO 14040/44 [101], [102], se aplicó la expansión del sistema, con las respectivas emisiones de CO<sub>2</sub>, sin incluir el secuestro de CO<sub>2</sub> de los coproductos, debido a la falta de información sobre el final de vida de ellos.

Adicionalmente, se definieron tres casos para evaluar la influencia de la ubicación geográfica de la planta de producción, considerando los principales proveedores mundiales de etanol: Estados Unidos (USA), Brasil (BR) y Europa (EU) [107]. Estas tres regiones tienen tres cadenas de suministro diferentes: 100% de etanol procedente de maíz en USA, 100% de etanol de caña de azúcar en BR y una mezcla representativa de etanol de la UE con la siguiente distribución: 45% de etanol de maíz, 27% de etanol de trigo, 22% de etanol de remolacha azucarera y 6% de etanol de centeno [108]. Como el etanol de trigo no se incluye en la base de datos Ecoinvent V3, en su lugar, se emplearon datos para el etanol de trigo producido en Francia [109]. Además del etanol, para considerar la ubicación de la planta también se tuvo en cuenta la ubicación geográfica de los otros elementos del

inventario, como electricidad, vapor, gas natural, coproductos, entre otros. Adicionalmente, se estudió la variabilidad en los cálculos de los impactos ambientales en base a la incertidumbre existente en las cargas ambientales asociadas al etanol, mediante el uso de factores de impacto del etanol tomados literatura. La metodología en detalle de este procedimiento se explica en [63] y en este documento sólo se presentan los resultados principales.

Dado que la producción de 1,3-BD genera varios coproductos, es necesario asignar las cargas ambientales entre ellos. Como se puede ver en la Figura 6, los coproductos son hidrógeno, etileno, propileno, butenos y acetaldehído. De acuerdo a las normas ISO 14040/44 [101], [102] se aplicó el enfoque preferente que es el de expansión del sistema. Sin embargo, también se aplicó la asignación energética y económica de impactos ambientales, para evaluar el efecto sobre los resultados del uso de diferentes enfoques de asignación de impactos y garantizar la robustez de las conclusiones obtenidas.

# 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este capítulo se describen y analizan los resultados de la investigación que cumplen con los objetivos específicos y por lo tanto con el objetivo general de la tesis. El capítulo se estructura en un primer apartado donde se muestran los diagramas de bloques resultantes del diseño conceptual realizado y de los modelos del reactor propuestos para los procesos de uno y dos pasos. Seguidamente se discuten los balances de masa y energía obtenidos para ambos procesos, la comparación entre ellos y con los reportados en la literatura. El segundo apartado se centra en la evaluación económica de los escenarios y la identificación de los factores que más afectan la economía del proceso. Finalmente, el tercer apartado describe los resultados de sostenibilidad ambiental obtenidos para las cuatro categorías de impacto analizadas, su análisis y la comparación final entre los casos propuestos, el proceso derivado de la nafta y los análisis ambientales reportados en la literatura.

## 4.1 Diseño conceptual. Configuraciones del proceso

Los diagramas de bloques generados siguiendo el método jerárquico [64] y la metodología de Barnicki & Fair [65], [66] para los procesos de uno y dos pasos pueden observarse en la Figura 7 y Figura 8, respectivamente. A continuación, se explicarán brevemente los diagramas de bloques diseñados para ambos procesos, que básicamente tiene la misma topología para cada tipo de proceso (uno y dos pasos).

### 4.1.1 Diagrama de bloques para el proceso de un paso

El efluente del reactor (corriente 1) se enfría para separar la fracción condensable constituida por etanol no convertido, agua, acetaldehído, butanal, acetona, butanol y compuestos pesados, de los gases ligeros constituidos por hidrógeno, etileno, propileno, butenos y 1,3-BD. El butadieno es absorbido en T-100 mediante etanol y a continuación, el 1,3-BD se desorbe del etanol (T-101), junto con

butenos y compuestos polares ligeros (principalmente acetaldehído), lo que resulta en butadieno crudo (corriente 8). El acetaldehído se elimina del butadieno crudo en T-102 mediante lavado con agua. Posteriormente, el butadieno crudo se deshidrata y se remueven los gases incondensables que aún contiene en las unidades PSA 4A y de condensación criogénica, respectivamente. La purificación del 1,3-BD a partir del butadieno crudo se hace en una unidad de destilación extractiva con dimetilformamida (DMF), mediante la cual los butenos se separan del 1,3-BD, para producir 1,3-BD de grado polimérico (99,9 % en peso de pureza y concentración de acetaldehído inferior a 10 ppm) [33]. Por otro lado, la recirculación de etanol crudo se envía a una columna de extracción líquido-líquido (T-103), dónde los compuestos pesados producidos en la reacción se extraen con un solvente orgánico (octano) para que la posterior recuperación del etanol por destilación no se vea afectada por su presencia [33]. También se alimenta un reciclo de agua a la columna de extracción T-103 para mejorar la recuperación de etanol.

El etanol de alimentación (azeotrópico) se usa como solvente de absorción de 1,3-BD en el absorbedor T-100, para separarlo de los gases producidos en la reacción. Posteriormente este etanol es separado del 1,3-BD en la torre T-101, dónde una porción se recircula a la torre T-100 y la otra se combina con otras corrientes de etanol y acetaldehído recirculados (29B y 31B), mezcla que contiene algunas impurezas (agua y subproductos) que se alimentan a un horno/reactor (reciclo de etanol purificado).

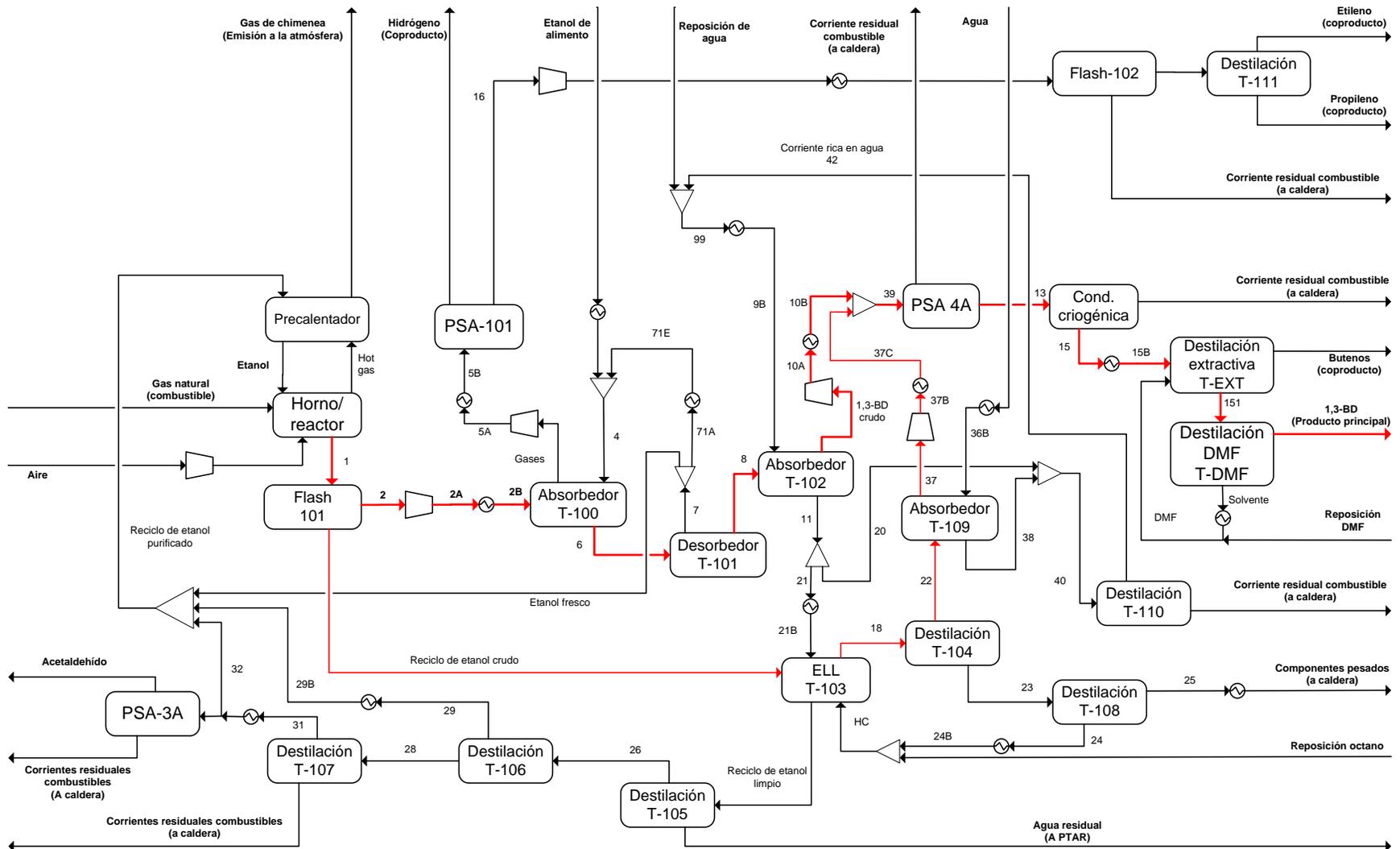


Figura 7. Diagrama de bloques del proceso de un paso para la producción de 1,3-BD a partir de etanol.

Los compuestos pesados extraídos se utilizan como combustible en la planta, mientras que el etanol a recircular, desprovisto de pesados se envía a un tren de destilación donde el agua y otros compuestos polares se separan del etanol en T-106, T-107 y T-109. Como resultado de estas separaciones, se obtienen varias corrientes: i) la de recirculación de etanol purificado, la corriente 29, que se combina con otras corrientes de etanol y acetaldehído y se envían al horno/reactor; ii) una corriente de acetaldehído de alta pureza como coproducto de T-109, que se recircula parcialmente al reactor; iii) una mezcla del resto de los compuestos polares separados, que se utiliza como combustible en la planta (corrientes residuales combustibles); iv) agua contaminada con compuestos polares procedente de T-106, que se envía a un proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales [105].

Finalmente, los gases ligeros del reactor, que, constituidos por hidrógeno, etileno y propileno, se separan por medio de tamices moleculares (PSA-101) y destilación a alta presión (T-111 y T-112) para obtener corrientes de hidrógeno, etileno y propileno altamente puras. Estos gases ligeros, junto con el acetaldehído y los butenos separados, se venden como coproductos.

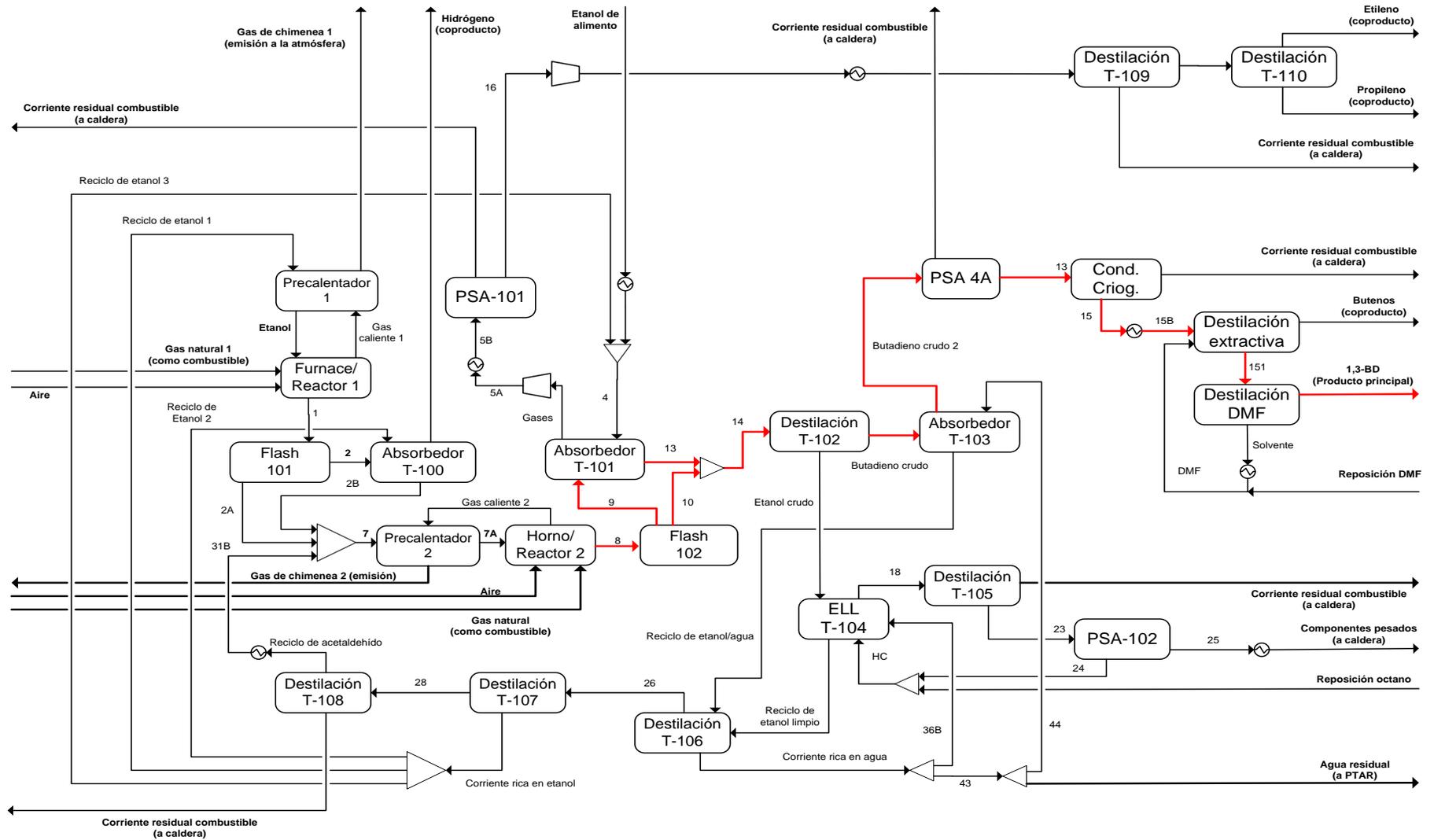
#### **4.1.2 Diagrama de bloques para el proceso de dos pasos**

La corriente de etanol al primer reactor es una recirculación proveniente de los trenes de destilación aguas abajo, con impurezas polares y agua, dónde ocurre la deshidrogenación del etanol para producir acetaldehído e hidrógeno. El efluente del horno/reactor 1 se enfría para separar en el equipo Flash-101 la fracción condensable (agua, etanol no convertido y acetaldehído, corriente 2A) del hidrógeno. Para absorber el acetaldehído arrastrado por el hidrógeno se hace un lavado de la corriente de hidrógeno con etanol (reciclo de etanol 2) en el absorbedor T-100. La corriente de colas del absorbedor (corriente 2) se mezcla con las colas del flash (corriente 2A) y con la recirculación de acetaldehído para formar la alimentación al horno/reactor 2 (corriente 7). El etanol usado en el absorbedor T-101 se ajusta para conseguir la relación molar etanol/acetaldehído deseada a la entrada del reactor 2, en función del caso de que se trate (ver Tabla 9, B3 y B4).

Por otro lado, el hidrógeno se envía a un tamiz molecular y se recupera con una pureza alta para ser vendido.

El efluente del segundo reactor (corriente 8) se enfría para separar la fracción condensable (corriente 10) formada por etanol y acetaldehído no convertidos, agua, butanal, acetona, butanol y compuestos pesados de los gases ligeros (corriente 9), constituida por etileno, propileno, butenos y 1,3-BD). El etanol alimentado a la planta (7.5% p/p agua) se usa para absorber 1,3-BD de los gases ligeros junto con butenos y compuestos polares ligeros en T-101. A continuación, el 1,3-BD se desorbe del etanol en T-102, junto con butenos y compuestos polares ligeros (principalmente acetaldehído), lo que resulta en butadieno crudo.

Por otra parte, la fracción condensable (corriente 10) se combina con el etanol usado para separar los gases en T-101 (corriente 13) y la mezcla se envía a una columna de extracción líquido-líquido, dónde los compuestos pesados se extraen con un solvente orgánico (octano, corriente HC) para que la posterior recuperación del etanol y acetaldehído por destilación no se vea afectada por su presencia [33]. A la columna de extracción también se alimenta un reciclo de agua (corriente 36B) para mejorar la recuperación de etanol. Los compuestos pesados extraídos se utilizan como combustible en la planta, mientras que el etanol, limpio de compuestos pesados, se envía a un tren de destilación (T-106, T-107, T-108) donde el agua y otros compuestos polares se separan del etanol. Como resultado de estas separaciones, se obtienen varias corrientes: i) una de etanol purificado (7.5% en peso de agua), que se divide a su vez en tres corrientes: la primera se envía al horno/reactor 1, la segunda se envía al absorbedor del primer reactor (T-100) para separar el hidrógeno del acetaldehído y la tercera se envía al absorbedor del segundo reactor (T-101) para la separación del 1,3-BD de los gases ligeros; ii) una mezcla del resto de los compuestos polares separados, que se utiliza como combustible en la planta (corrientes residuales combustibles); iii) agua contaminada con compuestos polares (0.5% p/p), que se divide en varias corrientes que se recirculan en la planta y el resto se envía a un proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales [105].



**Figura 8.** Diagrama de bloques del proceso de dos pasos para la producción de 1,3-BD a partir de etanol.

Finalmente, de los gases ligeros formados en el segundo reactor (corriente 5A), se separan etileno y propileno por medio de tamices moleculares (PSA-101) y destilación a alta presión (T-109, T-110) para obtenerlos con alta pureza. Estos gases ligeros, junto con el hidrógeno y los butenos separados, se venden como coproductos.

#### **4.1.3 Balances de masa y energía**

Los balances de materia y energía de los procesos de uno y dos pasos dependen en gran medida del desempeño de los catalizadores de uno y dos pasos, respectivamente. Como se comentó en el apartado de metodología, el desempeño del reactor de un paso en la simulación se calculó con un modelo simplificado, y por ello se muestra previamente dicho desempeño en la Tabla 7. Para el escenario B1, como resultado del efecto de los componentes polares reciclados al reactor, principalmente acetaldehído (~8% p/p), aumentó significativamente la selectividad del etanol hacia 1,3-BD, pero al mismo tiempo disminuyó la conversión de etanol. En términos generales, el rendimiento a 1,3-BD por paso no cambió, ya que estos dos efectos más o menos se compensaban. Por otro lado, en el escenario B2 la corrección más importante de los datos de entrada del catalizador se debió a la corrección por el contenido de agua en el alimento, que disminuye la conversión a etanol y aumenta la selectividad a etileno, dietiléter y acetaldehído a expensas de otros componentes orgánicos.

La concentración de componentes polares en el etanol de alimento al reactor es baja, principalmente acetaldehído (~1.5% p/p), siendo su efecto pequeño sobre el rendimiento del catalizador. En términos generales, la selectividad a 1,3-BD apenas cambia después de las correcciones, sin embargo, el rendimiento del 1,3-BD por paso disminuye significativamente, como resultado de la drástica caída de la conversión inicial de etanol en el escenario B2. Las condiciones de operación, la conversión de etanol y la selectividad a carbono correspondiente a los escenarios B3 y B4 (proceso de dos etapas) se pueden ver en la Tabla 1, ya que las selectividades y conversiones fueron constantes, con la diferencia de que la

corriente de entrada al reactor tiene un 7.5% de agua p/p en el escenario B4. Es interesante notar que las selectividades a 1,3-BD se incrementan desde el escenario B1 al escenario B4. Los balances totales de masa y energía de los procesos de uno y dos pasos y sus comparaciones pueden observarse en la Tabla 8 y Tabla 9, respectivamente.

**Tabla 7.** Datos de partida del rendimiento del catalizador para el modelado del reactor y resultados del modelo del reactor.

| Escenario                               | Datos de partida |       | Resultados del modelo |       |
|---|------------------|-------|-----------------------|-------|
|   | B1               | B2    | B1                    | B2    |
| <b>Condiciones de operación</b>         |                  |       |                       |       |
| Temperatura (°C)                        | 380              | 360   | 380                   | 360   |
| Agua en etanol (% p/p)                  | 7.5              | 0     | 7.5                   | 7.5   |
| WHSV (h <sup>-1</sup> )                 | 1.12             | 0.64  | 1.12                  | 0.64  |
| Impurezas en el etanol (% p/p)          | 0                | 0     | 11.3                  | 2.9   |
| Conversión de etanol (%)                | 96.5             | 98.8  | 81.9                  | 87.1  |
| <b>Selectividad en base carbono (%)</b> |                  |       |                       |       |
| Etileno                                 | 8.70             | 10.00 | 9.85                  | 14.62 |
| Propileno                               | 2.93             | 3.60  | 2.93                  | 3.35  |
| 1-buteno                                | 2.70             | 2.50  | 2.70                  | 2.07  |
| 1,3-BD                                  | 49.75            | 70.00 | 58.78                 | 69.47 |
| 2-trans-buteno                          | 2.70             | 2.50  | 2.70                  | 2.07  |
| Acetaldehído                            | 11.59            | 2.40  | 8.13                  | 4.08  |
| Dietiléter                              | 1.30             | 1.40  | 1.29                  | 2.64  |
| Acetona                                 | 1.43             | 0.74  | 1.43                  | 0.47  |
| Butanol                                 | 0.23             | 0.06  | 0.23                  | 0.07  |
| Otros componentes polares <sup>a</sup>  | 10.26            | 6.80  | 3.55                  | 1.17  |
| Componentes pesados <sup>b</sup>        | 8.40             | 0.00  | 8.40                  | 0.00  |

<sup>a</sup> Los numerosos componentes polares ligeros observados en los experimentos son agrupados dentro del n-butanol. <sup>b</sup> Los componentes pesados son modelados como dodecano.

#### 4.1.3.1 Comparación de escenarios para el proceso de un paso

La mayor selectividad a 1,3-BD (+ 10%) y conversión de etanol por paso (+ 5%) del catalizador Hf-Zn en el escenario B2 en comparación con el escenario B1 tienen importantes consecuencias en los balances de masa y energía.

Primero, el rendimiento global a 1,3-BD es mayor en el escenario B2: 0.400 frente a 0.334 ton 1,3-BD/ton de etanol anhidro, o equivalentemente, se necesita menos etanol alimentado a la planta (-17%) por tonelada de 1,3-BD en el escenario B2. La menor cantidad de etanol a procesar y la menor generación de subproductos,

facilitan su separación lo que determina que el escenario B2 presenta un menor consumo de servicios industriales y solventes. Por ejemplo, el consumo de agua, que se utiliza para eliminar el acetaldehído del butadieno crudo, junto con el octano, que se utiliza como disolvente para la eliminación de compuestos pesados, disminuyen en gran medida debido a la menor selectividad al acetaldehído y la menor formación de compuestos pesados, respectivamente. El menor consumo de agua lleva también a menor cantidad de agua residual a tratar.

Por otro lado, la DMF requerida en la destilación extractiva no varía significativamente ya que en ambos escenarios la proporción de butenos a 1,3-BD es pequeña. En cuanto a los consumos de servicios industriales, la menor generación de subproductos se refleja en las menores cargas de calor en los hervidores (vapor) y condensadores (agua de enfriamiento) de las columnas de destilación para separar los polares del etanol y del 1,3-BD. Es interesante notar la gran diferencia en el consumo de vapor de alta presión, dónde sorprendentemente el escenario B2 tiene el mayor consumo, como resultado de la mayor selectividad del catalizador, que genera menos corrientes residuales combustibles que se usan para producir vapor y, por lo tanto, mayor consumo externo de vapor para suplir la demanda. Además, la tasa más baja de etanol a procesar reduce el consumo de gas natural en el horno/reactor que en el caso B2 opera además a una temperatura más baja. En general, el consumo total de energía (demanda de calentamiento y refrigeración) del escenario B2 (25.5 GJ/ton 1,3-BD) es un 12% más bajo que en el escenario B1 (29.1 GJ/ton 1,3-BD).

En la literatura se ha reportado un consumo de energía total más bajo para procesos de un solo paso: Cespi *et al.* [23] obtuvieron 11.4 GJ/ton 1,3-BD, Moncada *et al.* [55] reportaron valores entre 8.8-14.3 GJ/ton 1,3-BD mientras que Shylesh *et al.* [2] calcularon un consumo de servicios calientes de 6.2 GJ/ton 1,3-BD, aunque no reportaron el consumo de servicios fríos. Además de las diferencias en el diseño, la configuración y el modelado del proceso, la razón principal del menor consumo de energía en Cespi *et al.* [23] y Shylesh *et al.* [2] es probablemente el uso de

catalizadores más eficientes y por lo tanto, un mayor rendimiento global a 1,3-BD (0.511 y 0.550 ton 1,3-BD/ton etanol anhidro, respectivamente).

**Tabla 8.** Balance de materia y energía para los escenarios de un paso.

|                             | Escenarios                         |          | B1            | B2            | % diferencia <sup>a</sup> |
|-----------------------------|------------------------------------|----------|---------------|---------------|---------------------------|
|                             | Ítem                               | Unidades | unidad/ton BD | unidad/ton BD |                           |
| <b>Entradas</b>             | <b>Total</b>                       | ton      | 3.800         | 3.125         | -17.8                     |
| Materia prima               | Etanol 93%                         | ton      | 3.220         | 2.690         | -16.5                     |
| Solventes                   | Octano                             | ton      | 0.003         | 0.001         | -57.2                     |
|                             | Agua                               | ton      | 0.575         | 0.432         | -24.9                     |
|                             | DMF                                | ton      | 0.001         | 0.001         | 6.2                       |
| <b>Salidas</b>              | <b>Total</b>                       | ton      | 3.800         | 3.125         | -17.8                     |
| Productos                   | 1,3-BD                             | ton      | 1.000         | 1.000         | 0.0                       |
|                             | Butenos                            | ton      | 0.097         | 0.062         | -36.4                     |
|                             | Etileno                            | ton      | 0.155         | 0.197         | 27.6                      |
|                             | Propileno                          | ton      | 0.054         | 0.049         | -7.6                      |
|                             | Acetaldehído                       | ton      | 0.127         | 0.000         | ---                       |
|                             | Hidrógeno                          | ton      | 0.047         | 0.042         | -10.0                     |
|                             | Corrientes residuales combustibles | ton      | 0.460         | 0.235         | -48.9                     |
| A caldera                   |                                    |          |               |               |                           |
| A tratamiento               | Aguas residuales                   | ton      | 1.861         | 1.539         | -17.3                     |
| <b>Consumo de servicios</b> |                                    |          |               |               |                           |
| Calientes                   | <b>Total</b>                       | GJ       | 9.416         | 10.781        | 14.5                      |
|                             | Vapor de alta presión              | GJ       | 0.025         | 3.326         | 13225.1                   |
|                             | Vapor de media presión             | GJ       | 0.225         | 0.093         | -58.8                     |
|                             | Vapor de baja presión              | GJ       | 1.325         | 0.775         | -41.6                     |
|                             | Gas natural                        | GJ       | 7.841         | 6.588         | -16.0                     |
|                             | <b>Total</b>                       | GJ       | 19.693        | 14.702        | -25.3                     |
| Fríos                       | Agua enfriamiento                  | GJ       | 15.926        | 11.323        | -28.9                     |
|                             | Agua de chiller                    | GJ       | 0.227         | 0.000         | ---                       |
|                             | Refrigerante 1                     | GJ       | 3.347         | 3.194         | -4.6                      |
|                             | Refrigerante 2                     | GJ       | 0.193         | 0.186         | -3.9                      |
|                             | <b>Total</b>                       | GJ       | 19.693        | 14.702        | -25.3                     |
| Electricidad                |                                    | kWh      | 500.7         | 344.6         | -31.2                     |

<sup>a</sup> El porcentaje de diferencia se calculó como:  $(B2-B1)*100/B1$ .

Indudablemente, el consumo total de energía en este trabajo y en los de Cespi *et al.* [23] y Shylesh *et al.* [2] se correlacionan muy bien ( $R^2 = 0.96$ ) con el rendimiento global de 1,3-BD (ton 1,3-BD/ton etanol). En este ajuste se ha asumido que para el trabajo de Shylesh *et al.* [2] la relación entre el consumo energético de servicios calientes y fríos es similar al obtenido en esta tesis, con el fin de calcular el consumo total de servicios. Una excepción es el trabajo de Moncada *et al.* [55] (0.279-0.395 ton 1,3-BD/ton etanol) que reportaron un consumo de energía mucho menor con respecto al rendimiento global de 1,3-BD. La razón podría ser que en ese trabajo la planta de 1,3-BD se integró dentro de una biorrefinería, con un sistema combinado de calor y potencia compartido, dando como resultado mejores oportunidades para la integración energética.

En resumen, el uso de un catalizador más selectivo conlleva a una reducción importante en el consumo de etanol y energía, que son aspectos críticos en el análisis económico y ambiental posterior.

#### **4.1.3.2 Comparación de escenarios para el proceso de dos pasos**

En la Tabla 9 se comparan los resultados del balance de materia y energía de los dos escenarios estudiados. En primera instancia, debido a la mayor selectividad a 1,3-BD del escenario B4, su rendimiento global a 1,3-BD es mayor: 0.508 frente a 0.443 ton 1,3-BD/ton etanol anhidro o, en otras palabras, se necesita alimentar menos etanol a la planta (-13%) por tonelada de 1,3-BD en el escenario B4. El menor consumo de solventes en el escenario B4 se asocia indudablemente a la mayor selectividad del catalizador, que genera menos productos pesados y por lo tanto menos consumo de octano para separarlos (-45%).

Por otro lado, el mayor consumo de servicios calientes en el escenario B4 (31%) es debido al aumento del vapor de baja en las torres de destilación aguas abajo del segundo reactor, consecuencia del mayor caudal de etanol y acetaldehído que debe recuperarse y recircularse. En este sentido prepondera el aumento del caudal de reactivos al segundo reactor por la mayor relación molar etanol/acetaldehído (2.2 frente a 1.7) y menores conversiones por paso de etanol y

acetaldehído (11% y 18% respectivamente) que su disminución debido a la mayor selectividad a 1,3-BD del escenario B4. Además, la mayor selectividad en el escenario B4 permite obtener menor cantidad de vapor de baja por la combustión de corrientes residuales combustibles, aumentando el consumo correspondiente de servicio.

**Tabla 9.** Balance de materia y energía para los escenarios de dos pasos.

|                             | Escenarios                         |          | B3            | B4            | % diferencia <sup>a</sup> |
|-----------------------------|------------------------------------|----------|---------------|---------------|---------------------------|
|                             | Ítem                               | Unidades | unidad/ton BD | unidad/ton BD |                           |
| <b>Entradas</b>             | <b>Total</b>                       | ton      | 2.462         | 2.137         | -13.2                     |
| Materia prima               | Etanol 93%                         | ton      | 2.425         | 2.116         | -12.7                     |
| Solventes                   | Octano                             | ton      | 0.036         | 0.020         | -44.4                     |
|                             | Agua                               | ton      | 0.000         | 0.000         | ---                       |
|                             | DMF                                | ton      | 0.001         | 0.001         | 0.0                       |
| <b>Salidas</b>              | <b>Total</b>                       | ton      | 2.461         | 2.136         | -13.2                     |
| Productos                   | 1,3-BD                             | ton      | 1.000         | 1.000         | 0.0                       |
|                             | Butenos                            | ton      | 0.040         | 0.048         | 20.0                      |
|                             | Etileno                            | ton      | 0.035         | 0.029         | -17.1                     |
|                             | Propileno                          | ton      | 0.015         | 0.003         | -80.0                     |
|                             | Acetaldehído                       | ton      | 0.000         | 0.000         | ---                       |
|                             | Hidrógeno                          | ton      | 0.040         | 0.029         | -27.5                     |
|                             | Corrientes residuales combustibles | ton      | 0.381         | 0.139         | -63.5                     |
| A caldera                   | Aguas residuales                   | ton      | 0.950         | 0.888         | -6.5                      |
| <b>Consumo de servicios</b> |                                    |          |               |               |                           |
| Calientes                   | <b>Total</b>                       | GJ       | 21.585        | 28.177        | 30.5                      |
|                             | Vapor de alta presión              | GJ       | 4.106         | 4.100         | -0.1                      |
|                             | Vapor de media presión             | GJ       | 0.787         | 0.753         | -4.3                      |
|                             | Vapor de baja presión              | GJ       | 5.094         | 11.644        | 128.6                     |
|                             | Gas natural                        | GJ       | 11.598        | 11.680        | 0.7                       |
| Fríos                       | <b>Total</b>                       | GJ       | 30.144        | 31.170        | 3.4                       |
|                             | Agua enfriamiento                  | GJ       | 28.845        | 28.478        | -1.3                      |
|                             | Agua de chiller                    | GJ       | 0.008         | 0.107         | 1237.5                    |
|                             | Refrigerante 1                     | GJ       | 1.291         | 2.585         | 100.2                     |
|                             | Refrigerante 2                     | GJ       | 0.000         | 0.000         | ---                       |
| Electricidad                |                                    | kWh      | 656.6         | 564.8         | -14.0                     |

<sup>a</sup> El porcentaje de diferencia se calculó como:  $(B4-B3)*100/B3$ .

Resumiendo, trabajar a una alta relación molar etanol/acetaldehído y baja conversión por paso, para conseguir una mayor selectividad hacia 1,3-BD y por tanto un menor consumo de materia prima puede implicar un mayor consumo energético. Por tanto, la elección de las condiciones de operación del reactor debe hacerse teniendo en cuenta la economía y la sostenibilidad ambiental del proceso. En este sentido, resulta conveniente el desarrollo de catalizadores para el proceso de dos pasos que alcancen una selectividad a 1,3-BD alta con bajas relaciones molares de estos reactivos y con la mayor conversión por paso posible. En global, el consumo total de energía (demanda de calentamiento y refrigeración) del escenario B3 (51.7 GJ/ton 1,3-BD) es un 14% más bajo que en el escenario B4 (59.3 GJ/ton 1,3-BD).

#### **4.1.3.3 Comparación de los procesos de uno y dos pasos**

Como se esperaba, el rendimiento global a 1,3-BD es mayor para el proceso de dos pasos (escenarios B3 y B4). Los valores de rendimiento y selectividad (entre paréntesis) son: 0.334 (59%) < 0.400 (70%) < 0.443 (77%) < 0.508 (87%) ton 1,3-BD/ton etanol anhidro, para los escenarios B1, B2, B3 y B4, respectivamente. Esto implica obviamente menos etanol alimentado a la planta por tonelada de 1,3-BD. Tomando como referencia el escenario B4, las reducciones en el consumo de etanol son del 31% respecto de B1 y del 21% para B2. Por lo tanto, el cambio de una unidad de selectividad implica un cambio de 0.0058 ton 1,3-BD/ton etanol azeotrópico alimentado a la planta. El aumento de la selectividad en el catalizador también se ve reflejada en la disminución de los coproductos (butenos, etileno, propileno, acetaldehído e hidrógeno) por tonelada de 1,3-BD producido, con disminuciones de 77% (B4) y 73% (B3) en comparación al caso B1 (selectividad de 59%), como resultado de la mayor generación de 1,3-BD en detrimento de la generación de coproductos.

Por otra parte, el uso de un catalizador más selectivo en los procesos de dos pasos (B3 y B4) no llevó a una disminución del consumo de energía, pues los escenarios de dos pasos en comparación al escenario de menor consumo de servicios calientes, B1, presentan valores entre 129-199% superiores en consumo

de servicios calientes y entre 53-58% superiores en consumo de servicios fríos, para los escenarios B3 y B4, respectivamente. Estas diferencias se pueden atribuir a que los escenarios de dos pasos tienen conversiones de etanol considerablemente inferiores, un 49% (B3) y 60% (B4) más baja que las del escenario B1, que combinado con las relaciones molares de etanol/acetaldehído de los procesos de dos pasos ocasionan el aumento del consumo de vapor (principalmente de baja) y de gas natural. El consumo de gas natural aumenta en los procesos de dos pasos debido al calentamiento de mayores caudales de reactivos en la entrada a los reactores como resultado de las relaciones molares de etanol/acetaldehído exigidas y las bajas conversiones de etanol y acetaldehído en los mismos.

#### **4.1.3.4 Comparación con la literatura**

En la literatura se reportó un consumo de energía total más bajo y más alto para procesos de dos pasos: Cespi *et al.* [23] obtuvieron 8.8 GJ/ton 1,3-BD, mientras que Farzad *et al.* [14] reportaron valores entre 123.8-124.5 GJ/ton 1,3-BD (con escenarios de consumo de energía fósil y autosuficiencia energética, respectivamente), más del doble de lo que se obtuvo en este estudio, debido a que involucra toda la cadena productiva, empezando por los desechos de cultivo de caña de azúcar y bagazo hasta el 1,3-BD. El resultado de Cespi *et al.* [23] se podría explicar si hubieran usado el etanol y el acetaldehído no convertidos para la generación de vapor, dado que el catalizador está lejos de altas conversiones (63.5% de conversión de etanol). No obstante, el estudio no es claro en este punto, debido a que no proporciona ningún diagrama del proceso, siendo difícil analizar los resultados y rastrear la fuente de la energía consumida. La combustión de los reactivos no convertidos explica el bajo rendimiento global de 1,3-BD (0.281 ton 1,3-BD/ton etanol anhidro. Por otro lado, el estudio de Farzad *et al.* [14] presenta muy altos consumos de energía a pesar de que la planta de 1,3-BD está integrada energéticamente con la de producción de etanol a partir de bagazo, dónde se queman los subproductos de reacción para producir vapor y electricidad. El alto consumo de energía puede atribuirse a: i) la muy alta relación molar de etanol/acetaldehído de 2.75, ii) al rendimiento global más bajo (0.360-0.446 ton 1,3-

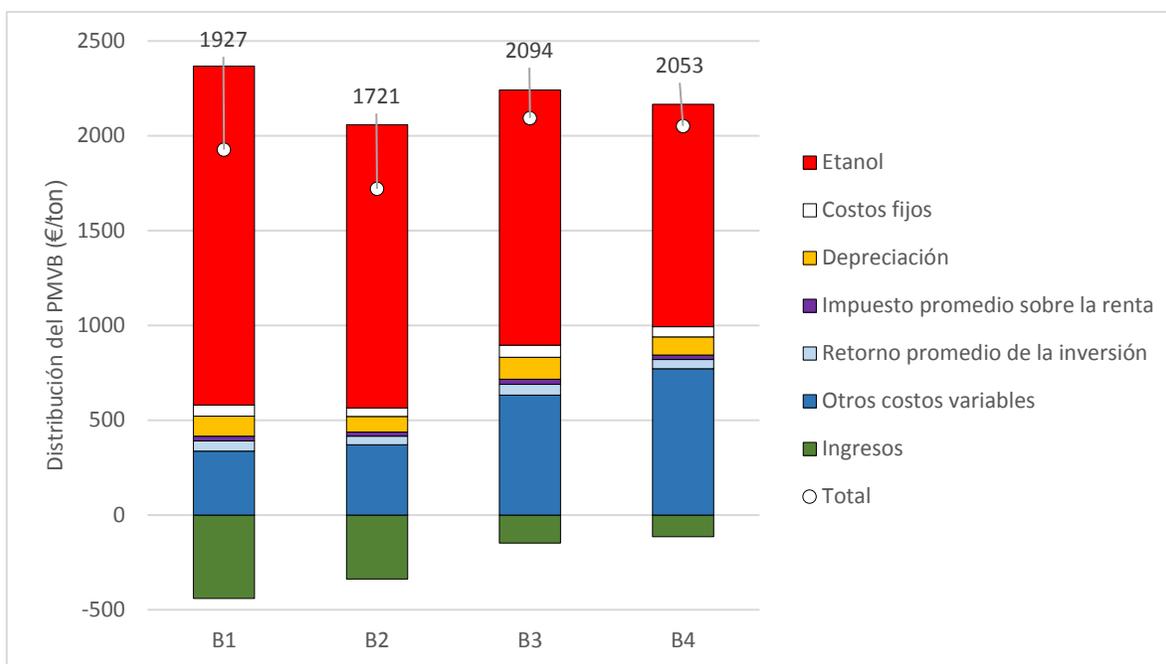
BD/ton etanol anhidro, para escenario con quema de carbón y autosuficiente, respectivamente), iii) a la alta demanda energética del proceso global de 1,3-BD, posiblemente debido a los pretratamientos de la biomasa y a las secciones de destilación.

Resumiendo, el uso de un catalizador más selectivo en el proceso de dos pasos no lleva necesariamente a una reducción importante en el consumo de energía, ya que la relación molar de etanol/acetaldehído y las conversiones de estos reactivos juegan un papel muy importante en el consumo energético de la planta. Sin embargo, lógicamente un catalizador más selectivo lleva a una reducción del consumo de etanol. Estos dos aspectos son claves en el análisis económico y ambiental posterior.

#### **4.2. Evaluación económica**

La Figura 9 muestra la distribución del PMVB para cada escenario, con el valor neto del PMVB mostrado encima de las barras. Tanto para los procesos de uno como dos pasos se puede observar que el PMVB está determinado en gran medida por los costos operativos, principalmente el costo del etanol y los servicios industriales (otros costes variables) (Tabla 10). Para los escenarios del proceso de un paso la venta de subproductos es importante, y aun siendo mayor en el escenario B1, el menor consumo de etanol y servicios industriales en B2 prepondera y conlleva un menor PMVB (1721 €/ton frente a 1927 €/ton).

Con respecto a los procesos de dos pasos, el menor coste del etanol en el escenario B4, debido a una mayor selectividad del catalizador, compensa ligeramente el mayor gasto en servicios con respecto al escenario B3 haciendo que el PMVB en el escenario B4 sea algo menor que en B3 (2053 €/ton frente a 2094 €/ton). En el escenario B3, los ingresos por subproductos son mayores (Tabla 10) pero no compensan los mayores costos operativos.



**Figura 9.** Distribución del Precio Mínimo de Venta de Butadieno (PMVB) para cada escenario.

En todos los escenarios, la contribución de la inversión de capital en el PMVB (depreciación y retorno de la inversión) no es significativa ya que el CAPEX anualizado es relativamente pequeño en comparación con los costos operativos (Tabla 10). Para la capacidad de planta de 200 kton 1,3-BD/año, el CAPEX específico oscila entre 0.9-1.1 M€/kton 1,3-BD para los escenarios de un paso, mientras que para los de dos pasos fluctúa entre 1.0-1.4 M€/kton 1,3-BD. La razón del mayor CAPEX puede atribuirse a que los procesos de dos pasos requieren mayores flujos de recirculación debido a conversiones más bajas, lo que se refleja en tamaños de equipos mayores y, consecuentemente, de mayor coste.

Comparando los escenarios del proceso de un paso frente a los del proceso de dos pasos, se puede observar que el PMVB de los primeros es menor que el de los segundos, resultado sorprendente, debido a que los catalizadores de dos pasos tienen mayor selectividad a 1,3-BD que los de un paso. Este resultado se debe a las mismas causas mencionadas anteriormente: i) menor consumo de energía por tonelada de 1,3-BD y ii) menor generación de coproductos. Como resultado, el proceso de un paso es económicamente más interesante que el proceso de dos

pasos, dónde el etanol, los costos variables (principalmente energía) y los ingresos por venta de coproductos son los factores que más pesan en la rentabilidad del proceso de 1,3-BD a partir de etanol.

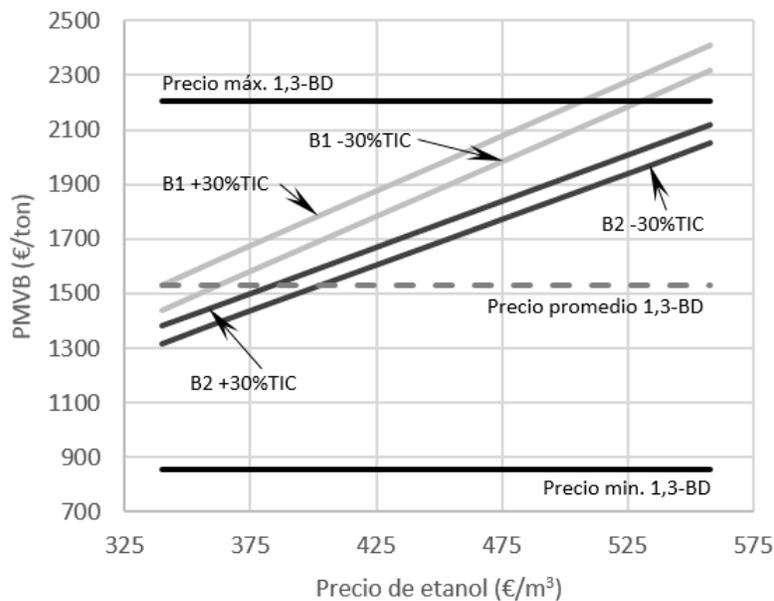
**Tabla 10.** Resultados de la evaluación económica para cada escenario (€<sub>2018</sub>).

| Escenarios              | B1                |              | B2                |              | B3                |              | B4                |              |
|-------------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
|                         | Millones<br>€/año | %            | Millones<br>€/año | %            | Millones<br>€/año | %            | Millones<br>€/año | %            |
| <b>OPEX</b>             |                   |              |                   |              |                   |              |                   |              |
| Etanol                  | 357.4             | 81.9         | 298.6             | 78.2         | 269.1             | 65.9         | 234.8             | 58.8         |
| Catalizador             | 6.7               | 1.5          | 9.3               | 2.4          | 4.5               | 1.1          | 11.2              | 2.8          |
| Otros                   | 3.4               | 0.8          | 2.5               | 0.6          | 14.8              | 3.6          | 8.5               | 2.1          |
| Gas natural             | 18.1              | 4.2          | 15.2              | 4.0          | 26.8              | 6.6          | 27.0              | 6.8          |
| Servicios calientes     | 6.6               | 1.5          | 22.1              | 5.8          | 47.3              | 11.6         | 74.1              | 18.5         |
| Servicios fríos         | 12.8              | 2.9          | 11.2              | 2.9          | 8.5               | 2.1          | 12.0              | 3.0          |
| Electricidad            | 17.8              | 4.1          | 12.2              | 3.2          | 23.3              | 5.7          | 20.1              | 5.0          |
| Tratamiento de residuos | 1.8               | 0.4          | 1.7               | 0.4          | 1.5               | 0.4          | 1.2               | 0.3          |
| Costos operativos fijos | 11.8              | 2.7          | 9.2               | 2.4          | 12.9              | 3.2          | 10.6              | 2.7          |
| <b>Total</b>            | <b>436.4</b>      | <b>100.0</b> | <b>382.0</b>      | <b>100.0</b> | <b>408.5</b>      | <b>100.0</b> | <b>399.6</b>      | <b>100.0</b> |
| <b>Ingresos</b>         |                   |              |                   |              |                   |              |                   |              |
| 1,3-BD                  | 385.5             | 81.4         | 344.1             | 83.6         | 418.8             | 93.4         | 410.5             | 94.7         |
| Butenos                 | 11.7              | 2.5          | 7.4               | 1.8          | 4.8               | 1.1          | 5.8               | 1.3          |
| Etileno                 | 26.3              | 5.6          | 33.6              | 8.2          | 6.0               | 1.3          | 5.0               | 1.1          |
| Hidrógeno               | 18.2              | 3.8          | 16.4              | 4.0          | 15.8              | 3.5          | 11.5              | 2.7          |
| Propileno               | 11.0              | 2.3          | 10.1              | 2.5          | 3.0               | 0.7          | 0.6               | 0.1          |
| Acetaldehído            | 20.8              | 4.4          | 0.0               | 0.0          | 0.0               | 0.0          | 0.0               | 0.0          |
| <b>Total</b>            | <b>473.5</b>      | <b>100.0</b> | <b>411.7</b>      | <b>100.0</b> | <b>448.4</b>      | <b>100.0</b> | <b>433.4</b>      | <b>100.0</b> |
| <b>CAPEX</b>            |                   |              |                   |              |                   |              |                   |              |
| Millones €              | 222.1             |              | 179.9             |              | 276.6             |              | 204.3             |              |
| <b>PMVB</b>             |                   |              |                   |              |                   |              |                   |              |
| €/ton                   | 1927              |              | 1721              |              | 2094              |              | 2053              |              |

El proceso de un paso está cerca de ser rentable ya que el PMVB de los escenarios B1 y B2 es sólo 1.13 y 1.26 veces mayor respectivamente que el precio medio de mercado de 1,3-BD en los últimos 10 años (1529 €/ton). Debido a que los precios de mercado de 1,3-BD y etanol son altamente volátiles [14], se realizó un análisis de sensibilidad variando el precio del etanol azeotrópico (450 €/m<sup>3</sup> para el caso base) entre sus límites superior e inferior de la última década, y comparándose

el PMVB resultante con el precio de mercado del 1,3-BD durante el mismo período. En dicho análisis se incluyó también la incertidumbre en el cálculo del CAPEX ( $\pm 30\%$ ).

Los resultados del análisis de sensibilidad se muestran en la Figura 10. El efecto del precio del etanol es alto, como se esperaba debido a la gran influencia del etanol en los costos operativos y en la distribución de costos en el PMVB. Un cambio de 1 €/m<sup>3</sup> en el precio del etanol resulta en un aumento de 3.3 y 4.1 €/ton en el PMVB para los escenarios B2 y B1, respectivamente. Se esperaba una mayor sensibilidad en el escenario B1 ya que se necesita una gran cantidad de etanol por tonelada de 1,3-BD. Por otro lado, el efecto de la incertidumbre en el cálculo del CAPEX sobre PMVB es pequeño, siendo de  $\pm 2.5\%$  y  $\pm 2.0\%$  para los escenarios B1 y B2, respectivamente. Ello se debe a que el CAPEX tiene una influencia relativamente pequeña en el PMVB, como se comentó anteriormente.



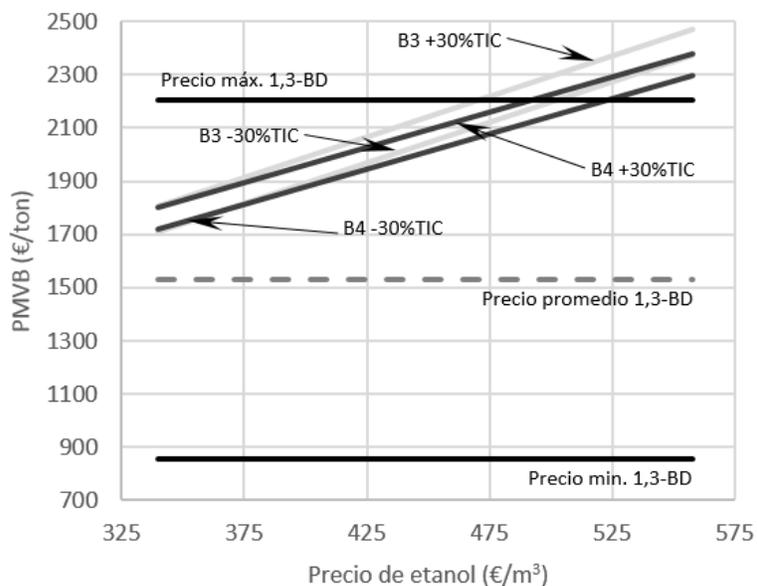
**Figura 10.** Sensibilidad del CAPEX y el precio de mercado de etanol sobre el PMVB para los escenarios del proceso de un paso.

Al comparar el PMVB con el precio de mercado promedio de 1,3 BD para ambos escenarios, se observa que la probabilidad de que el proceso sea rentable

para el escenario B1 es relativamente baja para casi todo el intervalo del precio del etanol. Para el escenario B2, la situación es más favorable, pero es claro que si el precio de 1,3-BD cae a su valor más bajo (~850 €/ton) el proceso no será rentable, independientemente del precio del etanol. Los precios de mercado del etanol y del 1,3-BD parecen no estar correlacionados [14], por lo que es difícil predecir la rentabilidad de esta vía de obtención de 1,3-BD. Sin embargo, como se explica en la siguiente sección, esta ruta podría conducir a una reducción en las emisiones de GEI en comparación con la ruta basada en fósiles. Si las reducciones en las emisiones de GEI fueran subsidiadas, la economía de la producción de 1,3-BD a partir de etanol podría ser más atractiva.

Los resultados del análisis de sensibilidad para el proceso de dos pasos se muestran en la Figura 11. El efecto del precio del etanol es alto, resultado esperado como consecuencia de la alta influencia del costo del etanol en el PMVB. Un cambio de 1 €/m<sup>3</sup> en el precio del etanol resulta en un aumento de 2.6 y 3.0 €/ton en el PMVB para los escenarios B3 y B4, respectivamente. Por otro lado, el efecto de la incertidumbre en el cálculo del CAPEX sobre el PMVB es nuevamente pequeño, de sólo ±2.3% y ±2.0% para los escenarios B3 y B4, respectivamente. En los escenarios de un paso, el peso del precio del etanol es mayor que en los escenarios de dos pasos, siendo de 81.9%, 78.2%, 65.9% y 58.8% para los escenarios B1, B2, B3 y B4, respectivamente, lo cual es debido sin duda a la selectividad a 1,3-BD que aumenta desde el escenario B1 hasta el B4.

Al comparar el PMVB con el precio de mercado promedio de 1,3 BD para los escenarios de dos pasos, se observa que la probabilidad de que el proceso sea rentable para ellos es nula, porque el PMVB es mayor que el precio promedio de mercado de 1,3-BD para todo el intervalo del precio del etanol. El proceso sólo sería rentable si el precio de 1,3-BD subiese a su valor más alto (~2200 €/ton) y el precio máximo del etanol fuese aproximadamente 475 €/m<sup>3</sup>, sin embargo, bajo estas condiciones, el proceso de un paso sería mucho más atractivo económicamente. Al igual que en el proceso de un paso, si las reducciones en las emisiones de GEI fueran subsidiadas, la economía de esta ruta a partir de etanol sería más atractiva.



**Figura 11.** Sensibilidad del CAPEX y el precio de mercado de etanol sobre el PMVB para los escenarios del proceso de dos pasos.

Es difícil comparar estos resultados económicos con los publicados hasta ahora en la literatura para el proceso de un paso por Moncada *et al.* [55] y para el proceso de dos pasos por Farzad *et al.* [14]. La razón es que Moncada *et al.* [55] evaluaron la producción de 1,3-BD a partir de etanol en el contexto de una biorrefinería integrada, que previamente producía etanol a partir de azúcares C6 como materia prima. Los resultados económicos publicados incluyen pues toda la línea de producción, desde los azúcares hasta 1,3-BD. Seguidamente, calcularon un PMVB entre 3406-4369 €/ton, mucho más alto que el precio promedio de mercado de 1,3-BD, concluyendo que la producción de 1,3-BD a partir de azúcares C6 no era rentable. El PMVB se determinó principalmente por el coste de las materias primas, ya que la contribución del CAPEX al PMVB fue marginal, lo cual coincide con los resultados aquí reportados. Su trabajo estimó un CAPEX específico más alto, entre 4.0-5.4 M€/kton 1,3-BD, porque la capacidad de producción de la planta considerada en su estudio fue menor (24-34 kton 1,3-BD/año) y además consideraba toda la inversión de la línea de producción.

Por otro lado, Farzad *et al.* [14] evaluó la producción de 1,3-BD a partir de etanol en dos pasos, en una biorrefinería en la que se produce el etanol a partir de la biomasa residual (bagazo y residuos) de la caña de azúcar. En su trabajo determinaron un PMVB entre 1953-2166 €/ton (con una tasa de retorno del 10%, y con 1 dólar estadounidense igual a 0.8188 €), más alto que el precio promedio de mercado de 1,3-BD, concluyendo que la producción de 1,3-BD a partir de biomasa residual no era rentable. Los PMVB obtenidos en su trabajo son muy parecidos a los obtenidos en este estudio para el proceso de dos pasos, pero en su caso el PMVB vino determinado principalmente por el CAPEX de toda la línea de producción en vez de por el coste de la materia prima y de los químicos, como se ha obtenido en la presente tesis. La razón está en que al producir el etanol a partir de residuos, el coste de materias primas es mínimo y el coste de etanol se ve sustituido por el CAPEX de la planta para generarlo. Por esta razón y por la menor capacidad de producción considerada en su estudio (36.8-45.6 kton 1,3-BD/año), estimaron un CAPEX específico para toda la línea de producción muchísimo más alto, entre 149-186 M€/kton 1,3-BD.

En resumen, el proceso de un paso es económicamente más factible que el proceso de dos pasos, a pesar de usar catalizadores con menor selectividad, como consecuencia del mayor coste en energía y menores ingresos por la venta de coproductos en los escenarios de dos pasos, que el menor gasto en etanol no puede compensar.

### **4.3 Análisis de ciclo de vida**

En esta sección se comparan los impactos ambientales de la producción de 1,3-BD en los cuatro escenarios estudiados, B1, B2, B3 y B4, pero en tres regiones (casos) diferentes: Estados Unidos (USA), Brasil (BR) y Europa (EU). Al mismo tiempo, los doce casos resultantes se comparan con la producción de 1,3-BD por craqueo de nafta. Las puntuaciones del ACV obtenidas para las categorías de impacto elegidas en la sección 3.5.2 se muestran desde la Figura 12 a la Figura 19. Los inventarios de los escenarios y su equivalencia en Ecoinvent V3 [104] se presentan en el Apéndice 2. Adicionalmente, las puntuaciones para todas las

categorías de impacto incluidas en los métodos ReCiPe midpoint (H) V1.02 y CED V1.10 se proporcionan en el Apéndice 3.

### **4.3.1 Potencial de calentamiento global (GWP100)**

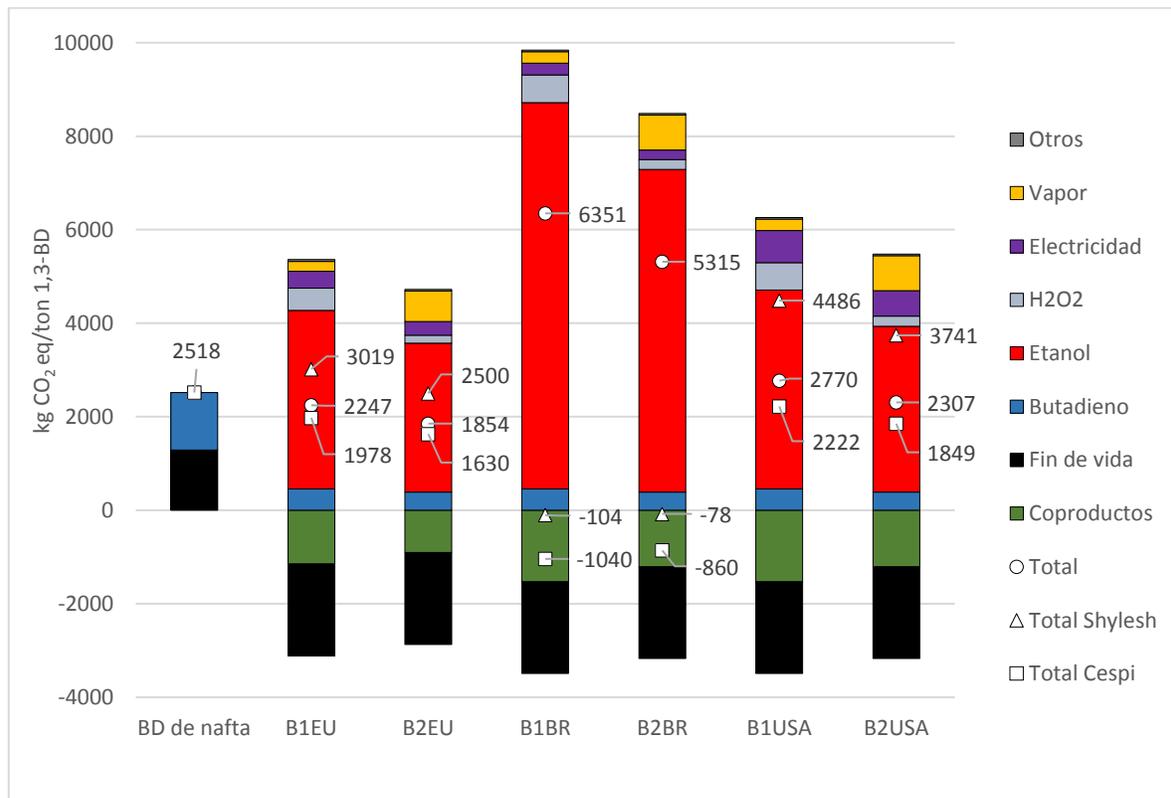
#### **4.3.1.1 GWP100 en el proceso de un paso**

La Figura 12 muestra la puntuación obtenida para la categoría de impacto GWP100 para el proceso de un paso. El caso B2EU es la mejor opción en términos de GWP100 con 1854 kg CO<sub>2</sub>eq/ton 1,3-BD que, junto con los casos B1EU y B2USA, constituyen los únicos tres casos en los que hay una reducción de esta categoría de impacto con respecto a la producción de 1,3-BD a partir de nafta, 26%, 11% y 8% respectivamente. La producción de etanol a partir de biomasa es en gran medida el principal contribuyente al GWP100 para todos los casos, alcanzando entre el 65% y el 84% del impacto. Por lo tanto, para la misma ubicación, los casos B2 tienen un impacto total menor (19%-21%) en comparación con los casos B1. Además, la ubicación de la planta afecta en gran medida la puntuación total del GWP100, aumentando en un 23% y 187% cuando se coloca en USA y BR, respectivamente, en lugar de EU, principalmente debido a la diferente fuente de etanol. En este sentido, según los resultados, tanto la fuente de etanol como la selectividad del catalizador son factores determinantes en las emisiones de carbono.

Como se puede ver en la Figura 12, otros contribuyentes importantes al GWP100 son el consumo de energía (vapor) (2%-14%) y el peróxido de hidrógeno utilizado en el tratamiento del agua residual (2%-9%). Por otro lado, la generación de coproductos (hidrógeno, etileno, propileno, butenos, acetaldehído) reduce el impacto total debido a los créditos obtenidos por evitar su producción en otros procesos. Los créditos provienen principalmente del final de vida (56%-68%), seguidos de hidrógeno (15%-23%) y etileno (7%-10%). Esto indica que la integración del proceso con las instalaciones cercanas es importante, tal como sugiere Shylesh *et al.* [2]. Adicionalmente, al tener en cuenta el almacenamiento de carbono biogénico en el 1,3-BD como SBR [58] con una vida útil de 10 años [110],

el GWP100 se reduce entre un 24% y un 51%. Todos los casos mostrarían mayor GWP100 que el 1,3-BD de la nafta si no se tuviera en cuenta el almacenamiento de carbono. En la Figura 12 las marcas “Total Shylesh” y “Total Cespi” se refieren a los resultados obtenidos usando el factor de impacto para etanol reportado por Shylesh *et al.* [2] y Cespi *et al.* [25], respectivamente.

La fuerte dependencia de los resultados con respecto a los datos de fondo usados se pone claramente de manifiesto al comparar los resultados de esta tesis con los obtenidos por otros autores, en particular, Shylesh *et al.* [2] y Cespi *et al.* [23], que concluyeron que Brasil era la mejor opción para la ubicación de la planta, lo que discrepa con los resultados obtenidos en este estudio.



**Figura 12.** GWP100 para casos de un paso considerando el fin de vida de 1,3-BD como SBR.

La razón es que, en ambos casos, el factor de impacto para el GWP100 asociado con la producción de etanol brasileño es menor que el de EU y USA,

comparado con los factores de impacto en la base de datos Ecoinvent [104] V3 (Tabla 11). En este sentido, cuando el GWP100 se recalculó utilizando los mismos datos de fondo pero usando los factores de impacto de la producción de etanol empleados por Shylesh *et al.* [2] o Cespi *et al.* [23], Brasil se convirtió en la mejor opción [63], como se muestra en la Figura 12.

La razón del mayor factor de impacto en GWP100 para la producción brasileña de etanol de caña de azúcar en este estudio, es la contribución del impacto del cambio de uso de la tierra, siendo mucho mayor en la base de datos Ecoinvent [104] V3 (1975 kg CO<sub>2</sub>/ton etanol) que en el trabajo de Shylesh *et al.* [2] (432 kg CO<sub>2</sub>/ton etanol) y Cespi *et al.* [23] (0 kg CO<sub>2</sub>/ton etanol), ya que se considera que la tierra primaria se convierte en tierra cultivable para el cultivo de la caña de azúcar en Brasil.

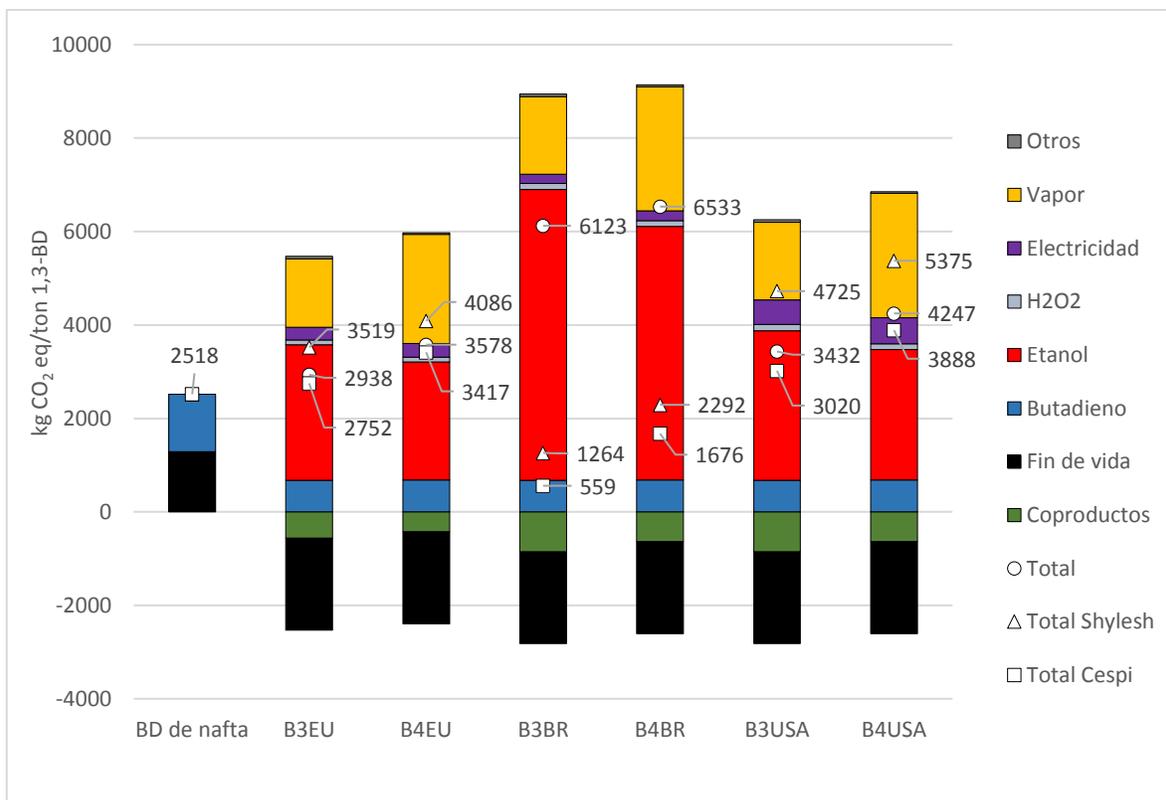
**Tabla 11.** Comparación de los factores de impacto en la producción de etanol para GWP en función de la localización de la planta y cultivos reportado por diferentes autores.

| Factor de impacto (kg CO <sub>2</sub> /ton etanol) | Este trabajo <sup>a</sup> | Cespi <sup>b</sup> | Shylesh <sup>c</sup> |
|--|---------------------------|--------------------|----------------------|
| Caña de azúcar (BR)                                | 2570                      | 270                | 561                  |
| Maíz (USA)   | 1320                      | 1150               | 1853                 |
| Mezcla de cultivos (EU)                            | 1195 <sup>d</sup>         | 1053 <sup>e</sup>  | ---                  |
| Trigo (EU) <sup>f</sup>                            | 1470                      | 1470               | ---                  |
| Remolacha (EU)                                     | 510                       | 540                | ---                  |
| Centeno (EU)                                       | 1530                      | 1150               | ---                  |

<sup>a</sup> Base de datos Ecoinvent V3 [104]. <sup>b</sup> Datos usados por Cespi *et al.* [4] con base de datos de Ecoinvent a partir del reporte de Jungbluth *et al.* [111]. <sup>c</sup> Datos usados por Shylesh *et al.* [2] con datos tomados de Wang *et al.* [112]. <sup>d</sup> Distribución de fuentes de etanol: 45%maíz, 27% trigo, 22% remolacha, 6% centeno. <sup>e</sup> Distribución de fuentes de etanol: 1/6 maíz, 1/3 trigo, 1/3 remolacha, 1/6 centeno. <sup>f</sup> Dato calculado a partir del inventario reportado por Muñoz *et al.* [109].

#### 4.3.1.2 GWP100 en el proceso de dos pasos

La Figura 13 muestra las puntuaciones obtenidas en la categoría de impacto GWP100 para el proceso de dos pasos en las diferentes ubicaciones así como las que se obtendrían usando usando el factor de impacto para etanol reportado por Shylesh *et al.* [2] y Cespi *et al.* [23], respectivamente.



**Figura 13.** GWP100 para casos de dos pasos considerando el fin de vida de 1,3-BD como SBR.

Ninguno de los casos es sostenible ambientalmente en esta categoría de impacto, ya que sus números son superiores a los de la producción de 1,3-BD a partir de nafta, con valores entre 17%-160% mayores, con los casos B3EU y B4BR como extremos, respectivamente. Como en los casos del proceso de un paso, la producción de etanol a partir de biomasa es uno de los principales contribuyentes al GWP100, moviéndose entre el 41% y el 70% del impacto.

Adicionalmente, el consumo de vapor influye significativamente al GWP100, con valores entre 19%-39% del impacto. Si se analiza sólo una ubicación determinada, los casos B3 tienen menor impacto que los casos B4 (7%-24%), como resultado del mayor consumo de vapor en los casos B4, que superan el efecto ganado por un menor gasto de etanol debido al uso de un catalizador más selectivo. Además, la ubicación de la planta afecta en gran medida las puntuaciones totales del GWP100, aumentando en un 17% y 108% cuando se coloca en USA y BR,

respectivamente, en lugar de Europa, principalmente debido a la diferente fuente de etanol. En este sentido, según los resultados, tanto la fuente de etanol como el consumo de vapor en el proceso son factores determinantes en las emisiones de carbono.

Por otro lado, la generación de coproductos (hidrógeno, etileno, propileno, butenos) reduce el impacto total debido a los créditos obtenidos por evitar su producción en otros procesos. Los créditos provienen principalmente del final de vida (70%-82%), seguidos de hidrógeno (12%-25%) y butenos (3%). Al igual que en los casos del proceso de un paso, los resultados indican que la integración del proceso con las instalaciones cercanas es importante. Adicionalmente, al tener en cuenta el almacenamiento de carbono biogénico en el 1,3-BD como SBR, el GWP100 se reduce entre un 23%-40%.

La gran dependencia de los resultados con la selección de los datos de fondo también se manifiesta en el proceso de dos pasos. De nuevo, el estudio de Cespi *et al.* [23] concluyó que Brasil era la mejor opción para la ubicación de la planta de dos pasos, justo lo contrario de lo que indican los resultados obtenidos en este estudio. La razón es la misma que la comentada para el proceso de un paso: la diferencia en los factores de impacto (Tabla 11). Cuando se recalculó el GWP100 usando los factores de impacto de la producción de etanol empleados por Shylesh *et al.* [2] o Cespi *et al.* [23], la tendencia de menor a mayor fue BR-EU-USA, coincidiendo con los resultados de Cespi *et al.* [23] para el proceso de dos pasos.

Por último, la comparación con Farzad *et al.* [14] para la categoría de impacto GWP100 es difícil, debido a la diferencia en la cadena de suministro del etanol, ya que se produce a partir de bagazo y residuos de cosecha de la caña de azúcar, por medio de un pretratamiento con explosión de vapor, sacarificación y fermentación enzimática, además, del uso de otro método de impacto ambiental (CML-IA Base Line). Los valores reportados por ellos están entre 58.2-71.2 kg CO<sub>2</sub>eq/ton 1,3-BD, puntuaciones muy bajas en comparación con los resultados de los casos de dos pasos en Brasil. Esta diferencia se puede atribuir en gran medida al enorme crédito generado por la electricidad como producto evitado en Farzad *et al.* [14].

### 4.3.1.3 Comparación del GWP100 entre los procesos de uno y dos pasos

Como se puede observar en la Tabla 12, el proceso de un paso presenta puntuaciones más bajas que el proceso de dos pasos comparando uno a uno cada caso para la misma ubicación geográfica, con valores entre 19%-48% menores, con excepción de la comparación entre B1BR y B3BR, dónde el proceso de un paso presenta un 4% más impacto que el proceso de dos pasos. Los únicos casos sostenibles ambientalmente con respecto a la nafta corresponden al proceso de un paso: i) B2EU con 26% de reducción; ii) B1EU con 11% de reducción y iii) B2USA con 8% de reducción. En conclusión, el proceso de un paso es más sostenible ambientalmente que el proceso de dos pasos en la categoría de impacto de GWP100.

**Tabla 12.** Puntuaciones totales para los casos de estudio en GWP100.

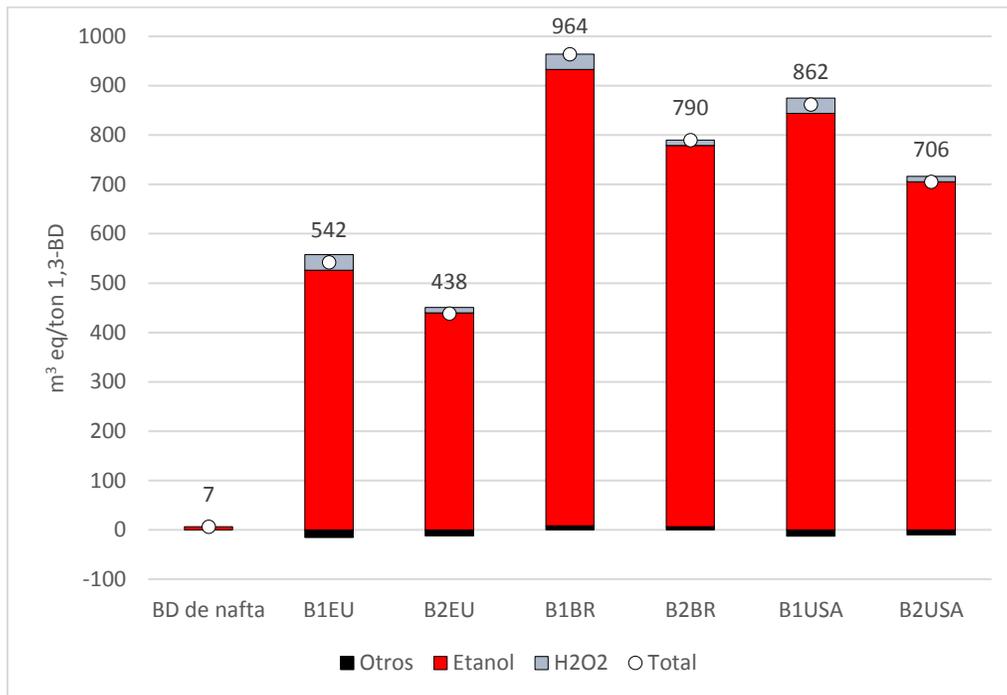
| Casos | GWP100 (kg CO <sub>2</sub> eq/ton 1,3-BD) | %diferencia <sup>a</sup> |
|-------|---|--------------------------|
| B2EU  | 1854                                      | -26                      |
| B1EU  | 2247                                      | -11                      |
| B2USA | 2307                                      | -8                       |
| B1USA | 2770                                      | 10                       |
| B3EU  | 2938                                      | 17                       |
| B3USA | 3432                                      | 36                       |
| B4EU  | 3578                                      | 42                       |
| B4USA | 4247                                      | 69                       |
| B2BR  | 5315                                      | 111                      |
| B3BR  | 6123                                      | 143                      |
| B1BR  | 6351                                      | 152                      |
| B4BR  | 6533                                      | 160                      |

<sup>a</sup> Diferencia calculada como (caso-nafta)/(nafta)\*100. Casos ordenados de menor a mayor.

### 4.3.2 Consumo de agua (WC)

Como se esperaba, la producción a partir de etanol presenta puntuaciones mucho más altas que el proceso derivado de la nafta, principalmente debido al agua utilizada en el cultivo para la producción de etanol que supone entre el 94 y el 98% del WC total en los casos de un paso (Figura 14) y entre el 95 y el 99% del WC total en los de dos pasos (Figura 15). La puntuación de WC es más baja (~18%) para los

casos B2 debido al menor consumo de etanol con respecto a los casos B1. Igualmente, la puntuación de WC es más baja (~13%) para los casos B4 debido al menor consumo de etanol con respecto a los B3, por la diferencia de selectividad entre los catalizadores.

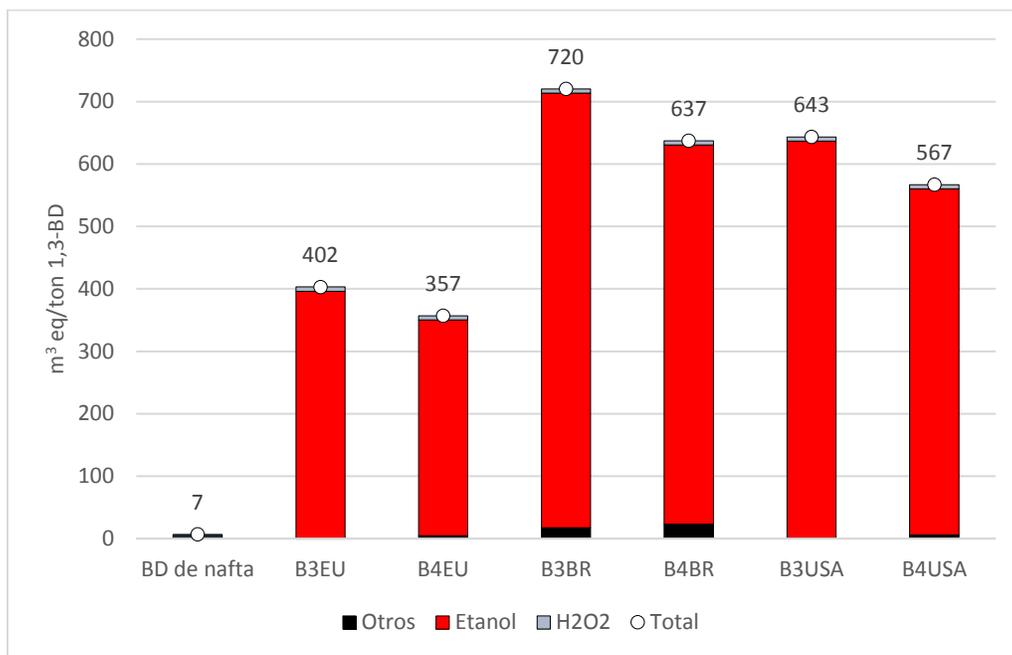


**Figura 14.** Consumo de agua (WC) para los casos de un paso.

En relación con la ubicación, las puntuaciones de WC para la caña de azúcar (BR) y el etanol de maíz (USA) casi duplican las del etanol europeo de cultivos mixtos (EU) para ambos procesos. La razón es el menor consumo de agua en el cultivo de remolacha, centeno y trigo de la cosecha mixta de EU. Cabe señalar que el etanol de maíz es solo el 45% de la mezcla europea de etanol, pero contribuye con alrededor del 72% del impacto. Los diferentes cultivos se pueden clasificar en términos de aumento del WC según lo dispuesto por la base de datos Ecoinvent [104] V3. Tomando como referencia el etanol de remolacha (20.8 m<sup>3</sup>/tonelada de etanol de remolacha) los incrementos de WC expresados en porcentaje son: (trigo (448%), centeno (713%), maíz (1160%) y caña de azúcar (1280%). En cuanto al efecto de la fuente de etanol, todos estos resultados son acordes, en términos cualitativos, con los obtenidos por Cespi *et al.* [23]. Sin embargo, las puntuaciones

absolutas en este estudio para el WC son un orden de magnitud mayores que las obtenidas por los autores citados, debido, como en el caso del GWP100, al uso de diferentes datos de fondo para la producción de etanol.

Por otro lado, el análisis de incertidumbre hecho sobre el efecto del etanol en el WC para el proceso de un paso (ver capítulo Publicaciones) reveló que la mediana para el etanol de Brasil y USA es más baja que para la mezcla de etanol de EU [63], justo lo opuesto a los valores mostrados en la Figura 14. Esto se debe a la diferencia entre los valores de impacto del WC de la base de datos Ecoinvent V3 y el valor de la mediana proveniente de literatura para cada etanol basado en cultivos [63]. Como el etanol es el principal contribuyente a esta categoría de impacto, es de esperar la misma tendencia para los casos del proceso de dos pasos. Esto es importante, porque al igual que en GWP100, los resultados de sostenibilidad ambiental son muy sensibles a los datos de fondo seleccionados.



**Figura 15.** Consumo de agua (WC) para los casos de dos pasos.

La comparación caso por caso del proceso de un paso con el proceso de dos pasos (ver Figura 14 y Figura 15) muestran que el proceso de dos pasos tiene menores puntuaciones, con valores entre 19%-26% más bajos, que los de un paso,

sin duda debido a la mayor selectividad que lleva a un menor consumo de etanol. Para resumir, el proceso de dos pasos es más sostenible ambientalmente que el proceso de un paso en la categoría de impacto de WC.

### **4.3.3 Demanda acumulada de energía no renovable (CED no renovable)**

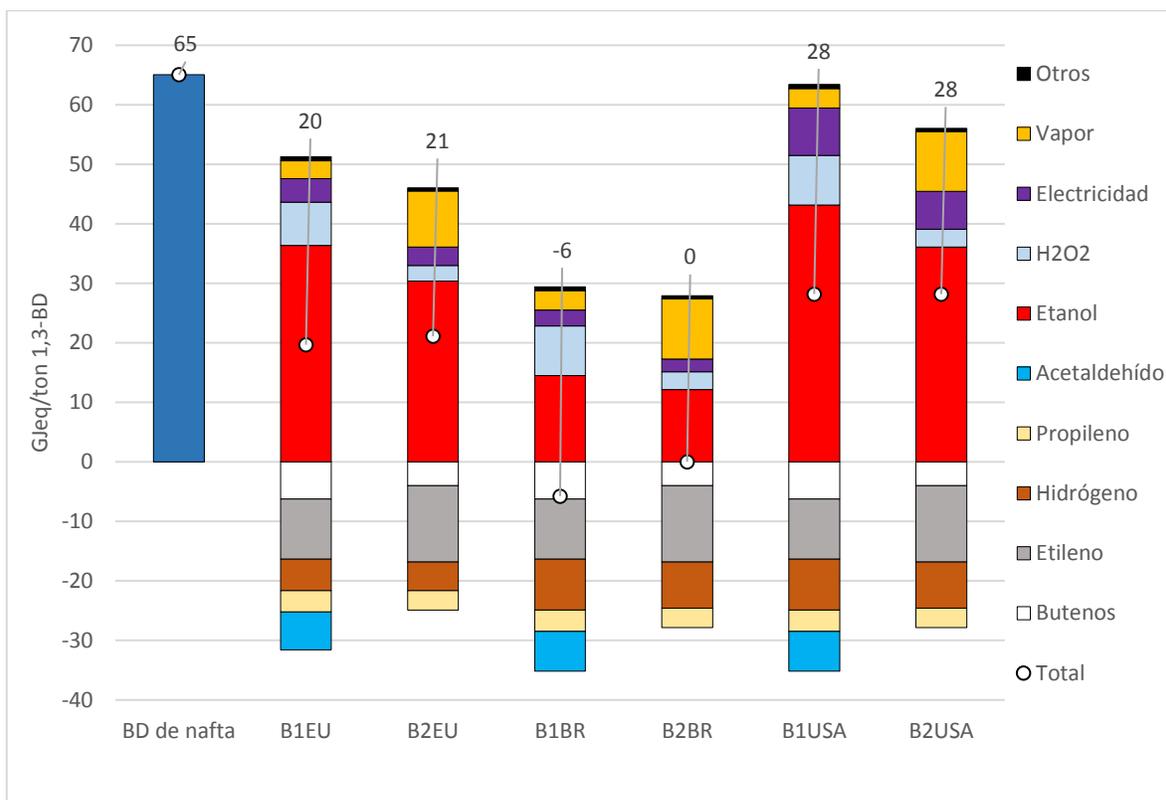
#### **4.3.3.1 CED no renovable para el proceso de uno y dos pasos**

Con respecto a la demanda acumulada de energía no renovable (CED), el proceso derivado de la nafta muestra el valor más alto (65 GJeq/ton 1,3-BD), entre 57% y un 109% más alto que los bio-casos de un paso y entre 3% y 60% más alto que los bio-casos de dos pasos (Figura 16), debido a la gran cantidad de combustibles fósiles consumidos en el proceso de craqueo de la nafta, específicamente en el horno de craqueo por vapor. En los casos de un paso el etanol es el principal contribuyente, (43% a 71%), seguido de la generación de vapor con combustibles fósiles (5% a 36%) y del peróxido de hidrógeno (5% a 28%). Por otro lado, en los casos de dos pasos, también el etanol es el principal contribuyente (19% a 50%), seguido del vapor (34% a 70%) y la electricidad (4% a 9%) (Figura 17).

La contribución del etanol a la demanda energética presenta diferentes características según su procedencia. Así, por ejemplo, en el caso del etanol de caña de azúcar, el 90% de la contribución se atribuye a la producción de la caña, de los cuales el 46% del CED no renovable lo constituye la irrigación del cultivo y el 40% el uso de pesticidas. En el caso del etanol de maíz, el 54% del aporte al CED no renovable lo da el cultivo de maíz, el 31% el gas natural usado en la producción de etanol y el 11% el consumo de electricidad.

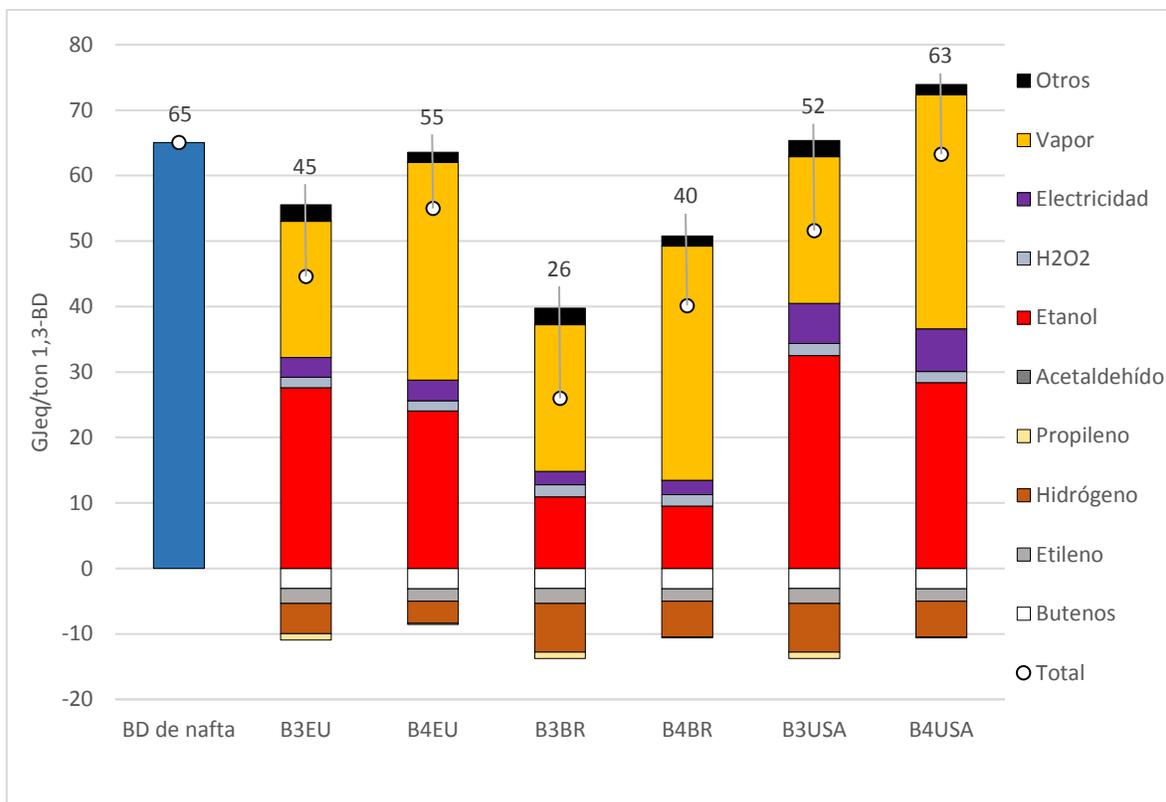
Por otro lado, para la mezcla europea, en el caso del etanol de remolacha el aporte al CED no renovable tiene una distribución de 40% en la producción del cultivo y 45% en consumo de gas natural en la producción de etanol. Para el trigo, la distribución es de 54% en la producción del cultivo y 38% en consumo de gas para la producción de etanol. El mayor consumo de energía en este tipo de cultivos radica principalmente en la demanda de energía para la conversión de la biomasa

a etanol y en la producción de los cultivos, siendo minoritarios los aportes asociados al transporte.



**Figura 16.** Demanda acumulada de energía no renovable (CED) para el proceso de un paso.

Con respecto a los créditos en el proceso de un paso, éstos provienen principalmente del etileno (29%-52%), seguidos del hidrógeno (17%-28%) y del acetaldehído (0%-20%). El mejor caso es B1BR (-5.7 GJeq/ton 1,3-BD), indicando el valor negativo que se reduce la demanda de energía fósil y que, por lo tanto, no agotarían de forma neta estos recursos. Para el proceso de dos pasos, los créditos provienen principalmente del hidrógeno (39%-54%), seguidos de los butenos (22%-36%) y del etileno (17%-22%). El mejor caso es B3BR (26 GJeq/ton 1,3-BD).



**Figura 17.** Demanda acumulada de energía no renovable (CED) para el proceso de dos pasos.

Analizando la procedencia de etanol, es sorprendente que las puntuaciones para B2 sean más altas que las obtenidas para B1, al igual que las puntuaciones para B4 son más altas que para B3. Este hecho puede explicarse por los siguientes efectos: i) el catalizador más selectivo de los casos B2 y B4 da como resultado corrientes de combustible residual más bajas (fracción C6+), que implican un mayor consumo de vapor externo derivado de fósiles; ii) en los casos B2, la selectividad del catalizador para el acetaldehído es mucho menor, lo que impide su recuperación como coproducto y por lo tanto reduce los créditos; iii) en los casos B4, la relación molar etanol/acetaldehído es más alta y las conversiones más bajas, lo que en términos generales implica mayores cargas térmicas en el proceso.

Para un mismo caso, el uso de etanol de caña de azúcar reduce el impacto en un 150% en comparación con el etanol de mezcla europea (EU) y en un 197% con respecto al de maíz (USA). El peor desempeño del etanol de maíz se debe

principalmente al mayor consumo de energía en el cultivo y en el proceso de producción de etanol. En términos de la mejor ubicación, Cespi *et al.* [23] reportó resultados similares. Al contrario de lo que sucede con las otras categorías de impacto, la consideración de incertidumbre asociada al rendimiento de los cultivos a etanol (kg etanol/kg de cultivo) sobre el CED no renovable no altera los resultados obtenidos (Figura 16 y Figura 17 ) ya que mantiene a Brasil como mejor opción [63], La explicación es que los valores del rendimiento de cada cultivo reportados por la base de datos Ecoinvent y la mediana de la literatura son en general similares [63].

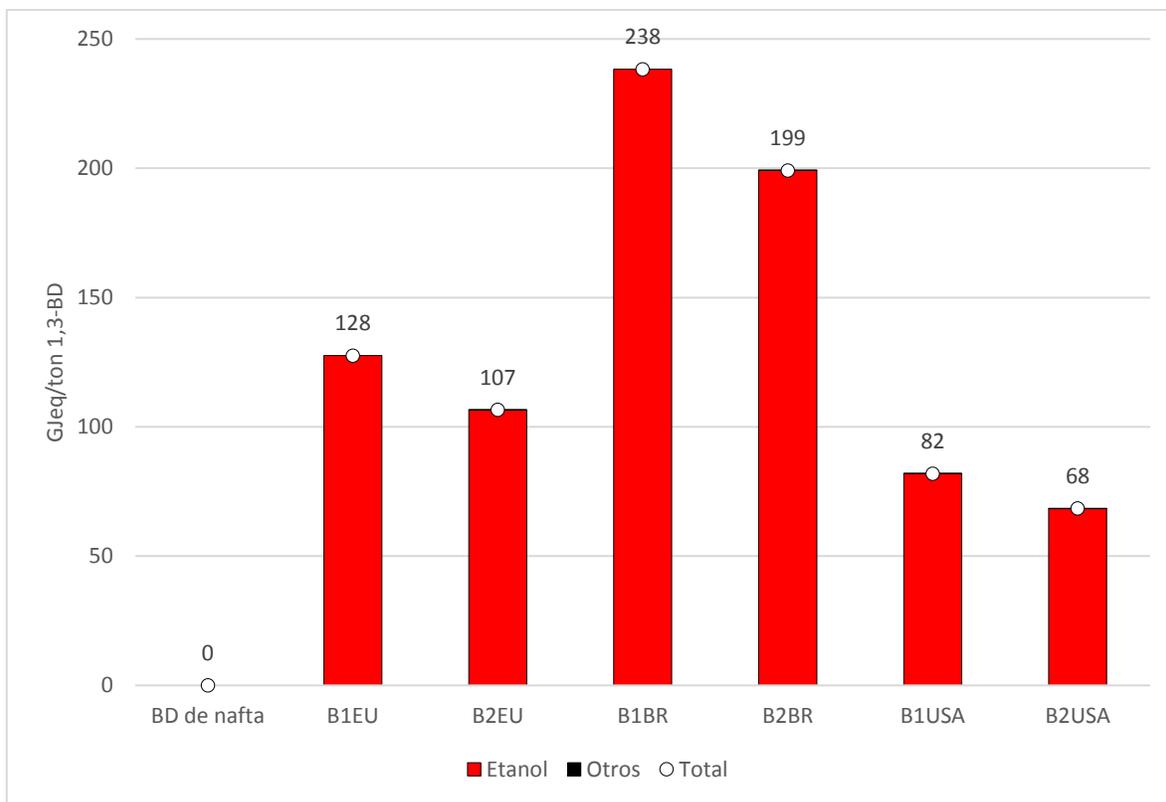
#### **4.3.3.2 Comparación CED no renovable entre los procesos de uno y dos pasos**

La comparación caso por caso del proceso de un paso con el proceso de dos pasos (Figura 16 y Figura 17), muestra al proceso de un paso con las menores puntuaciones, con valores entre 45%-122% más bajos, lo que se debe, indudablemente, al muy bajo impacto del vapor en el proceso de un paso (72%-85% más bajo) y a los mayores créditos obtenidos por producto evitado (156%-191% superior). Para resumir, el proceso de un paso es más sostenible ambientalmente que el proceso de dos pasos para la categoría de impacto de la CED no renovable.

#### **4.3.4 Demanda acumulada de energía renovable (CED renovable)**

##### **4.3.4.1 CED renovable para el proceso de uno y dos pasos**

Con respecto a la CED renovable (Figura 18), el 1,3-BD derivado de nafta tiene un impacto insignificante, porque sólo se consumen combustibles fósiles en dicha ruta. Para los bio-procesos de un paso, casi la totalidad de la carga ambiental se atribuye a la cadena de suministro de etanol. Debido a la reducción en el consumo de bioetanol, el rendimiento del catalizador tiene un efecto significativo en las puntuaciones con una reducción del 16% al pasar de los casos B1 a los casos B2 para la misma ubicación. Lo mismo ocurre con el proceso de dos pasos (Figura 19) con una reducción del 13% al pasar de los casos B3 a los casos B4 para la misma ubicación geográfica.

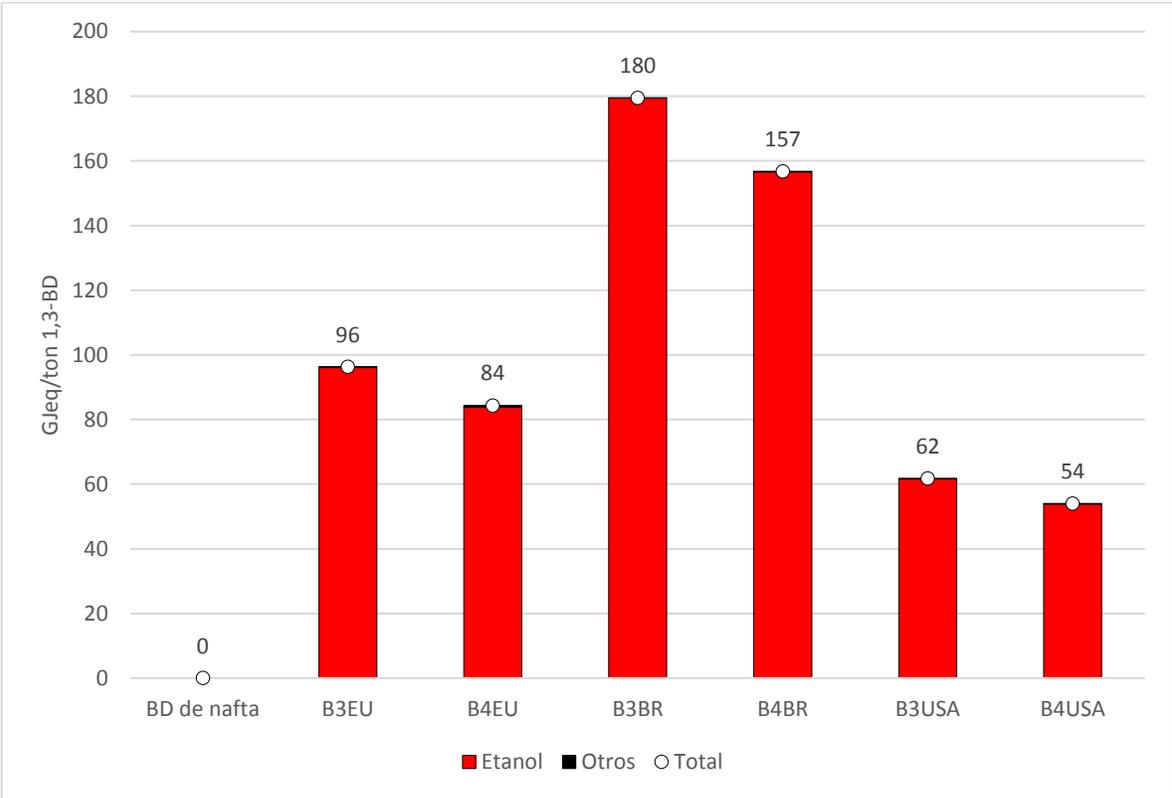


**Figura 18.** Demanda acumulada de energía renovable para el proceso de un paso.

Con respecto a la ubicación geográfica, el orden de incremento de la CED renovable es el inverso del de la CED para no renovable, siendo USA la mejor opción, con 68 (B2) y 82 (B1) GJeq/ton 1,3-BD, seguido por la EU con 107 (B2) y 128 (B1) GJeq/ton 1,3-BD y, finalmente, BR con las peores puntuaciones con 199 (B2) y 238 (B1) GJeq/ton 1,3-BD. De manera similar, el proceso de dos pasos tiene a USA como la mejor opción con 54 (B4) y 62 (B3) GJeq/ton 1,3-BD, seguido por la EU con 84 (B4) y 96 (B3) GJeq/ton 1,3-BD y finalmente, BR con puntuaciones de 157 (B4) y 180 (B3) GJeq/ton 1,3-BD.

El etanol a partir de caña de azúcar tiene asignado 74 GJeq/ton de etanol [104] en su cadena de suministro, con un 47% y un 66% más que la mezcla europea y el etanol de maíz, respectivamente. Estas diferencias pueden explicarse por el diferente rendimiento a etanol según el tipo de cultivo. En USA, el maíz tiene un buen rendimiento a etanol (0.329 ton de etanol 95% en peso/ton maíz) mientras que

la mezcla europea incluye otros cultivos con menor rendimiento (0.4 y 0.117 ton de etanol 95% en peso/ton de cultivo para trigo y remolacha, respectivamente).



**Figura 19.** Demanda acumulada de energía renovable para el proceso de dos pasos.

La caña de azúcar muestra el menor rendimiento, con 0.07 ton de etanol/ton de caña de azúcar. La fuente de datos de fondo utilizada por Cespi *et al.* [23] tiene un menor rendimiento a etanol a partir de maíz, con 0.306 ton de etanol 95% en peso/ton de maíz [111]. Cuando se aplica esta proporción, el orden de la mejor a la peor ubicación cambiaría a EU-USA-BR, según lo reportado por Cespi *et al.* [23]. Al igual que en la categoría GWP100, los resultados son muy sensibles a los datos de fondo. Esto último se ve confirmado cuando se incluye el análisis de incertidumbre en la CED renovable, donde el etanol de maíz de USA fue la mejor opción [63], por el mejor rendimiento a etanol del maíz, que coincide con los resultados de la Figura 18 y Figura 19, pero difiere de los resultados de Cespi *et al.* [23]. La explicación de estas diferencias es la misma que la mencionada para la CED no renovable.

#### **4.3.4.2 Comparación CED renovable entre los procesos de uno y dos pasos**

La comparación caso por caso del proceso de un paso con el proceso de dos pasos (Figura 18 y Figura 19), muestra al proceso de dos pasos con las menores puntuaciones, con valores entre 21%-25% más bajos con respecto al proceso de un paso, indudablemente como resultado de los menores consumos de etanol, principal contribuyente del impacto ambiental en la categoría CED renovable. Para resumir, el proceso de dos pasos es más sostenible ambientalmente que el proceso de un paso para la categoría de impacto de la CED renovable.

#### **4.3.5 Asignación de impactos ambientales**

Cuando se producen varios productos, es necesario asignar los impactos a cada uno de ellos. Siguiendo las normas ISO 14040/44 [101], [102] se pueden utilizar los enfoques de expansión del sistema o asignación de los impactos. En el enfoque de expansión del sistema, todos los impactos se asignan al producto principal, en este caso, el 1,3-BD, y el sistema gana créditos ambientales por evitar la producción de los coproductos en otros sistemas de producción, en este caso, sistemas con fuentes no renovables. Se usó la base de datos Ecoinvent V3 [104] para la producción de 1,3-BD con productos evitados que le dieron créditos a los casos estudiados (secciones 4.3.1 a 4.3.4).

Existen tres métodos de asignación de impactos: i) asignación al producto principal (máscica o volumétrica), ii) económica (con base en precios) y iii) física (con base en propiedades físicas, por ejemplo, el poder calorífico). En el caso del enfoque por asignación de impactos, el método de asignación utilizado puede afectar las comparativas entre casos. Por lo tanto, en este estudio se aplicó tanto la asignación energética como la económica, para explorar el efecto de la asignación sobre los resultados y garantizar la robustez de las conclusiones obtenidas. En la asignación energética y económica, los impactos se asignan proporcionalmente entre el 1,3-BD y los coproductos resultantes en función de sus poderes caloríficos superiores (HHV) y sus precios de mercado (2018), respectivamente. Los valores

para el cálculo de la asignación pueden verse en la Tabla 13. Los porcentajes de asignación calculados para cada escenario se pueden ver en la Tabla 14.

**Tabla 13.** Valores usados para la asignación energética y económica.

| Producción       | Rendimiento (Mi) (kg producto i/ton 1,3-BD) |       |      |      |                              | HHV <sup>a</sup><br>MJ/kg | Precio <sup>b</sup><br>€/ton |
|------------------|---|-------|------|------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
|                  | B1  | B2    | B3   | B4   | 1,3-BD de nafta <sup>c</sup> |                           |                              |
| 1,3-BD           | 1000  | 1000  | 1000 | 1000 | 1000                         | 46.99                     | 1208                         |
| Butenos          | 97.4  | 61.9  | 47.7 | 48.4 | ---                          | 48.3                      | 599                          |
| Etileno          | 154.6                                       | 197.3 | 35   | 29.2 | 7000                         | 50.9                      | 852                          |
| Propileno        | 53.6  | 49.5  | 14.7 | 2.7  | 3220                         | 48.8                      | 1024                         |
| Acetaldehído     | 127.3                                       | 0     | 0    | 0.0  | ---                          | 26.5                      | 819                          |
| Hidrógeno        | 46.5  | 41.9  | 40.3 | 29.4 | 222                          | 141.7                     | 1960                         |
| BTX <sup>d</sup> | ---   | ---   | ---  | ---  | 2890                         | 41.0 <sup>e</sup>         | 600 <sup>f</sup>             |
| CH <sub>4</sub>  | ---   | ---   | ---  | ---  | 3000                         | 55.5                      | 0.64 <sup>g</sup>            |

<sup>a</sup> Poder calorífico superior tomado de Perry's Handbook [78] y Aspen Plus [68]. <sup>b</sup> Ver Tabla 5.

<sup>c</sup> Datos tomados de Ren *et al.* [17]. <sup>d</sup> 19% benceno/49% tolueno/ 32% p-xileno, composición másica típica para la mezcla BTX [113]. <sup>e</sup> Estimado a partir de los valores de HHV de benceno, tolueno y p-xileno y la composición másica de la mezcla de BTX. <sup>f</sup> Precios tomados del reporte de U.S. Grains Council [12]. <sup>g</sup> Precio del gas natural. Ver Tabla 5.

Para el cálculo de los porcentajes de asignación energética y económica de cada producto reportados en la Tabla 14, se usaron las siguientes ecuaciones:

$$\%Energética\ producto\ i = \frac{M_i * HHV_i}{\sum M_i * HHV_i} * 100 \quad (42)$$

$$\%Económica\ producto\ i = \frac{M_i * Precio_i}{\sum M_i * Precio_i} * 100 \quad (43)$$

El análisis considerando la asignación energética y económica en las categorías de impacto de GWP100, WC, CED no renovable y CED renovable se puede ver en la Figura 20 a la Figura 23, respectivamente, para todos los casos analizados en este estudio. Las puntuaciones para todas las categorías de impacto escogidas cuando se usa asignación económica son superiores a los de la asignación energética, 13%-14% superior para los casos del proceso de un paso (B1 y B2) y 7%-9% para los procesos de dos pasos (B3 y B4). Esta diferencia entre los porcentajes de asignación entre los dos tipos de procesos es consecuencia de la mayor selectividad a 1,3-BD de los procesos de dos pasos, que hace que la

cantidad de coproductos por tonelada de 1,3-BD sea menor y como consecuencia el porcentaje de asignación del 1,3-BD mayor. El porcentaje de asignación másica al 1,3-BD en la producción a partir de nafta (4.5%), Lebedev (48%) y Ostromislensky (38%) reportado por Cespi *et al.* [23] presenta las mismas diferencias en órdenes de magnitud que las reportadas en este documento para el proceso derivado de la nafta y los bio-casos estudiados (Tabla 14).

**Tabla 14.** Asignación de impactos ambientales a cada producto en función del criterio energético y económico.

| Base de asignación | B1              |         |         |           |              |           |      |                 |
|--------------------|-----------------|---------|---------|-----------|--------------|-----------|------|-----------------|
|                    | 1,3-BD          | Butenos | Etileno | Propileno | Acetaldehído | Hidrógeno | BTX  | CH <sub>4</sub> |
| %Energética        | 65.1            | 6.5     | 10.9    | 3.6       | 4.7          | 9.1       | 0.0  | 0.0             |
| %Económica         | 73.3            | 3.5     | 8.0     | 3.3       | 6.3          | 5.5       | 0.0  | 0.0             |
|                    | B2              |         |         |           |              |           |      |                 |
|                    | 1,3-BD          | Butenos | Etileno | Propileno | Acetaldehído | Hidrógeno | BTX  | CH <sub>4</sub> |
| %Energética        | 68.7            | 4.4     | 14.7    | 3.5       | 0.0          | 8.7       | 0.0  | 0.0             |
| %Económica         | 78.1            | 2.4     | 10.9    | 3.3       | 0.0          | 5.3       | 0.0  | 0.0             |
|                    | B3              |         |         |           |              |           |      |                 |
|                    | 1,3-BD          | Butenos | Etileno | Propileno | Acetaldehído | Hidrógeno | BTX  | CH <sub>4</sub> |
| %Energética        | 81.7            | 4.0     | 3.1     | 1.2       | 0.0          | 9.9       | 0.0  | 0.0             |
| %Económica         | 88.8            | 2.1     | 2.2     | 1.1       | 0.0          | 5.8       | 0.0  | 0.0             |
|                    | B4              |         |         |           |              |           |      |                 |
|                    | 1,3-BD          | Butenos | Etileno | Propileno | Acetaldehído | Hidrógeno | BTX  | CH <sub>4</sub> |
| %Energética        | 85.3            | 4.2     | 2.7     | 0.2       | 0.0          | 7.6       | 0.0  | 0.0             |
| %Económica         | 91.4            | 2.2     | 1.9     | 0.2       | 0.0          | 4.4       | 0.0  | 0.0             |
|                    | 1,3-BD de nafta |         |         |           |              |           |      |                 |
|                    | 1,3-BD          | Butenos | Etileno | Propileno | Acetaldehído | Hidrógeno | BTX  | CH <sub>4</sub> |
| %Energética        | 5.4             | 0.0     | 40.6    | 17.9      | 0.0          | 3.6       | 13.5 | 19.0            |
| %Económica         | 9.6             | 0.0     | 47.2    | 26.1      | 0.0          | 3.4       | 13.7 | 0.0             |

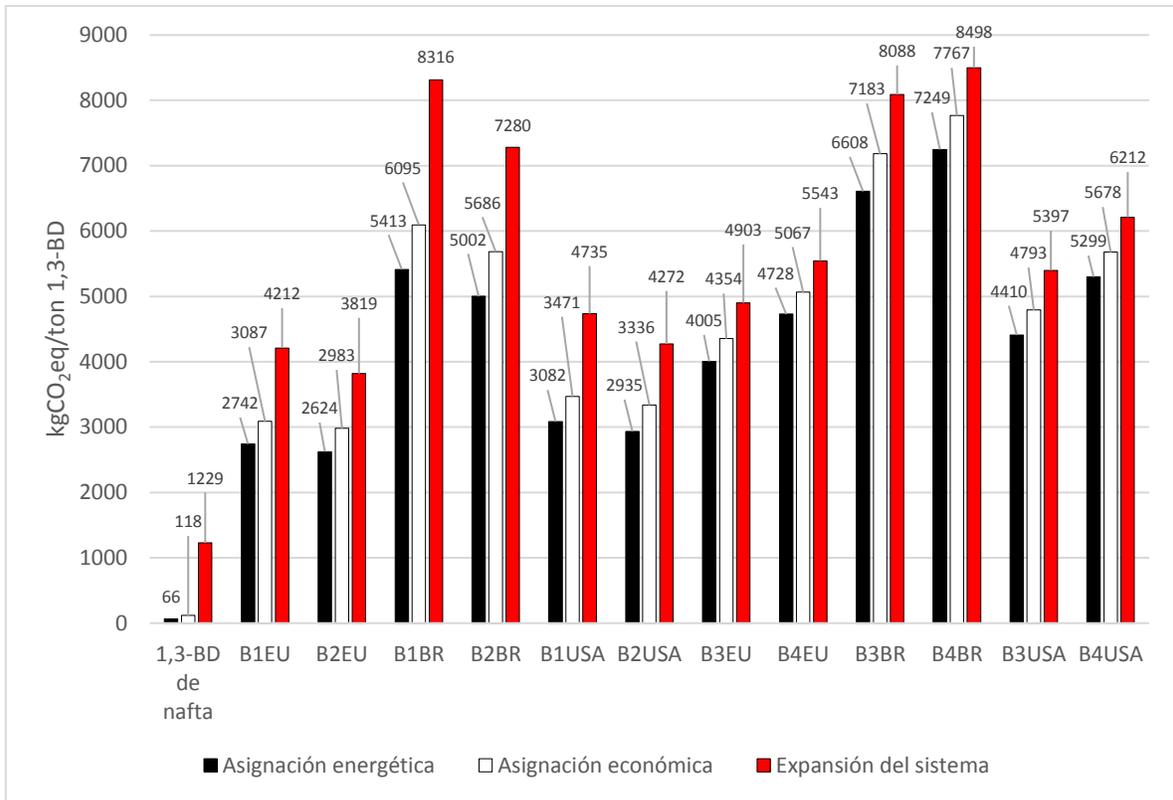
Adicionalmente, tomando las puntuaciones absolutas de expansión del sistema como referencia y comparándolas con las puntuaciones absolutas para la asignación económica y energética en todas las categorías de impacto analizadas, la asignación energética muestra valores menores entre 15%-35%, mientras que la asignación económica presenta valores menores entre 9%-27% (ver Figura 20 a Figura 23).

#### 4.3.5.1 Asignación energética y económica en GWP100

Se aplicó la asignación energética y económica al 1,3-BD en la categoría de impacto GWP100, sin incluir el final de vida. El mejor caso es B2EU tanto para la

asignación energética (2624 kg CO<sub>2</sub>eq/ton 1,3-BD) como la económica (2983 kg CO<sub>2</sub>eq/ton 1,3-BD), seguido de B1EU y B2USA. Como se puede ver en la Figura 20, los tres enfoques muestran la misma tendencia, los casos de un paso presentan menores impactos que los de dos pasos, donde la mejor ubicación es EU seguida por USA y BR. Como consecuencia, el impacto ambiental por asignación económica y energética muestra que a pesar de que los valores absolutos cambian significativamente, el método de asignación tiene poca influencia en los casos mejor ubicados, por lo tanto, se puede decir que los resultados son robustos con respecto a los diferentes métodos de asignación.

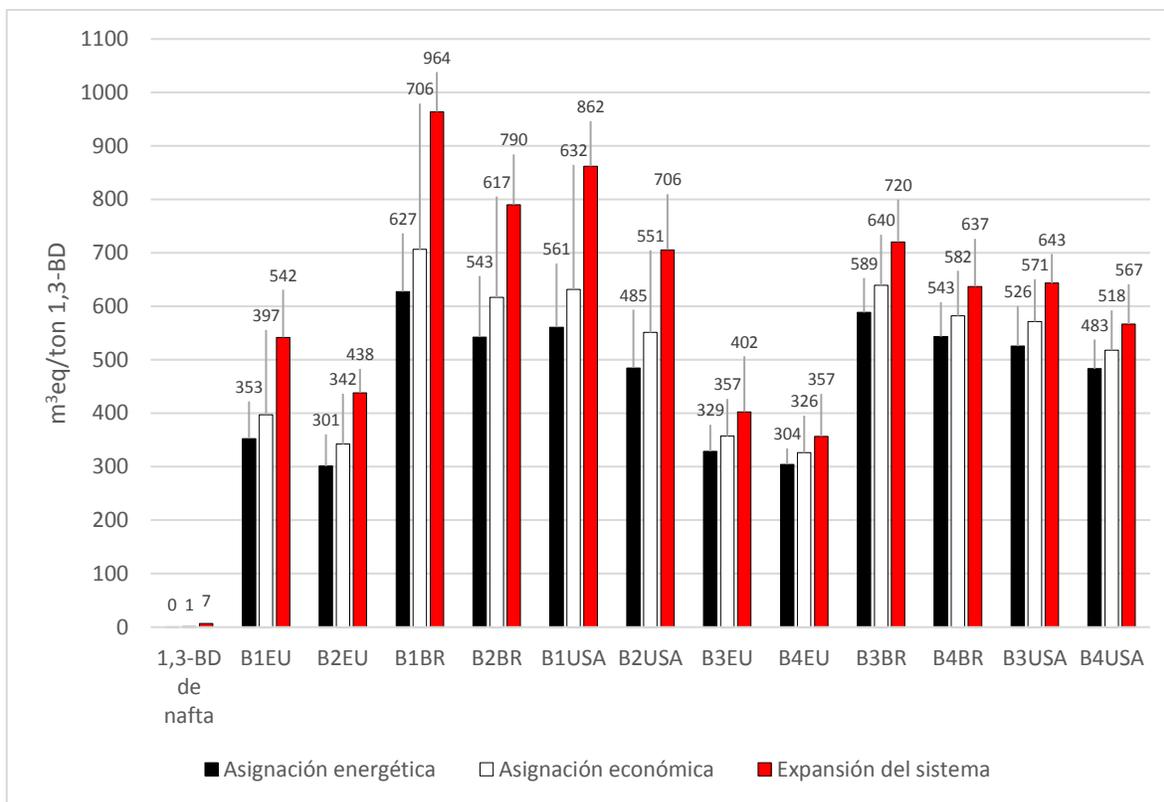
Sin embargo, la comparación con el 1,3-BD derivado de la nafta muestra que, usando los métodos de asignación, ningún caso es sostenible ambientalmente, contrario al enfoque por expansión del sistema (considerando el final de vida), ya que los casos presentan valores muy superiores, con 2428%-6482% mayores para la asignación económica y 3853%-10820% mayores para la asignación energética. La explicación reside en que la asignación del 1,3-BD en el proceso derivado de la nafta tiene un porcentajes muy bajos, 5.4% para la energética y 9.6% para la económica, indudablemente debido a que el 1,3-BD es un subproducto de dicho proceso donde, por ejemplo, el etileno (producto principal) tiene 7 ton por tonelada de 1,3-BD producido, el propileno tiene 3.22, el metano 3 y el BTX 2.89 [17], haciendo que los porcentajes asignados energética y económicamente al 1,3-BD sean bajos.



**Figura 20.** Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto GWP100 para todos los casos de estudio.

#### 4.3.5.2 Asignación energética y económica en WC

Se aplicó la asignación energética y económica al 1,3-BD en la categoría de impacto WC. El mejor caso es B2EU para la asignación energética (301 m<sup>3</sup>eq/ton 1,3-BD) y B4EU en la económica (328 m<sup>3</sup>eq/ton 1,3-BD), aunque B4EU tiene una puntuación casi igual en la asignación energética (304 m<sup>3</sup>eq/ton 1,3-BD). Posteriormente le siguen los casos B3EU y B1EU tanto en asignación energética como económica.

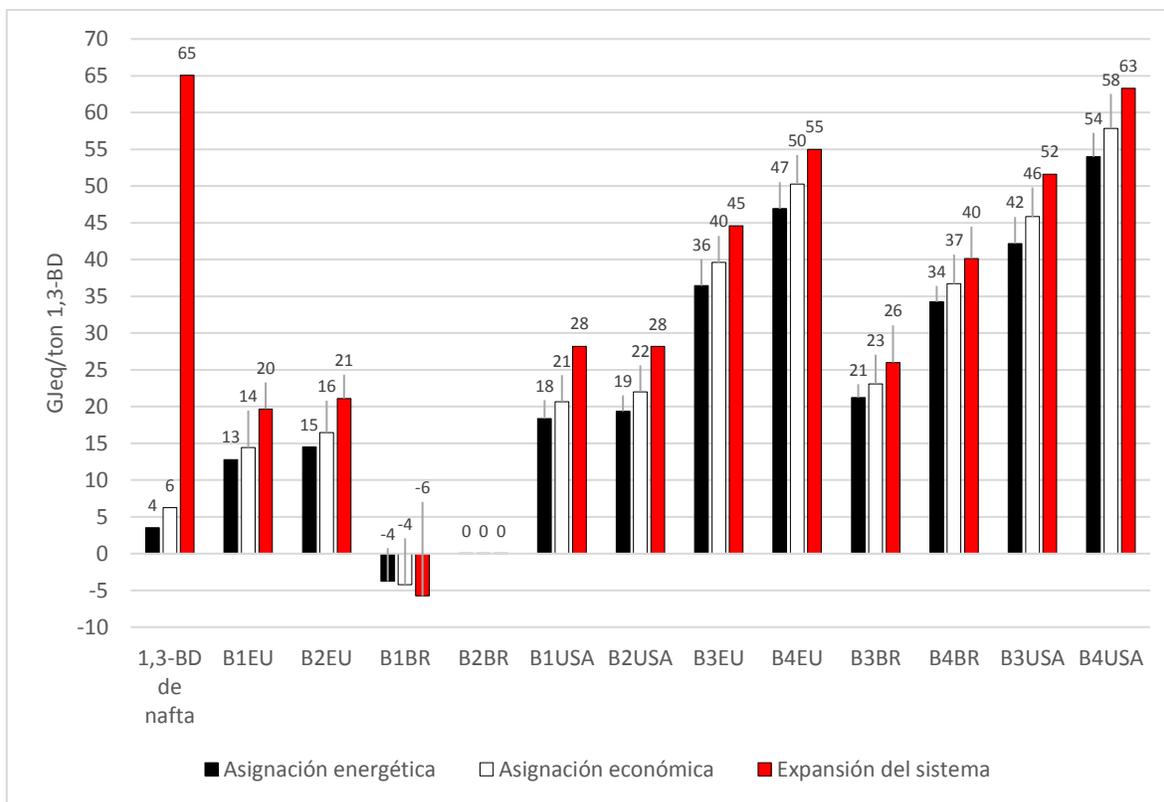


**Figura 21.** Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto WC para todos los casos de estudio.

Como se puede ver la Figura 21, los tres enfoques muestran la misma tendencia, los casos de dos pasos muestran los menores impactos que los de un paso, con la mejor ubicación en EU, seguida por USA y BR. Como consecuencia, al igual que en GWP100, el método de asignación tiene poca influencia en los casos mejor ubicados, revelando robustez con respecto a los diferentes métodos de asignación. Finalmente, la comparación con el 1,3-BD derivado de la nafta muestra que, bajo los enfoques de asignación, ningún caso es sostenible ambientalmente, resultado similar al obtenido por expansión del sistema.

#### 4.3.5.3 Asignación energética y económica en CED no renovable

Se utilizó la asignación energética y económica al 1,3-BD en la categoría de impacto CED no renovable. El mejor caso es B1BR tanto para la asignación energética (-4 GJeq/ton 1,3-BD) como la económica (-4 GJeq/ton 1,3-BD), seguido por los casos B2BR y B1EU tanto en asignación energética como económica.



**Figura 22.** Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto CED no renovable para todos los casos de estudio.

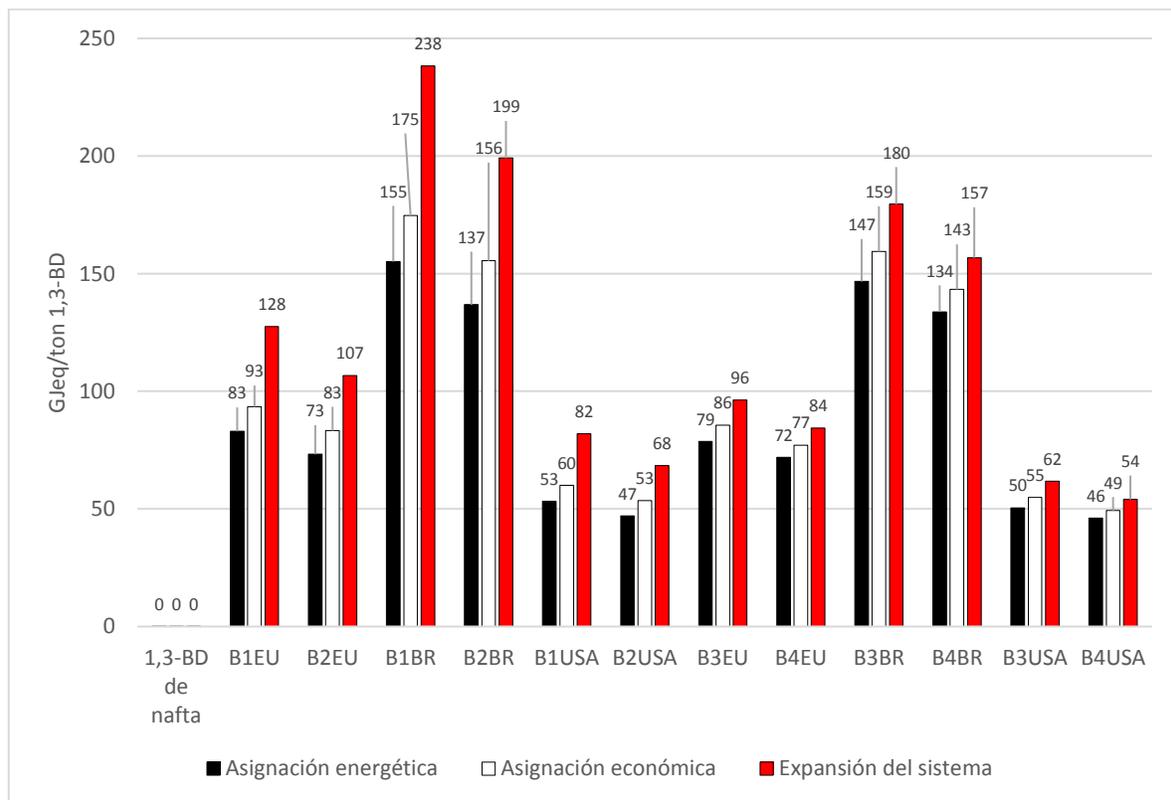
La Figura 22 muestra que los tres enfoques tienen la misma tendencia, presentando el proceso de un paso los valores más bajos, con BR como mejor ubicación, seguido de EU y USA, presentando créditos para la ubicación geográfica de Brasil. Al igual que en las anteriores categorías de impacto, el análisis del impacto ambiental por asignación económica y energética tiene poca influencia en los casos mejor ubicados, mostrando robustez de los resultados con respecto a los diferentes métodos de asignación.

Sin embargo, la comparación con el 1,3-BD de nafta señala que al emplear los métodos de asignación, sólo los casos B1BR y B2BR son sostenibles ambientalmente, con -4 GJeq/ton 1,3-BD y 0 GJeq/ton 1,3-BD, respectivamente. Estos valores difieren de lo que se encontró por expansión del sistema, donde todos los casos son sostenibles ambientalmente. Ello se debe a dos motivos: i) el caso B1BR da créditos por producto evitado, consecuentemente al asignar el impacto al

1,3-BD el valor es negativo, de igual forma el caso B2BR, sólo que en esta ocasión el impacto es igual a cero; ii) el bajo porcentaje de asignación del 1,3-BD de nafta, por las mismas razones explicadas en la asignación de la categoría de impacto GWP100 (sección 4.3.5.1).

#### 4.3.5.4 Asignación energética y económica en CED renovable

Se aplicó la asignación energética y económica al 1,3-BD en la categoría de impacto CED renovable. El mejor caso es B4USA tanto para la asignación energética (46 GJeq/ton 1,3-BD) como la económica (49 GJeq/ton 1,3-BD), seguido por los casos B2USA y B3USA tanto en asignación energética como económica.



**Figura 23.** Asignación energética, económica y expansión del sistema para la categoría de impacto CED renovable para todos los casos de estudio.

Como se puede ver en la Figura 23, los tres enfoques muestran la misma tendencia, con los casos de dos pasos con mejores puntuaciones que los de un paso, con USA como la mejor ubicación, seguido de EU y BR. Al igual que antes, el

método de asignación tiene poca influencia, comprobando la robustez de los resultados.

# 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

---

En esta tesis se ha investigado la economía y la sostenibilidad ambiental de la producción de 1,3-BD a partir de bioetanol, tanto en uno como en dos pasos de reacción, y comparado con el proceso actual de producción de 1,3-BD, basado en el craqueo catalítico de nafta. Para ello se partieron de datos de reacción, obtenidos en el marco del proyecto BIODIENE donde se desarrolla esta tesis, de catalizadores de uno ( $\text{Hf-Zn/SiO}_2$ ) y dos pasos ( $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ ) operando en condiciones industriales, es decir, teniendo en cuenta la presencia de agua y otros coproductos en el etanol alimentado al reactor. A partir de estos datos de reacción se realizó el diseño conceptual de los procesos de uno y dos pasos, que se modelaron, simularon y optimizaron energéticamente, con el fin de obtener los balances de materia y energía, necesarios para la evaluación económica y de sostenibilidad ambiental. Con el objetivo de determinar la influencia de la selectividad catalítica a 1,3-BD en el estudio, se definieron dos escenarios por cada tipo de proceso, en uno usando los datos de reacción del proyecto BIODIENE (58 y 77% de selectividad en base carbono, para el catalizador de uno y dos pasos, respectivamente), y en el otro usando datos de reacción de los catalizadores más selectivos encontrados en literatura (69 y 87% de selectividad, para el catalizadores de uno y dos pasos, respectivamente). Para la sostenibilidad económica de los cuatro escenarios se realizaron análisis de flujo de caja para determinar el precio mínimo de venta de 1,3-BD, comparándose con el precio medio de mercado del 1,3-BD en la última década (1529 €/ton). Finalmente, se realizó el análisis de ciclo de vida de los escenarios de estudio, definiéndose tres casos por cada escenario con el objetivo de determinar la influencia de la localización geográfica de la planta, considerando los tres principales proveedores mundiales de etanol en la actualidad: Estados Unidos, Brasil y Europa.

Los resultados de la evaluación económica muestran que el precio del etanol es el factor dominante en los costes de producción (~80%), y que, por tanto, una

alta selectividad de los catalizadores es clave para la viabilidad económica del proceso, al implicar un bajo consumo de etanol por tonelada de 1,3-BD. Considerando una capacidad de producción de 200 kt/año de 1,3-BD, junto con el precio promedio de mercado de etanol azeotrópico (450 €/m<sup>3</sup>), el precio mínimo de venta de 1,3-butadieno con una tasa de retorno del 10% varía entre 1.13-1.26 veces el precio promedio de mercado del 1,3-BD para el proceso de un paso, mientras que el proceso de dos pasos lo hace entre 1.34-1.37. Estos resultados muestran que, para el nivel de selectividad alcanzado por los catalizadores actuales, tanto de uno como dos pasos, la viabilidad económica del proceso no está garantizada, aunque puntualmente, combinaciones favorables de precios bajos de mercado de etanol y altos de 1,3-BD, pueden dar lugar a situaciones donde los procesos serían rentables.

El análisis de ciclo de vida muestra que, en comparación con la producción de 1,3-BD a partir de nafta, la producción a partir de bioetanol lleva a reducciones significativas de emisiones de gases de efecto invernadero (8%-26%) y demanda de energía fósil (3%-109%), pero ocasiona un aumento considerable en otros factores de impacto ambiental como el consumo de agua (54 a 145 veces) y la demanda de energía renovable. Los resultados combinados de la evaluación técnico-económica y ambiental permiten establecer la superioridad del proceso de un paso, con menores emisiones con respecto al 1,3-BD de origen fósil en las categorías de potencial de calentamiento global a 100 años (19%-48%) y demanda de energía no renovable (45%-122%). Por el contrario, el proceso de dos pasos presenta menores emisiones en las categorías de consumo de agua (19%-26%) y demanda de energía renovable (21%-25%), aunque en estas categorías el proceso de un paso presenta emisiones sólo levemente mayores. Dado que el etanol es el principal contribuyente en todas las categorías de impacto (19%-100%), la selectividad del catalizador y la ubicación geográfica de la planta afecta significativamente la sostenibilidad ambiental del proceso. Considerando los resultados sin incertidumbre de las categorías de impacto estudiadas, la mejor ubicación sería Europa, con los menores valores en potencial de calentamiento global y consumo de agua, y la segunda menor en la categoría de demanda total de energía. A estos mismos resultados se

llega si en vez de usar el método de expansión de sistema se hubiese usado un método de asignación de impacto energético o económico. Adicionalmente, se estudió la variabilidad en el cálculo de los impactos ambientales en base a la incertidumbre existente en las cargas ambientales asociadas al etanol, mediante el uso de factores de impacto del etanol tomados literatura. Se observó que la mejor localización de la planta cambiaba a Brasil, con los menores valores promedios en potencial de calentamiento global y consumo de agua.

Los resultados de esta tesis permiten sugerir los siguientes trabajos futuros:

- El desarrollo de catalizadores de un paso con selectividades a 1,3-BD más altas que las reportadas hasta la fecha, ya que mejoraría la economía y los impactos ambientales de esta vía química. De la misma forma, el desarrollo de catalizadores de dos pasos con selectividades aún mayores que involucren altas conversiones de etanol y acetaldehído, así como bajas relaciones molares de etanol/acetaldehído en el alimento del segundo reactor podrían mejorar sustancialmente la economía y el impacto ambiental del proceso de dos pasos.
- La intensificación de distintas unidades de separación, que mejoraría el desempeño energético del proceso, y en consecuencia, la economía y sostenibilidad ambiental: i) reactores de membrana para la separación simultánea del hidrógeno, que evitaría el uso de grandes cantidades de etanol como solvente, pudiendo reducir las cargas térmicas de la planta; ii) columnas de pared divisoria para la intensificación de los trenes de separación, que reduciría el costo capital de la planta y el consumo de energía.
- Realizar un análisis de sensibilidad del precio de venta de los coproductos en la evaluación económica, ya que tienen un gran peso,

sobre todo, en el proceso de un paso. Del mismo modo, el análisis de ciclo de vida podría ser mejorado mediante un análisis de incertidumbre de los créditos obtenidos por los productos evitados, al afectar apreciablemente, en la sostenibilidad ambiental del proceso de un paso. Adicionalmente, sería interesante evaluar el efecto del cambio del uso de la tierra sobre el potencial de calentamiento global en la producción de etanol a partir de caña de azúcar en Brasil, pues según la literatura, tiene un efecto preponderante en las cargas ambientales del etanol en esta categoría de impacto ambiental.

- Estudiar China como posible localización geográfica para el proceso de uno y dos pasos, debido a que en un futuro China será el principal consumidor mundial de 1,3-BD. Esto implicará, entre otras tareas, la elección del cultivo más adecuado económica y ambientalmente para obtener etanol en aquel país.

## 6. PUBLICACIONES

---

El siguiente manuscrito ha sido publicado en el marco de esta tesis:

- C. E. Cabrera Camacho, B. Alonso-Fariñas, A. L. Villanueva Perales, F. Vidal Barrero, and P. Ollero, “Techno-economic and life-cycle assessment of one-step production of 1,3-butadiene from bioethanol using reaction data under industrial operating conditions,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 27, pp. 10201–10211, 2020.

Adicionalmente, la siguiente comunicación ha sido presentada en evento internacional:

- Póster, “Process design of biobutadiene from ethanol with one-step reaction”. 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, 1-5th October 2017.

## Techno-economic and Life-Cycle Assessment of One-Step Production of 1,3-Butadiene from Bioethanol Using Reaction Data under Industrial Operating Conditions

C. E. Cabrera Camacho, Bernabe Alonso-Fariñas, A. L. Villanueva Perales,\* F. Vidal-Barrero, and Pedro Ollero

Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acsschemeng.0c02678>

Read Online

ACCESS |

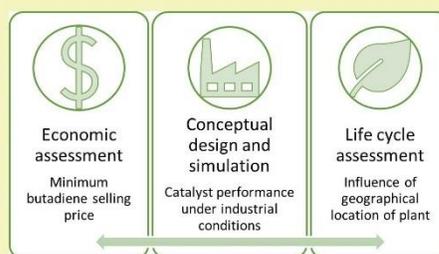
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** A process to produce 1,3-butadiene (1,3-BD) from ethanol in a one-step reaction with a Hf–Zn catalyst was designed using experimental data from the catalyst performance under industrial conditions, taking into account the presence of water and other byproducts in recycled ethanol. The techno-economic and life cycle assessments of the process were performed and compared to the naphtha-cracking route. In these assessments two scenarios were defined to evaluate the impact of catalyst selectivity to 1,3-BD (58 and 69%). For the assessment of the environmental sustainability, three further cases were defined to determine the influence of the geographical location of the production plant considering the world's major ethanol suppliers: The United States, Brazil, and Europe. The results of the economic evaluation show that for a plant with a production capacity of 200 ktonne/year of 1,3-BD, and considering an average market price of azeotropic ethanol (450 €/m<sup>3</sup>), the minimum butadiene selling price for a 10% rate of return on investment ranges 1.13–1.26 times the average butadiene market price (1529 €/tonne). The process can be profitable for favorable combinations of market prices of ethanol and 1,3-butadiene, but the profitability of the process ultimately relies on the development of higher selective catalysts to reduce the consumption of ethanol per tonne of 1,3-butadiene since ethanol dominates the production costs. The LCA shows that switching from naphtha-derived butadiene to biobutadiene can lead to substantial reductions in CO<sub>2</sub> emissions (GWP100) (8–26%) but, in turn, to a significant increase in water consumption (62 to 137-fold) and cumulative energy demand (50–250%). Being that ethanol is the major contributor to all impact categories (65–98% of the impacts), the location of the plant and catalyst selectivity significantly affects the environmental sustainability of the process. Considering the three impact categories and the uncertainty analysis of the LCA results, the best plant location would be Brazil, with a negative median impact value for GWP100 (–73 to –52 kg CO<sub>2</sub> eq/tonne 1,3-BD) and the lowest median value for water consumption (235–299 m<sup>3</sup>/tonne 1,3-BD) but the highest median value for cumulative energy demand (207–241 GJeq/tonne 1,3-BD), the latter due to the low ethanol yield of sugar cane.

**KEYWORDS:** Butadiene, Bioethanol, Economic assessment, Life cycle assessment



### INTRODUCTION

Presently, 1,3-butadiene (1,3-BD) is an important building block for the production of synthetic rubbers and elastomers, such as styrene–butadiene–rubber (SBR), butadiene rubber (BR), and acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS), among others.<sup>1–3</sup> Most 1,3-BD produced worldwide (95%) is obtained as a byproduct of the manufacturing of ethylene by the steam cracking of naphtha, while the rest is by the catalytic oxidative dehydrogenation of *n*-butane and *n*-butene.<sup>4–6</sup>

Within the context of searching for more sustainable development, the high energy demand and environmental burdens associated with the steam cracking of naphtha justify a renewed interest in the production of 1,3-BD from bioethanol, which is a largely available and renewable resource. Some

studies at an early stage of development<sup>7,8</sup> showed the potential economic and environmental advantages of 1,3-BD production from bioethanol over naphtha-based 1,3-BD.

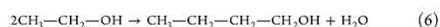
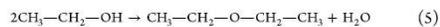
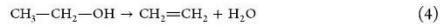
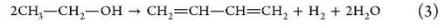
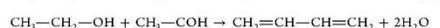
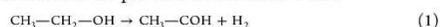
The catalytic process for the production of 1,3-BD from ethanol at industrial scale was implemented from the 1920s through the 1960s with two main routes of production: the Lebedev process (one-step reaction) and the Ostromisslensky

Received: April 8, 2020

Revised: June 2, 2020

Published: June 10, 2020

process (two-step reaction).<sup>9,10</sup> In the two-step process, ethanol is dehydrogenated to acetaldehyde (eq 1.) in a first reactor and the ethanol/acetaldehyde mixture is converted to 1,3-BD (eq 2) in a second reactor. This allows achieving high selectivity by controlling (i) the temperature at which each reaction takes place and (ii) the ethanol to acetaldehyde molar ratio for (eq 2). In the one-step process, all these reactions (eqs 1 and 2) take place in a single reactor. The overall reaction (eq 3) is that two molecules of ethanol yield one molecule of 1,3-BD, one molecule of hydrogen, and two molecules of water (stoichiometric yield 0.587 tonne 1,3-BD/tonne ethanol). Also, numerous side products are formed,<sup>6</sup> such as ethylene (eq 4) and diethyl ether (eq 5) from ethanol dehydration, *n*-butanol from condensation of ethanol (eq 6), butenes from *n*-butanol dehydration (eq 7), *n*-butanal from *n*-butanol dehydrogenation (eq 8) and heavy products (C<sub>6+</sub>) from successive aldol condensation reactions of aldehydes and ketones (eq 9) formed in other side reactions.<sup>11,12</sup> It should be noted that there is not a consensus on the reactions involved in the formation of these side products and here just the simplest side reactions are provided for the reader's sake.



The one-step process was developed in Russia, while the two-step process was developed in the U.S.A. and commercialized by Union Carbide and the Carbon Chemical Corporation. Both technologies became economically unfeasible due to the development of routes to produce 1,3-BD from petroleum,<sup>5,9,13</sup> with the exception of China and India, where they are still marginally used.<sup>6</sup> Since the cost of ethanol dominates the production costs, as concluded in this work, the most effective way to enhance the competitiveness of the process is to develop more selective catalysts to reduce consumption of ethanol per kg of 1,3-BD. That is the reason why in the past decade, the renewed interest in the production of 1,3-BD from ethanol has fostered the research of more selective and stable catalysts through a better understanding of reaction mechanisms, the required acid/base feature of the catalyst, the impact of preparation methods, and the effect of reaction conditions.<sup>2,11,14–16</sup> Despite the great advance in catalyst development, the literature on the techno-economic and environmental assessment of one- and two-step processes based on this new generation of catalyst is scarce.<sup>1,17,18</sup>

Only one techno-economic assessment (TEA) of the one-step process has been published,<sup>17</sup> in the context of a biorefinery with two parallel production lines, one for 1,3-BD and another for *ε*-caprolactam, both using C6 sugars as raw material and sharing a combined heat and power (CHP)

system. The authors concluded that, for two different catalysts, an Au/MgO/SiO<sub>2</sub> catalyst,<sup>7</sup> and an undisclosed catalyst, with 66 and 48% 1,3-BD selectivity, respectively, the 1,3-BD production is not economically viable since the production costs are 3–5 times higher than their reference market price (900 €/tonne). Regarding the environmental assessment of the one-step process, Shylesh et al.<sup>2</sup> evaluated the cradle-to-grave greenhouse gas (GHG) emissions of 1,3-BD production in the U.S.A. for different sources of ethanol, assuming that 1,3-BD is converted to SBR for automotive tires. The study was based on their Au/MgO/SiO<sub>2</sub> catalyst, with an estimated 94% overall carbon selectivity by recycling acetaldehyde to the reactor in order to promote (eq 2). They concluded that the GHG footprint of ethanol largely determines the environmental sustainability of the process so that a low-carbon ethanol source is the key to achieving a reduction in GHG emissions related to petroleum-derived 1,3-BD. In addition, substantial reductions in GHG emissions can be achieved by locating the 1,3-BD plants close to oil refineries to export coproduced hydrogen and take advantage of the petrochemical infrastructure. Cespi et al.<sup>18</sup> compared the cradle-to-gate life cycle assessment (LCA) of one-step and two-step processes, considering carbon footprint, cumulative energy demand (CED), and water consumption (WC) as environmental sustainability indicators. Inventory data for the LCA was extracted from a private report<sup>19</sup> where catalysts by BASF<sup>20</sup> and Daicel Corporation<sup>21</sup> were evaluated for the one and two-step processes, respectively. For different sources of ethanol (U.S.A., Brazil, Europe), the environmental sustainability indicators for the two-step process were worse than those of the one-step process due to the larger amount of ethanol used in the former, probably because unconverted ethanol was burnt rather than recovered and recycled to the reactor. An aggregate sustainability score showed that the one-step process using ethanol from Brazil produces the most sustainable biobutadiene. It is worth noting that in these studies, the catalyst performance was not modeled under industrial operating conditions, considering the presence of impurities in the ethanol feed, i.e., both recycled byproducts and water in the ethanol feedstock, that can strongly affect product selectivity and ethanol conversion.<sup>11,22</sup> Since the reactor performance dictates the design and performance of the plant, experimental data on catalyst performance under industrial conditions are necessary for an accurate TEA or LCA.

In the previous studies by our research group on ethanol conversion to 1,3-BD, we selected a mixed Hf–Zn catalyst<sup>15</sup> whose 1,3-BD carbon yield is one of the highest reported (~70%)<sup>2,23–26</sup> The performance of this mixed Hf–Zn catalyst<sup>15</sup> was experimentally studied under industrial operating conditions for the one-step process.<sup>11,22</sup> The results revealed that the combined effect of water and temperature on catalyst performance is significantly important: water promotes the formation of undesired ethanol dehydration products (ethylene and diethyl ether) but also inhibits the formation of heavy compounds, which is favored at a high reaction temperature. This indicates that water content in the ethanol which is fed to the reactor should be a process design variable.

The aim of this work is to compare both the economic and the environmental performance of a one-step process with the naphtha-cracking route for 1,3-BD production. The novelties of the work related to previous publications on 1,3-BD production from bioethanol are (1) simulation of a one-step

B

<https://dx.doi.org/10.1021/acscchemeng.0c02678>  
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

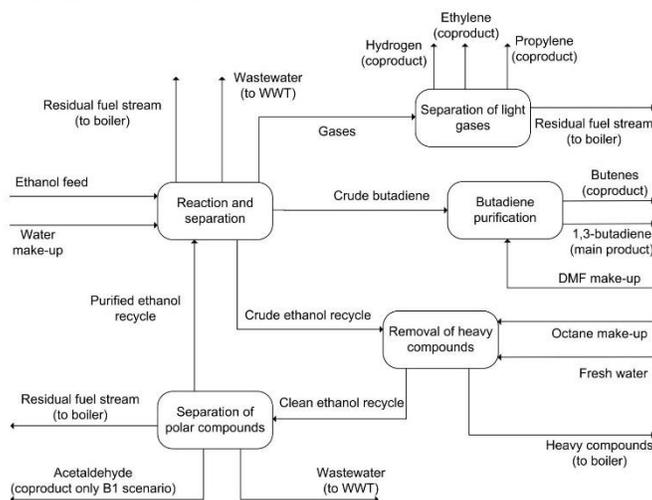


Figure 1. Simplified block diagram of the Ethanol-to-Butadiene process.

process using a reactor model built from data of a one-step catalyst performance under industrial operating conditions, which results in more accurate simulation of the industrial process; (2) both TEA and LCA are performed on the same one-step process, so that its environmental and economic performance can be related, whereas in literature either TEA or LCA are only reported for different one-step processes; (3) the robustness of the LCA results of the one-step process are assessed by carrying out an uncertainty analysis.

On the basis of the experimental Hf–Zn catalyst performance under industrial operating conditions,<sup>11,22</sup> a conceptual design of the one-step process was made, and the resulting process, which is described in the Materials and Methods section, was simulated with Aspen Plus V8.8.<sup>27–29</sup> The TEA and LCA of the proposed one-step process using the Hf–Zn catalyst were carried out from the mass and energy balances from the simulation. Historical market prices for 1,3-BD produced from naphtha-cracking route were used as references for assessing the profitability of the one-step process. The 1,3-BD naphtha-based production process included in Ecoinvent (V3) database was chosen as a reference case for the environmental sustainability analysis. A sensitivity analysis was performed in the economic study to evaluate the effects of the uncertainty in capital investment and the market prices of ethanol and 1,3-BD on the profitability of the one-step process. In the environmental study, three different cases were defined to take into consideration the influence of the geographical location of the one-step process plant: Brazil, U.S.A., and Europe. For each scenario, an uncertainty analysis of the LCA results was performed.

This article is part of a larger study which aims to assess the economic and environmental performance of both one- and two-step processes for the conversion of ethanol to 1,3-BD using experimental data obtained by employing high-yield catalysts. Here, results for the one-step process are presented. The two-step process is under study, and the results will be

presented in a subsequent article along with a comparison with the one-step process.

## MATERIALS AND METHODS

**One-Step Process Description and Modeling.** Software Aspen Plus V8.8 was employed to model the one-step process route for 1,3-BD production from hydrous ethanol (93 wt % ethanol). The conceptual design of the process was made by following the hierarchical method proposed by Douglas<sup>30</sup> and the Barnicki and Fair method for the separation train.<sup>31,32</sup> Here a brief and simplified description of the process is provided based on the block diagram shown in Figure 1. A more detailed description along with the one-step process flowsheet simulated in Aspen Plus V8.8 can be found in Section S2 of the Supporting Information (SI). Fresh ethanol is mixed with a recycle stream of purified ethanol, which contains some impurities (water and byproducts), and the mixture is fed to a furnace reactor. The reactor effluent is cooled to separate the condensable fraction, named or crude recycled ethanol (unconverted ethanol, water, acetaldehyde, butanal, acetone, butanol, and heavy compounds), from light gases (hydrogen, ethylene, propylene, butenes and 1,3-BD). Ethanol is used to absorb 1,3-BD from the light gases together with butenes and light polar compounds (Figure 1, reaction and separation). Next, 1,3-BD is desorbed from ethanol, together with butenes and light polar compounds (mainly acetaldehyde), resulting in crude butadiene. Acetaldehyde is removed from crude butadiene by washing with water before extractive distillation with dimethylformamide (DMF) (Figure 1, butadiene purification), by which butenes are separated from 1,3-BD, to produce polymer-grade 1,3-BD (99.9 wt % purity and acetaldehyde concentration lower than 10 ppm).<sup>33</sup> The crude recycled ethanol is sent to a liquid–liquid extraction column (Figure 1, removal of heavy compounds), where heavy compounds are extracted with an organic solvent (octane) so that the subsequent recovery of ethanol by distillation is not hindered by their presence.<sup>33</sup> Fresh water is also fed to the extraction column to enhance the recovery of ethanol. The extracted heavy compounds are used as fuel in the plant while the clean recycled ethanol is sent to a distillation train where water and other polar compounds are separated from ethanol (Figure 1, separation of polar compounds). As a result of these separations, several streams are obtained: (i) a purified recycled ethanol (7.5 wt % water), which is sent to the furnace reactor; (ii) an

C

<https://dx.doi.org/10.1021/acscchemeng.0c02678>  
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

acetaldehyde stream of high purity as coproduct, which is partially recycled to the reactor; (iii) a mixture of the rest of the separated polar compounds, which is used as fuel in the plant (residual fuel); and (iv) polluted water with polar compounds, which is sent to a Fenton process for wastewater treatment.<sup>34</sup>

Finally, the light gases from the reactor (gases), which comprise hydrogen, ethylene, and propylene, are separated by means of molecular sieves and high-pressure distillation to obtain highly pure hydrogen, ethylene, and propylene streams (Figure 1, separation of light gases). These light gases, along with separated acetaldehyde and butenes are sold as coproducts.

For the simulation of the one-step process, an appropriate thermodynamic model was selected for each section of the plant (Wilson method for "butadiene purification", Soave-Redlich-Kwong for the "separation of light gases" and NRTL for the rest of the plant). In order to reduce the impact of uncertainty in the parameters of the thermodynamic models on simulation results, the parameters of these models as well as the Henry constants for the NRTL method were validated or regressed using experimental data from DECHEMA,<sup>35</sup> NIST-TDE,<sup>28,36</sup> Perry Handbook,<sup>37</sup> and elsewhere.<sup>38,39</sup> When the experimental data were not available, the parameters were estimated with predictive methods (UNIFAC). The calibrated thermodynamic models allowed for rigorous simulation of flashes, absorbers, distillations, and extraction columns within Aspen Plus.

The catalytic reactor was modeled as a yield reactor based on experimental data. A detailed description of the reactor modeling is given in section S3 of the SI. Two scenarios were considered when modeling the Hf-Zn catalyst performance. In the first scenario (B1), ethanol conversion and product selectivity from experiments by the authors with hydrous ethanol were employed as input to the reactor model. The chosen operational conditions for this scenario (reaction temperature, space velocity, and water content in the ethanol which is fed to the reactor) are those for which the highest experimental per-pass carbon yield of 1,3-BD was reached (~48%).<sup>22</sup> A method was implemented in the reactor model to modify the experimental ethanol conversion and product selectivity to consider the presence of polar compounds in the ethanol feed stream (see section S3 of the SI). This method uses data obtained by the authors in experiments cofeeding ethanol and polar compounds.<sup>11</sup> In the second scenario (B2), with the aim of assessing the effect of a more highly selective catalyst on the performance of the process, we used the operational conditions as well as ethanol conversion and product selectivity from De Baerdemaeker et al.,<sup>15</sup> who reported the highest selectivity for the 1,3-BD obtained with a Hf-Zn-based catalyst (70% for a pure ethanol feed). Before being used as input in the reactor model, these experimental ethanol conversion and product selectivity were corrected to consider the presence of water in the ethanol feed stream (see the SI). The same water content in the ethanol feed stream as in scenario B1 was chosen as operational condition.

Finally, the heat exchanger network of the plant was designed by optimization with the tool Aspen Energy Analysis, which considers the trade-off between the costs of utility consumption and heat exchangers. High (HPS), medium (MPS), and low-pressure steam (LPS), cooling water (CW), low-temperature refrigeration (propane), and electricity were imported as utilities to satisfy the heat and power demand of the plant. Also, natural gas was used as fuel in the furnace reactor. Details on the heat integration methodology and the resulting heat exchanger network are provided in section S5 of the SI.

**Economic Assessment.** The plant was designed for a production capacity of 200 000 tonne/year of 1,3-BD so that it could be supplied by one or several ethanol plants located nearby, considering the high-range size and/or density of ethanol plants in the U.S.A., Brazil, and Europe.<sup>40–43</sup> The economic assessment involves estimating the capital (CAPEX) and operating (OPEX) expenditures of the process. The fixed capital cost comprises direct and indirect costs. The total direct costs (or total installed cost, TIC) were calculated by multiplying the aggregate purchase cost of the pieces of equipment (PEC) by an installation factor. Then, the indirect costs were estimated as a percentage of TIC<sup>44</sup> (Table S1). The purchase cost of each piece of equipment was calculated using either the Aspen Economic Evaluator

(AEE) tool of Aspen Plus,<sup>27,45</sup> cost correlations,<sup>46,47</sup> or online cost databases<sup>48,49</sup> and correcting the effect of inflation by using the CEPCI cost index.

The CAPEX was finally calculated by adding the working capital and the cost of the land to the fixed capital costs (Table S2). The OPEX comprised variable and fixed operating costs. The variable operating costs were calculated from the consumption of raw materials, utilities, catalysts, etc.; while fixed operating costs were estimated as a factor of the TIC, as shown in Table S3. Also, a fixed selling price was assumed for each coproduct to calculate the income from its sale (Table S4).

To assess the economic performance of each scenario, the Minimum Butadiene Selling Price (MBSP, €/tonne) was chosen as an economic indicator, i.e., the selling price of 1,3-BD necessary to recover the capital investment with the desired rate of return at the end of the plant life, or in other words, that results in the net present value equal to zero. The economic assumptions that were applied in the cash flow analysis are shown in Table S2. Sensitivity analyses of MBSP to the uncertainty in estimation of capital investment ( $\pm 30\%$ ) and ethanol costs, based on its historic market price (2008–2018),<sup>50,51</sup> were carried out.

**Life Cycle Assessment.** The LCA is an important tool for the screening and evaluation of the environmental sustainability of alternative biobased chemical industries and its use has increased in recent years. In this study, an attributional LCA, based on the guidelines of the ISO 14040/44 standards,<sup>52,53</sup> was carried out with the aim of estimating the main environmental burdens and contributors in the industrial 1,3-BD production from bioethanol. An additional goal was to compare the environmental impact of the 1,3-BD scenarios with the current 1,3-BD production from naphtha. LCA was modeled using SimaPro software (V8.5.2.0).<sup>54</sup> A cradle-to-gate approach was applied, covering all the stages in the supply chain of 1,3-BD. The functional unit used as a basis for comparison was 1 tonne of produced 1,3-BD. The LCA system boundaries to produce 1,3-BD from ethanol are shown in the SI (Figure S1).

The results of the mass and energy balances from the simulation of the one-step process were employed as foreground inventory data for 1,3-BD production from bioethanol while the Ecoinvent (V3) database<sup>55</sup> was employed for the background information. The inventory data for the 1,3-BD production from naphtha was sourced from the Ecoinvent (V3) database. The ReCiPe2016 midpoint (H) V1.02 was applied as the characterization method in this work. This updated version of ReCiPe includes global characterization factors and not only European like the former ReCiPe2008.<sup>56</sup> Two impact categories included in this method are considered highly important for the analysis of bioprocesses:<sup>18</sup> (i) global warming potential (GWP100) and (ii) water consumption (WC). In order to assess the influence of the biogenic carbon storage on the GWP100 results, the end of life of the 1,3-BD employed as SBR<sup>57</sup> for automotive tires was taken into consideration for this impact category assessment as suggested by Shylesh et al.:<sup>2</sup> 44% of tire material is burned, 32.2% repurposed, 1.8% recycled, and 22% landfilled. The cumulative energy demand (CED) is also considered a valuable screening indicator and it has been used since the 1970s.<sup>58</sup> The last version of the available method in SimaPro software for CED calculation (V1.10) was used. According to ISO 14040/44 guidelines,<sup>52,53</sup> system expansion was applied.

Furthermore, three cases were defined to assess the influence of the geographical location of the production plant, considering the world's main suppliers of ethanol: The United States (U.S.A.), Brazil (BR), and Europe (EU).<sup>59</sup> Those regions have three different supply chains: 100% corn-based ethanol from the U.S.A., 100% sugar cane-based ethanol from BR and a representative ethanol mix from EU with the following distribution: 45% from corn, 27% from wheat, 22% from sugar beet, and 6% from rye.<sup>60</sup> Since wheat-based ethanol was not included in Ecoinvent V3 database, data for wheat-based ethanol produced in France<sup>61</sup> were employed instead. Besides ethanol, the plant location was also considered for other elements of the inventory, such as electricity, steam, natural gas, coproducts, among others. To analyze the robustness of the LCA results, an uncertainty analysis was

D

<https://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02678>  
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

performed by using background data from literature, rather than from Ecoinvent (V3).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Mass and Energy Balances.** The results of the reactor model within the simulation are presented since reactor performance largely determines the energy and mass balance of the process. Table 1 shows the ethanol conversion and carbon

**Table 1. Catalyst Performance Input Data for Modelling the Reactor and Results of Reactor Model**

| scenario                             | input data |       | model results |       |
|--------------------------------------|------------|-------|---------------|-------|
|                                      | B1         | B2    | B1            | B2    |
| operating conditions <sup>a</sup>    |            |       |               |       |
| temperature (°C)                     | 380        | 360   | 380           | 360   |
| water in ethanol (wt %)              | 7.5        | 0     | 7.5           | 7.5   |
| WHSV <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> ) | 1.12       | 0.64  | 1.12          | 0.64  |
| other impurities in ethanol (wt %)   | 0          | 0     | 11.3          | 2.9   |
| ethanol conversion (%)               | 96.5       | 98.8  | 81.9          | 87.1  |
| product carbon selectivity (%)       |            |       |               |       |
| ethylene                             | 8.70       | 10.00 | 9.85          | 14.62 |
| propylene                            | 2.93       | 3.60  | 2.93          | 3.35  |
| 1-butene                             | 2.70       | 2.50  | 2.70          | 2.07  |
| 1,3-BD                               | 49.75      | 70.00 | 58.78         | 69.47 |
| 2- <i>trans</i> -butene              | 2.70       | 2.50  | 2.70          | 2.07  |
| acetaldehyde                         | 11.59      | 2.40  | 8.13          | 4.08  |
| diethyl ether                        | 1.30       | 1.40  | 1.29          | 2.64  |
| acetone                              | 1.43       | 0.74  | 1.43          | 0.47  |
| butanol                              | 0.23       | 0.06  | 0.23          | 0.07  |
| other polar compounds <sup>c</sup>   | 10.26      | 6.80  | 3.55          | 1.17  |
| heavy compounds <sup>d</sup>         | 8.40       | 0.00  | 8.40          | 0.00  |

<sup>a</sup>For input data, the operating conditions refer to those at which the catalytic test was performed. For model results, the operating conditions refer to those at which the reactor performance is estimated based on corrections of the input data. <sup>b</sup>Weight Hourly Space Velocity (WHSV, h<sup>-1</sup>) is defined as the ratio: mass flow of ethanol compound (kg/h)/load of catalyst (kg). <sup>c</sup>Numerous other light organic polar compounds observed in the experiments are lumped into *n*-butanol. <sup>d</sup>Heavy compounds are modeled as dodecane.

product selectivity calculated by the reactor model based on corrections of the input catalyst data to the model. In the B1 scenario, the correction of the input catalyst data is due to the byproducts recycled with ethanol, mainly acetaldehyde (~8 wt %), which largely increases the selectivity of ethanol to 1,3-BD by promoting (eq 2) but also decreases ethanol conversion, since some acetaldehyde adsorbs on dehydrogenating sites of the catalyst, thus hindering (eq 1). Overall, the per-pass yield of 1,3-BD almost does not change. In the B2 scenario the most important correction of the input catalyst data is due to presence of water in ethanol since water adsorbs and blocks catalyst active sites, decreasing ethanol conversion, but also increases surface acidity by transforming active sites, thereby promoting ethanol dehydration (eqs 4 and 5) and increasing selectivity to ethylene and diethyl ether.<sup>21</sup> In this scenario, the concentration of byproducts in the recycled ethanol is low, mainly acetaldehyde (~1.5 wt %), and its effect on catalyst performance is relatively small. Overall, the selectivity to 1,3-BD barely changes after the corrections but per-pass yield of 1,3-BD significantly decreases.

The overall mass and energy balances of B1 and B2 scenarios are compared in Table S5. The higher 1,3-BD

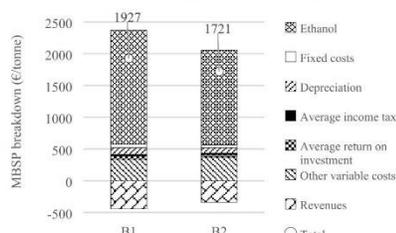
selectivity (c.a.+10%) and per-pass ethanol conversion (c.a.+5%) of the Hf–Zn catalyst in the B2 scenario in comparison with the B1 scenario has important consequences on both the mass and the energy performance of the process. First, the overall productivity of 1,3-BD is larger: 0.400 vs 0.334 tonne 1,3-BD/tonne anhydrous ethanol, or equivalently, lower raw ethanol (17%) is necessary per ton of 1,3-BD in the B2 scenario. The lower amount of raw ethanol to be processed and the lower generation of byproducts, which facilitates their separation, result in lower consumption of utilities and solvents. For instance, the consumption of water, which is used to remove acetaldehyde from crude butadiene, and octane, which is used as solvent for the removal of heavy compounds, largely decreases due to lower selectivity to acetaldehyde and lower formation of heavy compounds, respectively. The lower water consumption leads to lower amounts of wastewater to be treated. However, the DMF required in the extractive distillation does not vary significantly since in both scenarios the ratio of butenes/1,3-BD is small. Regarding utilities, the lower generation of byproducts is reflected in the lower heat loads of the reboilers (steam) and condensers (CW) of the distillation columns to separate them from ethanol and 1,3-BD. In addition, the lower rate of ethanol to be processed reduces the consumption of natural gas in the furnace reactor, which also operates at a lower temperature. Overall, the total energy consumption (heating and cooling demand) of scenario B2 (25.5 GJ/tonne 1,3-BD) is 12% lower than that of scenario B1 (29.1 GJ/tonne 1,3-BD). In the literature lower total energy consumption has been reported for one-step processes: Cespi et al.<sup>18</sup> reported 11.4 GJ/tonne 1,3-BD, Moncada et al.<sup>17</sup> reported values between 8.8 and 14.3 GJ/tonne 1,3-BD and Shylesh et al.<sup>2</sup> reported a total heating consumption of 6.2 GJ/tonne 1,3-BD. Apart from differences in process design, configuration, and modeling, the main reason for lower energy consumption in Cespi et al.<sup>18</sup> and Shylesh et al.<sup>2</sup> is most likely the use of more efficient catalysts, and therefore, higher 1,3-BD overall productivity (0.511 and 0.550 tonne 1,3-BD/tonne ethanol, respectively). Certainly, the total energy consumption in our work and that of Cespi et al.<sup>18</sup> and Shylesh et al.<sup>2</sup> correlates very well ( $R^2 = 0.96$ ) with 1,3-BD overall productivity (tonne 1,3-BD/tonne ethanol), assuming that in the case of Shylesh et al.<sup>2</sup> the ratio of heating consumption to cooling consumption is similar to that obtained in the present work. An exception is the work of Moncada et al.<sup>17</sup> (0.279–0.395 tonne 1,3-BD/tonne ethanol) who reported much lower energy consumption with 1,3-BD overall productivity. The reason might be that in their work the 1,3-BD plant was integrated within a biorefinery, with a shared combined heat and power (CHP) system, resulting in better opportunities for heat integration.

To summarize, the use of a more highly selective catalyst results in an important reduction in ethanol and energy consumption, which are critical aspects in the subsequent economic and environmental analysis.

**Economic Assessment.** Figure 2 shows a breakdown of the MBSP for each scenario. The MBSP is largely determined by the operating costs (Table S6), mainly the cost of ethanol (86.8–92.7% of MBSP for B2 and B1 scenarios, respectively) and utilities. Since in the B2 scenario the consumption of ethanol and utilities is lower, the resulting MBSP is also smaller (1721 €/tonne against 1927 €/tonne). In the B1 scenario, the revenues from byproducts are larger (Table S6) but they do not compensate the higher operating costs. In both scenarios,

E

https://dx.doi.org/10.1021/acscchemeng.0c02678  
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX



**Figure 2.** Breakdown of Minimum Butadiene Selling Price for each scenario. Figures over the bars indicate net MBSP, considering revenues from byproducts.

the contribution of the capital investment in the MBSP (depreciation and return on investment) is not substantial (7.4–8.3% of MBSP for B2 and B1 scenarios, respectively) since the annualized CAPEX is relatively small compared to the operating costs (Table S6). For the design capacity of 200 ktonne 1,3-BD/year, the specific CAPEX ranges from 0.9 to 1.1 M€/ktonne 1,3-BD.

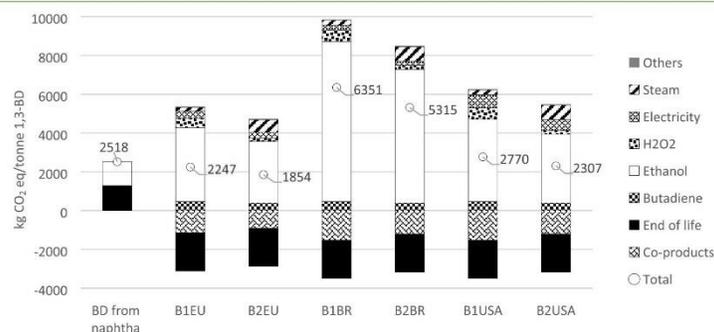
The process is close to being profitable since the MBSP of scenarios B1 and B2 is only 1.13–1.26 times higher than the mean market price of 1,3-BD in the last 10 years (1529 €/tonne), respectively. Because the 1,3-BD and ethanol market prices are highly volatile,<sup>5</sup> a sensitivity analysis was carried out where the price of azeotropic ethanol was changed within its upper and lower bounds in the past decade, and the resulting MBSP was compared with the 1,3-BD market price during the same period. In addition, the impact of the uncertainty in CAPEX estimation ( $\pm 30\%$ ) on the MBSP was assessed in the studied range of ethanol prices. The results of the sensitivity analysis are shown in Figure S2. The effect of the price of ethanol is substantial, as expected from the large share of ethanol costs in the MBSP. A change of 1 €/m<sup>3</sup> in the ethanol price results in an increase of 3.3 and 4.1 €/tonne in the MBSP for the B2 and B1 scenario, respectively. The higher sensitivity in the B1 scenario was expected as a large amount of ethanol is necessary per tonne of 1,3-BD. Alternatively, the effect of uncertainty in CAPEX estimation on MBSP is small, a change of  $\pm 2.5$  and  $\pm 2.0\%$  for B1 and B2 scenarios, respectively, since

CAPEX has a relatively small influence on the MBSP, as mentioned before.

By comparing the MBSP with the 1,3-BD market price for both scenarios it was determined that the probability of the process to be profitable for the B1 scenario is relatively low, because the MBSP is greater than the mean 1,3-BD market price for almost the whole interval of the ethanol price (Figure S2). For the B2 scenario the situation is more favorable, but if the 1,3-BD price plummets to its lowest value ( $\sim 850$  €/tonne) then the process is unprofitable regardless of the price of ethanol. The market prices of ethanol and 1,3-BD seem to be unrelated,<sup>5</sup> so it is difficult to predict the profitability of this route. As explained in the next section, this route could lead to a reduction in the GHG emissions compared to the fossil-based route. If the savings in GHG emissions were subsidized, then the economics of this route might improve so that the production of 1,3-BD from ethanol were more appealing.

It is difficult to compare these economic results with those published so far in the literature by Moncada et al.<sup>17</sup> The reason is that they evaluated 1,3-BD production from ethanol in the context of an integrated biorefinery which previously produced ethanol from C<sub>6</sub> sugars as raw material. Consequently, they reported the economic results of the whole line of production, from sugars to 1,3-BD. With that in mind, they calculated a MBSP between 3406 and 4369 €/tonne, much higher than the average 1,3-BD market price, concluding the 1,3-BD production from C<sub>6</sub> sugars to be unprofitable. The MBSP was mainly determined by the cost of raw materials and the contribution of CAPEX to MBSP was marginal, which is similar to our results. They estimated a higher specific CAPEX, between 4 and 5.41 M€/ktonne 1,3-BD, because their production capacity was lower (24–34 ktonne 1,3-BD/year) and the investment of the entire line of production was considered.

**Life Cycle Assessment.** This section compares the environmental impacts (GWP100, WC, CED) of 1,3-BD production under the two studied scenarios, B1 and B2, in three different locations, The United States (U.S.A.), Brazil (BR), and Europe (EU). At the same time, these six cases are compared with the production of 1,3-BD from the steam cracking of naphtha. The inventories for the LCA models are shown in Table S7. Regarding the robustness of the LCA, the authors found that the inventory items that most contributed to the impact categories were related to ethanol and therefore



**Figure 3.** GWP100 considering the end-of-life of 1,3-BD as SBR. All background inventory data from Ecoinvent (V3) database.

F

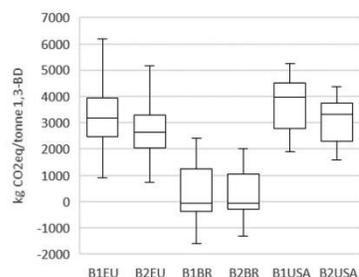
<https://dx.doi.org/10.1021/acscchemeng.0c02678>  
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

only uncertainty in the background inventory data of ethanol was considered. However, the uncertainty values (e.g., standard deviation) of these inventory items were missing in the Ecoinvent (V3) database. This was indirectly addressed by using impact values related to the production of each type of ethanol (crop and region) reported in the literature for each impact category. More information on the literature sources and calculation of uncertainty in the impact values can be found in section S4 of the SI.

Next, the results for the GWP, WC, and CED impact categories are presented and discussed. For each impact category, first, single-score results, obtained by using Ecoinvent (V3) background data, are analyzed. Second, the robustness of the conclusions are assessed on the basis of the uncertainty study.

**Global Warming Potential.** Figure 3 depicts the single-score results obtained for the impact category GWP100 for each case. B2EU case is the best option in terms of GWP100 and, together with B1EU and B2USA cases, constitute the only three cases for which there is a reduction in this impact category with respect to the production of 1,3-BD from naphtha (8–26%). Ethanol production from biomass is largely the main contributor to the GWP100 for all scenarios, ranging from 65 to 84% of the total impact. Hence, for the same location B2 cases have a lower impact (10–14%) when compared to B1 cases. In addition, the location of the plant largely affects the GWP100 values, increasing them by 11 and 116% when it is placed in U.S.A. and BR, respectively, rather than in the EU, mainly due to the different ethanol sources. In this sense, according to the results, both the ethanol source and the catalyst efficiency are determinant factors in carbon emissions. As can be seen in Figure 3, other important contributors to GWP100 are energy consumption (steam) (2–14%) and hydrogen peroxide used in the wastewater treatment (2–9%). The generation of coproducts (hydrogen, ethylene, propylene, butenes, and acetaldehyde) reduces the total impact due to the obtained credits for avoiding their production in other processes. These credits are coming mainly from hydrogen (41–60%) and ethylene (15–33%). This indicates that the integration of the process with nearby facilities is important.<sup>2</sup> In addition, if the end-of-life practices are considered (see Life Cycle Assessment in Materials and Methods), GWP100 is reduced by 24–51% due to the resulting sequestration of biogenic carbon. All cases would show higher GWP100 than 1,3-BD from naphtha if carbon sequestration were not taken into account.<sup>2</sup>

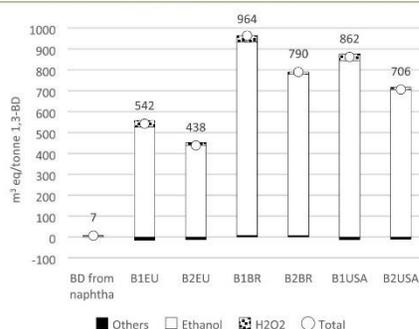
The dependence of the outcome on the selection of the background data source reveals itself when comparing these results with those from the uncertainty analysis (Figure 4). It is remarkable that the use of Brazilian ethanol results in a higher probability of lower GWP100 score than using U.S.A. corn-ethanol or the European ethanol mix, just the opposite than concluded with the single scores. The reason is that the GWP impact values predicted from Ecoinvent V3 database (Table S12) for Brazilian ethanol is overestimated compared with the median value found in literature (2570 against 570 kg CO<sub>2</sub>/tonne ethanol) because a very large contribution of the land use change impact is considered for Brazilian ethanol in the Ecoinvent<sup>55</sup> V3 database (1975 kg CO<sub>2</sub>/tonne ethanol). Only for the B1BR and B2BR cases a reduction of emissions with respect to 1,3-BD from naphtha is very likely as the upper end point of the emission interval for those cases (2412 and 2025 kg CO<sub>2</sub> eq/tonne 1,3-BD, respectively) is lower than the



**Figure 4.** Uncertainty analysis of GWP100 using impact values of ethanol from literature. Median score for each case (kg CO<sub>2</sub>/tonne 1,3-BD): B1EU (3187); B1BR (−73); B1USA (3976); B2EU (2640); B2BR (−52); and B2USA (3314).

reference emission of 1,3-BD from naphtha (2518 kg CO<sub>2</sub> eq/tonne 1,3-BD). Furthermore, net carbon sequestration is expected since the median of the GWP100 score is negative (−73 and −52 kg CO<sub>2</sub> eq/tonne 1,3-BD for B1BR and B2BR cases, respectively). Therefore, Brazil would be the best option for the location of the plant in terms of GWP100 impact. Between the U.S.A. and Europe, it cannot be clearly concluded which location is better because the European ethanol-mix shows lower median GWP100 score, in line with what was observed with single scores, but the interval of possible GWP100 scores for European ethanol mix is wider.

**Water Consumption.** Regarding water consumption, the bioscenarios present single-score results much higher than the naphtha-derived process, mainly due to the water used in crop cultivation for ethanol production, which ranges from 94 to 98% of total WC (Figure 5). Obviously, the WC score is lower

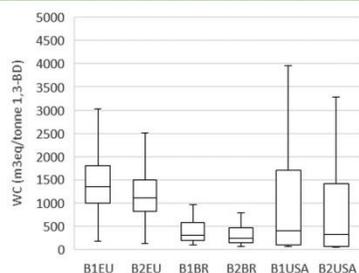


**Figure 5.** Water consumption score for each case. All background inventory data from Ecoinvent (V3) database.

(~18%) for the B2 scenario due to the lower consumption of ethanol with respect to B1. Under the same scenario, the WC scores for sugar cane (BR) and corn ethanol (U.S.A.) almost doubles that of the European mixed-crop ethanol (EU). The reason is the lower water consumption (m<sup>3</sup>/tonne ethanol) in the cultivation of sugar beet (20.8), rye (169) and wheat (114) of the EU mixed crop compared to U.S.A. corn (262) and Brazilian sugar cane (287), according to Ecoinvent V3<sup>55</sup>

database (Table S13). Regarding the influence of the ethanol source, all these results on water consumption are in accordance, in qualitative terms, with those obtained by Cespi et al.<sup>18</sup> but the absolute scores in our work are 1 order of magnitude larger.

The uncertainty analysis shows a quite different picture (Figure 6). First, the median water consumption for the



**Figure 6.** Uncertainty analysis of water consumption using impact values of ethanol from literature and Ecoinvent V3 itself. Median score for each case ( $\text{m}^3/\text{tonne}$  1,3-BD): B1EU (1341); B1BR (299); B1USA (408); B2EU (1110); B2BR (235); and B2USA (326).

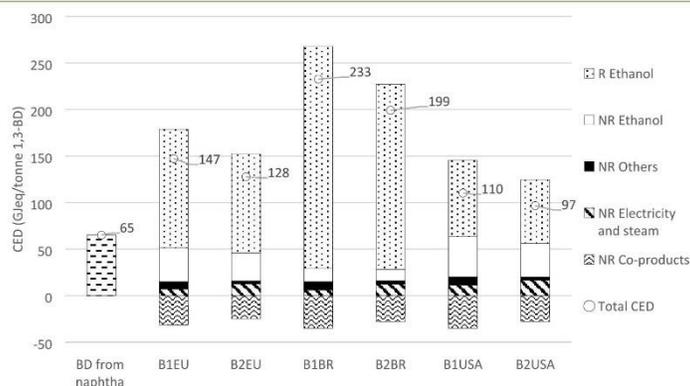
Brazilian and U.S.A. ethanol cases are lower than that of the European ethanol mix, just the opposite that from single scores. The reason is the difference in the water consumption impact values from Ecoinvent database and the median value from literature for each crop-based ethanol (Table S13). A reason for the variance of scores observed for the three regions is the dispersion in irrigation water needed for crop cultivation within each region.<sup>62–65</sup> For instance, in the U.S.A. one of the nine major bioethanol producing states (Nebraska) consumes 10-fold more liters of irrigation water per kg of ethanol than the other states,<sup>64,65</sup> which partially explains the large score dispersion for U.S.A. cases. A lower dispersion is observed for Brazil cases since cultivation of sugar cane in Brazil is geographically concentrated in the South-Central region<sup>41</sup> leading to comparable irrigation needs.<sup>65</sup> Overall, Brazil seems

to be the best option for the location of the plant in terms of water consumption impact, followed closely by U.S.A.

**Cumulative Energy Demand.** The cumulative energy demand (CED) in the production of 1,3-BD from bioethanol is 50–250% higher than that from naphtha (Figure 7). Most of the energy demand is ascribed to the ethanol supply chain (84–92%), and therefore, the location of the plant and the butadiene yield are important factors (B2 scenarios have 10–12% lower CED scores than B1 scenarios). The second most important contribution comes from the credits for the coproducts (ethylene, hydrogen and acetaldehyde, in decreasing order) which reduces by 12–24% the energy demand of the biocases. These credits are larger for the B1 scenarios because the catalyst is less selective to 1,3-BD and the yield of coproducts is larger. Finally, the fossil energy related to the generation of imported steam and electricity has a small share in the CED score.

U.S.A. is the best location of the plant in terms of CED since the U.S.A. cases present the lowest scores for both scenarios. The reason is that the supply chain of U.S.A. corn-ethanol has the lowest cumulative energy demand of all sources of ethanol, thanks to the high ethanol productivity of corn (0.329 tonne ethanol 95 wt %/tonne corn), which compensates the large (nonrenewable) energy consumption in corn cultivation and conversion.<sup>55</sup> However, sugar cane shows the worst productivity (0.07 tonne ethanol/tonne sugar cane), which results in the BR cases having the highest CED score. Because the European crop mix, besides corn, consists of other crops with lower ethanol productivity than corn but higher than sugar cane (0.4 and 0.117 tonne ethanol 95 wt %/tonne of crop for wheat and sugar beet, respectively), the energy demand for the supply chain of European ethanol mix is between corn and sugar cane ethanol.

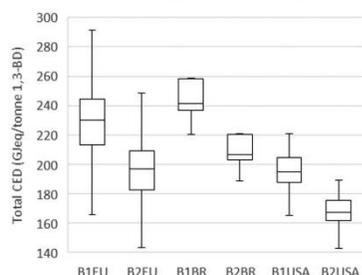
The results of the uncertainty analysis (Figure 8) show that the median CED impact for the U.S.A. cases is lower than that of the European and Brazilian cases, resulting in the same conclusions on the best plant location than from single scores. The reason is that the impact values for ethanol from Ecoinvent database and the median value from literature for each crop-based ethanol are in general similar (Table S14). A large dispersion is observed for the European cases, which is



**Figure 7.** Breakdown of cumulative energy demand (CED) into renewable (R) and nonrenewable (NR) energy.

H

<https://dx.doi.org/10.1021/acscchemeng.0c02678>  
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX



**Figure 8.** Uncertainty analysis of cumulative energy using impact values of ethanol from literature and Ecoinvent V3 itself. Median score for each case (GJeq/tonne 1,3-BD): B1EU (230); B1BR (241); B1USA (195); B2EU (197); B2BR (207); and B2USA (168).

consequence of the high variance in the ethanol yields found in literature for European wheat and corn.

### CONCLUSIONS

A process to produce 1,3-BD from ethanol in a one-step reaction with a Hf–Zn catalyst was designed using experimental data of the catalyst performance under industrial conditions, i.e., considering the presence of water and other byproducts in recycled ethanol. The techno-economic and life cycle assessments of the process were performed and compared with the naphtha-cracking route. In the assessments two scenarios were defined to evaluate the impact of catalyst selectivity. In addition, for the environmental sustainability assessment, three further cases were defined to assess the influence of the geographical location of the production plant considering the world's main ethanol suppliers: The United States, Brazil, and Europe.

The economic evaluation results suggest that 1,3-BD from ethanol is profitable when favorable combinations of market prices of ethanol and 1,3-BD are provided since the cost of raw ethanol dominates the production costs (c.a. 80%). The economic viability improves significantly with catalyst selectivity to 1,3-BD since a lower amount of ethanol is necessary per tonne of 1,3-BD. For a plant with a production capacity of 200 ktonne/year of 1,3-BD and considering the mean azeotropic ethanol market price of the past decade (450 €/m<sup>3</sup>), an increase in 1,3-BD catalyst selectivity from 58 to 69% (+11 p.p) reduced capital investment from 222 to 180 M€ (−19%) and the minimum butadiene selling price from 1927 to 1721 €/tonne (−10.7%), but higher than the average butadiene market price (1529 €/tonne). Although the profitability of ethanol-to-butadiene depends on 1,3-BD and ethanol market prices the development of higher selective catalysts to reduce the consumption of ethanol per tonne of 1,3-butadiene is of paramount importance. Besides, the application of subsidies for reduction in GHG emissions in comparison with naphtha-derived butadiene would make this route more appealing for commercialization.

In that sense, the environmental sustainability assessment shows that switching from naphtha-derived butadiene to biobutadiene lead to substantial reductions in CO<sub>2</sub> emissions (GWP100) (8%–26%) but, in turn, to a significant increase in water consumption (62 to 137-fold) and cumulative energy demand (50–250%). Ethanol is the major contributor to all

impact categories and therefore, the location of the plant and catalyst selectivity significantly affects the environmental sustainability of the process. In this sense, the increase in catalyst selectivity to 1,3-BD significantly reduces the environmental impact of the one-step process (a + 11% increase in catalyst selectivity reduces CO<sub>2</sub> emissions by 10–14%, water consumption by 18% and cumulative energy demand by 12–14%). Therefore, the development of high selective catalysts is also important for the environmental sustainability of the process. Considering the three impact categories and the uncertainty analysis of the LCA results, the best plant location would be Brazil, with expected negative impact median value for GWP100 (−73 to −52 kg CO<sub>2</sub> eq/tonne 1,3-BD) and the lowest median value for water consumption (235–299 m<sup>3</sup>/tonne 1,3-BD) but the highest median value for cumulative energy demand (207–241 GJeq/tonne 1,3-BD), the latter due to the low ethanol yield of sugar cane.

### ASSOCIATED CONTENT

#### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsschemeng.0c02678>.

Section S1, Figures and tables for input data and results; Section S2, detailed description of process flowsheet; Section S3, description of reactor modeling; Section S4, literature data for uncertainty analysis of environmental impacts; and Section S5, heat integration methodology and results (PDF)

### AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

A. L. Villanueva Perales – Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, Spain; [orcid.org/0000-0002-5403-7031](https://orcid.org/0000-0002-5403-7031); Email: [angelluisvp@us.es](mailto:angelluisvp@us.es)

#### Authors

C. E. Cabrera Camacho – Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, Spain  
 Bernabe Alonso-Fariñas – Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, Spain  
 F. Vidal-Barrero – Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, Spain  
 Pedro Ollero – Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, Spain

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsschemeng.0c02678>

#### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was carried out in the framework of the project “Biobutadiene production from bioethanol” (CTQ2015-

71427-R) funded by the Spanish Ministry of the Economy, Industry, and Competitiveness (MINECO) through the European Regional Development Fund (ERDF). The first author is grateful for support from the Scholarship Program No 677 from Departamento del Huila through COLCIENCIAS in Colombia for funding his doctoral studies.

## REFERENCES

- (1) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Ordonsky, V. V.; Taarning, E. Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2527–2536.
- (2) Shylesh, S.; Gokhale, A. A.; Scown, C. D.; Kim, D.; Ho, C. R.; Bell, A. T. From Sugars to Wheels: The Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene over Metal-Promoted Magnesia-Silicate Catalysts. *ChemSusChem* **2016**, *9* (12), 1462–1472.
- (3) Statista. Distribution of butadiene consumption worldwide as of 2017, by end use <https://www.statista.com/statistics/725333/global-consumption-distribution-of-butadiene-by-end-use/> (accessed Aug 16, 2018).
- (4) Angelici, C.; Weckhuysen, B. M.; Bruijninx, P. C. A. Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals. *ChemSusChem* **2013**, *6* (9), 1595–1614.
- (5) Farzad, S.; Mandegari, M. A.; Görgens, J. F. Integrated Techno-Economic and Environmental Analysis of Butadiene Production from Biomass. *Bioresour. Technol.* **2017**, *239*, 37–48.
- (6) Makshina, E. V.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Degève, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Review of Old Chemistry and New Catalytic Advances in the On-Purpose Synthesis of Butadiene. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7917–7953.
- (7) Posada, J. A.; Patel, A. D.; Roes, A.; Blok, K.; Faaij, A. P. C.; Patel, M. K. Potential of Bioethanol as a Chemical Building Block for Biorefineries: Preliminary Sustainability Assessment of 12 Bioethanol-Based Products. *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 490–499.
- (8) Patel, A. D.; Meesters, K.; den Uil, H.; de Jong, E.; Blok, K.; Patel, M. K. Sustainability Assessment of Novel Chemical Processes at Early Stage: Application to Biobased Processes. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (9), 8430.
- (9) Talalay, A.; Magat, M. Technology of the S.K. Process. In *Synthetic Rubber from Alcohol: A Survey Based on the Russian Literature*; Interscience Publishers, Inc.: New York, 1945; pp 37–89.
- (10) Talalay, A.; Magat, M. The Lebedev Process. In *Synthetic Rubber from Alcohol: A Survey Based on the Russian Literature*; Interscience Publishers, Inc.: New York, 1945; pp 1–35.
- (11) Cabello González, G. M.; Murciano, R.; Villanueva Perales, A. L.; Martínez, A.; Vidal-Barrero, F.; Campoy, M. Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene over a Mixed Hf-Zn Catalyst: A Study of the Reaction Pathway and Catalyst Deactivation. *Appl. Catal., A* **2019**, *570*, 96–106.
- (12) Yan, T.; Yang, L.; Dai, W.; Wang, C.; Wu, G.; Guan, N.; Hunger, M.; Li, L. On the Deactivation Mechanism of Zeolite Catalyst in Ethanol to Butadiene Conversion. *J. Catal.* **2018**, *367*, 7–15.
- (13) Toussaint, W. J.; Dunn, J. T.; Jachson, D. R. Production of Butadiene from Alcohol. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39* (2), 120–125.
- (14) Ezinkwo, G. O.; Tretyakov, V. P.; Aliyu, A.; Ilolov, A. M. Fundamental Issues of Catalytic Conversion of Bio-Ethanol into Butadiene. *ChemBioEng Rev.* **2014**, *1* (5), 194–203.
- (15) De Baerdemaeker, T.; Feyen, M.; Müller, U.; Yilmaz, B.; Xiao, F. S.; Zhang, W.; Yokoi, T.; Bao, X.; Gies, H.; De Vos, D. E. Bimetallic Zn and Hf on Silica Catalysts for the Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3393–3397.
- (16) Da Ros, S.; Jones, M. D.; Mattia, D.; Pinto, J. C.; Schwaab, M.; Noronha, F. B.; Kondrat, S. A.; Clarke, T. C.; Taylor, S. H. Ethanol to 1,3-Butadiene Conversion by Using ZrZn-Containing MgO/SiO<sub>2</sub> Systems Prepared by Co-Precipitation and Effect of Catalyst Acidity Modification. *ChemCatChem* **2016**, *8* (14), 2376–2386.
- (17) Moncada, J.; Gursel, I. V.; Worrell, E.; Ramirez, A. Production of 1,3-Butadiene and  $\epsilon$ -Caprolactam from C6 Sugars: Techno-Economic Analysis. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2018**, *12*, 600–623.
- (18) Cespi, D.; Passarini, F.; Vassura, I.; Cavani, F. Butadiene from Biomass, a Life Cycle Perspective to Address Sustainability in the Chemical Industry. *Green Chem.* **2016**, *18* (6), 1625–1638.
- (19) Nexant Thinking T.M. *Bio-Butadiene PERP 2013S9, Process Evaluation/Research Planning Program*, 2013.
- (20) Feyen, M.; Spannhoff, K.; Müller, U.; Bao, X.; Zhang, W.; De Vos, D.; Gies, H.; Tatsumi, T.; Xiao, F.-S.; Toshiyuki, Y.; et al. Metal Impregnated Amorphous Silicates for the Selective Conversion of Ethanol to Butadiene. WO/2014/199349, 2014.
- (21) Nakatani, T.; Tanaka, Y. Method for Producing 1,3-Butadiene. WO/2013/125389, 2013.
- (22) Cabello González, G. M.; Concepción, P.; Villanueva Perales, A. L.; Martínez, A.; Campoy, M.; Vidal-Barrero, F. Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene over a Mixed Hf-Zn Catalyst: Effect of Reaction Conditions and Water Content in Ethanol. *Fuel Process. Technol.* **2019**, *193*, 263–273.
- (23) Kyriienko, P. I.; Larina, O. V.; Soloviev, S. O.; Orlyk, S. M.; Calers, C.; Dzwigaj, S. Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene by the Lebedev Method over MTaSiBEA Zeolites (M = Ag, Cu, Zn). *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (3), 2075–2083.
- (24) Yan, T.; Dai, W.; Wu, G.; Lang, S.; Hunger, N.; Li, L. Mechanistic Insights into One-Step Catalytic Conversion of Ethanol to Butadiene over Bifunctional Zn-Y/Beta Zeolite. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 2760–2773.
- (25) Dagle, V. L.; Flake, M. D.; Lemmon, T. L.; Lopez, J. S.; Kovarik, L.; Dagle, R. A. Effect of the SiO<sub>2</sub> Support on the Catalytic Performance of Ag/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts for the Single-Bed Production of Butadiene from Ethanol. *Appl. Catal., B* **2018**, *236*, 576–587.
- (26) Pomalaza, G.; Vofo, G.; Capron, M.; Dumeignil, F. Zn-Ta-TUD-1 as an Easily Prepared, Highly Efficient Catalyst for the Selective Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene. *Green Chem.* **2018**, *20* (14), 3203–3209.
- (27) Aspen Technology Inc. *Aspen Plus V8.8*. 2015.
- (28) NIST. ThermoData Engine (TDE) <https://trc.nist.gov/tde.html> (accessed Jan 8, 2018).
- (29) Aspen Technologies. Getting Started Activated Energy Analysis Aspen Plus. <https://support.aspentech.com> (accessed Jan 8, 2018).
- (30) Dimian, A. C. Chapter 7: Process Synthesis by Hierarchical Approach. In *Comput.-Aided Chem. Eng.*; Elsevier, 2003; Vol. 13, pp 229–298 DOI: 10.1016/S1570-7946(03)80031-7.
- (31) Barnicki, S. D.; Fair, J. R. Separation System Synthesis: A Knowledge-Based Approach. 1. Liquid Mixture Separations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29* (3), 421–432.
- (32) Barnicki, S. D.; Fair, J. R. Separation System Synthesis: A Knowledge-Based Approach. 2. Gas/Vapor Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31* (7), 1679–1694.
- (33) Dastillung, R.; Fischer, B.; Jacquin, M.; Huy-Ghe, R. Procédé de Production de Butadiène et d'hydrogène à Partir d'éthanol En Deux Étapes Réactionnelles à Faible Consommation En Eau et En Énergie. WO2016042096A1, 2016.
- (34) Iboukhoulef, H.; Amrane, A.; Kadi, H. Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by a Fenton-like System H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu(II)—Thermodynamic and Kinetic Modeling. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57* (4), 1874–1879.
- (35) Dechema. Detherm...on the web <https://i-systems.dechema.de/detherm/mixture.php>, (accessed Jan 8, 2018).
- (36) NIST. Chemistry WebBook NIST <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (accessed Jan 8, 2018).
- (37) Poling, B.; Thomson, G.; Friend, D.; Rowley, R.; Wilding, V. Section 2: Physical and Chemical Data. In *Perry's Chemical Engineers Handbook*; Green, D., Perry, R., Eds.; McGraw-Hill, 2008; pp 2–47.
- (38) Trinh, T. K. H.; De Hemptinne, J. C.; Lugo, R.; Ferrando, N.; Passarello, J. P. Hydrogen Solubility in Hydrocarbon and Oxygenated Organic Compounds. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61* (1), 19–34.

- (39) Wilding, W. V.; Wilson, L. C.; Wilson, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on Five Binary Mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *36*, 67–90.
- (40) BBI International. Ethanol Producer Magazine. List of U.S. Ethanol Plants. <http://www.ethanolproducer.com/plants/listplants/US/Operational/All/> (accessed Mar 1, 2020).
- (41) UNICA. União da Indústria de Cana-de-Açúcar do Brasil <http://unicadata.com.br/> (accessed Mar 1, 2020).
- (42) EurObserv'ER. Biofuels barometer 2019 <https://www.eurobserv-er.org/biofuels-barometer-2019/> (accessed Mar 1, 2020).
- (43) Biobased Industry Consortium. Mapping of Biorefineries in Europe <https://biconsortium.eu/news/mapping-european-biorefineries> (accessed Mar 1, 2020).
- (44) Peters, M.; Timmerhaus, K.; West, R. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*; McGraw-Hill: New York, 2003.
- (45) Aspen Technologies. Getting Started Aspen Process Economic Analyzer <https://www.aspentech.com/en/products/pages/aspentech-process-economic-analyzer> (accessed Jan 8, 2018).
- (46) Walas, S. M. Extraction and Leaching. In *Chemical Process Equipment: Selection and Design*; Brenner, H., Ed.; Butterworth-Heinemann: Newton, 1990; p 486.
- (47) Frank, T. C.; Dahuron, L.; Holden, B. S.; Prince, W. D.; Seibert, A. F.; Wilson, L. C. Liquid–Liquid Extraction and Other Liquid–Liquid Operations and Equipment. In *Perry's Chemical Engineers Handbook*; Green, D., Perry, R., Eds.; McGraw-Hill, 2008; pp 15–58 to 15–79.
- (48) Matches. Matches' Process Equipment Cost Estimates <http://matche.com/equipcost/Default.html> (accessed Aug 25, 2018).
- (49) Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D.; West, R. E. Equipment Costs <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html> (accessed Aug 25, 2018).
- (50) Markets Insider. Ethanol price commodity <https://markets.businessinsider.com/commodities/ethanol-price> (accessed Feb 9, 2019).
- (51) U.S. Grains Council. Ethanol Market and Pricing Data [https://grains.org/ethanol\\_report/ethanol-market-and-pricing-data-february-19-2019/](https://grains.org/ethanol_report/ethanol-market-and-pricing-data-february-19-2019/) (accessed Mar 15, 2019).
- (52) ISO. *Environmental Management-Life Cycle Assessment: Principles and Framework*; Geneva-Switzerland, 2006.
- (53) ISO. *Environmental Management-Life Cycle Assessment: Requirements and Guidelines*; Geneva-Switzerland, 2006.
- (54) Pré Consultants. SimaPro, PhD Version 8.5.2.0. Amersfoort-Netherlands, 2017.
- (55) Ecoinvent Centre. Ecoinvent V3 Database. Zurich-Switzerland, 2018.
- (56) SimaPro. Updated Impact Assessment Methodology ReCiPe2016 <https://simapro.com/2017/updated-impact-assessment-methodology-recipe-2016/> (accessed Mar 1, 2020).
- (57) Institute of Scrap Recycling Industries (ISRI). *Carbon Footprint of USA Rubber Tire Recycling 2007*; 2009.
- (58) Huijbregts, M. A. J.; Hellweg, S.; Frischknecht, R.; Hendriks, H. W. M.; Hungerbühler, K.; Hendriks, A. J. Cumulative Energy Demand as Predictor for the Environmental Burden of Commodity Production. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (6), 2189–2196.
- (59) EIA. Fuel Ethanol Production [https://www.eia.gov/beta/international/data/browser/#/?pa=000001&c=rurvfvvtvnyvIurvfvfvvvfvvvou20evvvvvvvvvvuvu&ct=0&tl\\_id=79-A&vs=INTL.80-1-AFG-TBPD.A&cy=2015&vo=0&v=B&end=2016](https://www.eia.gov/beta/international/data/browser/#/?pa=000001&c=rurvfvvtvnyvIurvfvfvvvfvvvou20evvvvvvvvvvuvu&ct=0&tl_id=79-A&vs=INTL.80-1-AFG-TBPD.A&cy=2015&vo=0&v=B&end=2016) (accessed Dec 10, 2018).
- (60) ePure European Renewable Ethanol. European renewable ethanol - key figures 2018 EU renewable ethanol market at a glance - 2018 <https://epure.org/media/1920/190828-def-data-statistics-2018-infographic.pdf> (accessed Sep 30, 2019).
- (61) Muñoz, I.; Flury, K.; Jungbluth, N.; Rigarlsford, G.; Milà, L.; King, H. Life Cycle Assessment of Bio-Based Ethanol Produced from Different Agricultural Feedstocks. *Int. J. Life Cycle Assess.* **2014**, *19*, 109.
- (62) Gobin, A.; Kersebaum, K. C.; Eitzinger, J.; Trnka, M.; Hlavinka, P.; Takáč, J.; Kroes, J.; Ventrella, D.; Dalla Marta, A.; Deelstra, J.; et al. Variability in the Water Footprint of Arable Crop Production across European Regions. *Water (Basel, Switz.)* **2017**, *9* (2), 93.
- (63) Tuninetti, M.; Tamea, S.; D'Odorico, P.; Laio, F.; Ridolfi, L. Global Sensitivity of High-Resolution Estimates of Crop Water Footprint. *Water Resour. Res.* **2015**, *51* (10), 8257–8272.
- (64) Liu, X.; Hoekman, S. K.; Broch, A. Potential Water Requirements of Increased Ethanol Fuel in the USA. *Energy Sustain. Soc.* **2017**, *7* (1) DOI: 10.1186/s13705-017-0121-4.
- (65) Mekonnen, M. M.; Romanelli, T. L.; Ray, C.; Hoekstra, A. Y.; Liska, A. J.; Neale, C. M. U. Water, Energy, and Carbon Footprints of Bioethanol from the U.S. and Brazil. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (24), 14508–14518.

# REFERENCIAS

---

- [1] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordonsky, and E. Taarning, "Design of a metal-promoted oxide catalyst for the selective synthesis of butadiene from ethanol," *ChemSusChem*, pp. 2527–2536, 2014.
- [2] S. Shylesh, A. A. Gokhale, C. D. Scown, D. Kim, C. R. Ho, and A. T. Bell, "From Sugars to Wheels: The Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene over Metal-Promoted Magnesia-Silicate Catalysts," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 12, pp. 1462–1472, 2016.
- [3] Mordor Intelligence, "Global Butadiene Market. Growth, Trends and Forecast 2020-2025," *Industry Reports*, 2019. [Online]. Available: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/butadiene-market>. [Accessed: 02-Feb-2020].
- [4] Statista, "Production capacity of butadiene worldwide in 2018 and 2023," *Chemical & Resources*, 2019. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/1067436/global-butadiene-production-capacity/>. [Accessed: 02-Feb-2020].
- [5] Industry Research, "Butadiene Market - Growth, Trends, and Forecast (2019 - 2024)," *Chemicals & Advanced Materials*, 2019. [Online]. Available: <https://www.industryresearch.co/butadiene-market-14245370>. [Accessed: 02-Feb-2020].
- [6] Research and Markets, "Global Butadiene Market Outlook to 2024 - Rapidly Increasing Automotive Production Creating a Demand for Butadiene Rubber," *Research and Markets Reports*, 2019. [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/03/29/1788422/0/en/Global-Butadiene-Market-Outlook-to-2024-Rapidly-Increasing-Automotive-Production-Creating-a-Demand-for-Butadiene-Rubber.html>. [Accessed: 02-Feb-2020].
- [7] IHS Markit, "Butadiene," *Chemical Economics Handbook*, 2019. [Online]. Available: <https://ihsmarkit.com/products/butadiene-chemical-economics-handbook.html>. [Accessed: 02-Feb-2020].
- [8] H. Yan, "Asia SBR uptrend backed by tight supply, surging BD costs," *ICIS News*, 2018. [Online]. Available: <https://www.icis.com/resources/news/2018/06/01/10226939/asia-sbr-uptrend-backed-by-tight-supply-surging-bd-costs/>. [Accessed: 04-Jun-2018].
- [9] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 9, pp. 1595–1614, 2013.
- [10] M. Jones, "Catalytic transformation of ethanol into 1,3-butadiene.," *Chem. Cent. J.*, vol. 8, no. 1, p. 53, 2014.
- [11] Markets Insider, "Ethanol price commodity," *Commodities*, 2018. [Online]. Available: <https://markets.businessinsider.com/commodities/ethanol-price>. [Accessed: 09-Feb-2019].
- [12] U.S. Grains Council, "Ethanol Market and Pricing Data," *Ethanol, Fuels and*

- Co-Product Pricing*, 2019. [Online]. Available: [https://grains.org/ethanol\\_report/ethanol-market-and-pricing-data-february-19-2019/](https://grains.org/ethanol_report/ethanol-market-and-pricing-data-february-19-2019/). [Accessed: 15-Mar-2019].
- [13] World Bank, "Crude Oil (Petroleum)-Monthly Price," *Top Commodity Suppliers*, 2020. [Online]. Available: <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=crude-oil&months=180>. [Accessed: 30-Jan-2020].
- [14] S. Farzad, M. A. Mandegari, and J. F. Görgens, "Integrated techno-economic and environmental analysis of butadiene production from biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 239, pp. 37–48, 2017.
- [15] E. V Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreève, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 7917–7953, 2014.
- [16] W. C. White, "Butadiene production process overview," *Chem. Biol. Interact.*, vol. 166, no. 1–3, pp. 10–14, 2007.
- [17] T. Ren, M. Patel, and K. Blok, "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes," *Energy*, vol. 31, no. 4, pp. 425–451, 2006.
- [18] H. A. M. Duisters, "Thermal Cracking of Butadiene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 171–173, 1994.
- [19] X. Yang, X. Yin, and P. Ouyang, "Simulation of 1,3-Butadiene Production Process by Dimethylformamide Extractive Distillation," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 1, pp. 27–35, 2009.
- [20] Z. Lei, R. Zhou, and Z. Duan, "Separating 1-Butene and 1, 3-Butadiene with DMF and DMF with Salt by Extractive Distillation," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 35, no. 2, pp. 211–216, 2002.
- [21] Z. Lei, R. Zhou, and Z. Duan, "Process improvement on separating C4 by extractive distillation," *Chem. Eng. J.*, vol. 85, no. 2–3, pp. 379–386, 2002.
- [22] Z. Lei and B. Chen, "Process design for separating C4 mixtures by extractive distillation," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, pp. 297–301, 2003.
- [23] D. Cespi, F. Passarini, I. Vassura, and F. Cavani, "Butadiene from biomass, a life cycle perspective to address sustainability in the chemical industry," *Green Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 1625–1638, 2016.
- [24] A. Talalay and M. Magat, "The Lebedev Process," in *Synthetic rubber from alcohol: A survey based on the russian literature*, New York: Interscience Publishers, Inc., 1945, pp. 1–89.
- [25] W. J. Toussaint, J. T. Dunn, and D. R. Jackson, "Production of Butadiene from Alcohol," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 2, pp. 120–125, 1947.
- [26] C. Angelici, M. E. Z. Velthoen, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Effect of Preparation Method and CuO Promotion in the Conversion of Ethanol into 1,3-Butadiene over SiO<sub>2</sub>–MgO Catalysts," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 9, pp. 2505–2515, 2014.
- [27] X. Huang, Y. Men, J. Wang, W. An, and Y. Wang, "Highly active and selective binary MgO–SiO<sub>2</sub> catalysts for the production of 1,3-butadiene from ethanol," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 168–180, 2017.
- [28] M. D. Jones, C. G. Keir, C. Di Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams, and

- D. C. Apperley, "Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 267–272, 2011.
- [29] T. De Baerdemaeker *et al.*, "Bimetallic Zn and Hf on silica catalysts for the conversion of ethanol to 1,3-butadiene," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 6, pp. 3393–3397, 2015.
- [30] V. V. Ordonskiy, V. L. Sushkevich, and I. I. Ivanova, "One-step method for butadiene production," WO/2012/015340, 2012.
- [31] G. O. Ezinkwo, V. F. Tretjakov, R. M. Talyshinky, A. M. Ilolov, and T. A. Mutombo, "Creation of a continuous process for bio-ethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator," *CATCOM*, vol. 43, pp. 207–212, 2014.
- [32] P. I. Kyriienko, O. V. Larina, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk, C. Calers, and S. Dzwigaj, "Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene by the Lebedev Method over MTaSiBEA Zeolites (M = Ag, Cu, Zn)," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2075–2083, 2017.
- [33] R. Dastillung, B. Fischer, M. Jacquin, and R. Huy-Ghe, "Procédé de production de butadiène et d'hydrogène à partir d'éthanol en deux étapes réactionnelles à faible consommation en eau et en énergie.," WO2016042096A1, 2016.
- [34] A. Talalay and M. Magat, "Technology of the S.K. Process," in *Synthetic rubber from alcohol: A survey based on the russian literature*, New York: Interscience Publishers, Inc., 1945, pp. 37–89.
- [35] G. O. Ezinkwo, V. P. Tretyakov, A. Aliyu, and A. M. Ilolov, "Fundamental Issues of Catalytic Conversion of Bio-Ethanol into Butadiene," *ChemBioEng Rev.*, vol. 1, no. 5, pp. 194–203, 2014.
- [36] S. Da Ros *et al.*, "Ethanol to 1,3-Butadiene Conversion by using ZrZn-Containing MgO/SiO<sub>2</sub> Systems Prepared by Co-precipitation and Effect of Catalyst Acidity Modification," *ChemCatChem*, vol. 8, no. 14, pp. 2376–2386, 2016.
- [37] G. M. Cabello González, R. Murciano, A. L. Villanueva Perales, A. Martínez, F. Vidal-Barrero, and M. Campoy, "Ethanol conversion into 1,3-butadiene over a mixed Hf-Zn catalyst: A study of the reaction pathway and catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 570, no. November 2018, pp. 96–106, 2019.
- [38] G. M. Cabello González, P. Concepción, A. L. Villanueva Perales, A. Martínez, M. Campoy, and F. Vidal-Barrero, "Ethanol conversion into 1,3-butadiene over a mixed Hf-Zn catalyst: Effect of reaction conditions and water content in ethanol," *Fuel Process. Technol.*, vol. 193, no. December 2018, pp. 263–273, 2019.
- [39] H. J. Chae *et al.*, "Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported ordered mesoporous silica catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 596–604, 2014.
- [40] C. Angelici, M. E. Z. Velthoen, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Influence of acid-base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO<sub>2</sub>-MgO materials," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 2869–2879, 2015.
- [41] J. V. Ochoa *et al.*, "An analysis of the chemical, physical and reactivity

- features of MgO-SiO<sub>2</sub> catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 1653–1663, 2016.
- [42] S. H. Chung *et al.*, “Role of magnesium silicates in wet-kneaded silica-magnesia catalysts for the Lebedev ethanol-to-butadiene process,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 6, pp. 4034–4045, 2016.
- [43] B. Corson, H. Jones, C. Welling, J. Hinckley, and E. Stahly, “Butadiene from Ethyl Alcohol. Catalysis in the One-and Two-Stop Processes.,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 42, no. 2, pp. 359–373, 1950.
- [44] Y. Kitayama, M. Satoh, and T. Kodama, “Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into buta-1,3-diene,” *Catal. Letters*, vol. 36, no. 1–2, pp. 95–97, 1996.
- [45] M. Lewandowski *et al.*, “Investigations into the conversion of ethanol to 1,3-butadiene using MgO:SiO<sub>2</sub> supported catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 49, pp. 25–28, 2014.
- [46] O. V. Larina, P. I. Kyriienko, and S. O. Soloviev, “Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene on ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of ZnO Content and MgO:SiO<sub>2</sub> Ratio,” *Catal. Letters*, vol. 145, no. 5, pp. 1162–1168, 2015.
- [47] O. V. Larina, P. I. Kyriienko, V. V. Trachevskii, N. V. Vlasenko, and S. O. Soloviev, “Effect of Mechanochemical Treatment on Acidic and Catalytic Properties of MgO-SiO<sub>2</sub> Composition in the Conversion of Ethanol To 1,3-Butadiene,” *Theor. Exp. Chem.*, vol. 51, no. 6, pp. 387–393, 2016.
- [48] V. L. Dagle, M. D. Flake, T. L. Lemmon, J. S. Lopez, L. Kovarik, and R. A. Dagle, “Effect of the SiO<sub>2</sub> support on the catalytic performance of Ag/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for the single-bed production of butadiene from ethanol,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 236, no. August 2017, pp. 576–587, 2018.
- [49] R. A. L. Baylon, J. Sun, and Y. Wang, “Conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Na doped Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mixed metal oxides,” *Catal. Today*, vol. 259, no. Part 2, pp. 446–452, 2016.
- [50] Y. Hayashi *et al.*, “Experimental and computational studies of the roles of MgO and Zn in talc for the selective formation of 1,3-butadiene in the conversion of ethanol,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 36, pp. 25191–25209, 2016.
- [51] J. Burla, R. Fehnel, P. Louie, and P. Terpeluk, “Two-Step Production of 1,3-Butadiene From Ethanol,” Philadelphia-USA, 2012.
- [52] T. W. Kim *et al.*, “Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported spherical silica catalysts for circulating fluidized bed,” *Chem. Eng. J.*, vol. 278, pp. 217–223, 2015.
- [53] A. Klein, K. Keisers, and R. Palkovits, “Formation of 1,3-butadiene from ethanol in a two-step process using modified zeolite-β catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 514, pp. 192–202, 2016.
- [54] Y. Xu, Z. Liu, Z. Han, and M. Zhang, “Ethanol/acetaldehyde conversion into butadiene over sol-gel ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts doped with ZnO,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 12, pp. 7140–7149, 2017.
- [55] J. Moncada, I. Vural Gursel, E. Worrell, and A. Ramírez, “Production of 1,3-butadiene and ε-caprolactam from C<sub>6</sub> sugars: Techno-economic analysis,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 3, pp. 246–256, 2018.

- [56] A. Peloso, M. Moresi, B. Mustachi, and B. Soraco, "Kinetics of the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on unsupported catalysts," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 57, no. March, pp. 159–164, 1979.
- [57] C. Liu, L. Wu, H. Sun, Y. Chen, and Z. Geng, "Simulation and Exergy Analysis of Recovering Acetaldehyde and Ethanol in 1,3-Butadiene Production," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 297–307, 2019.
- [58] Institute of Scrap Recycling Industries (ISRI), "Carbon Footprint of USA Rubber Tire Recycling 2007," 2009.
- [59] NexantThinkingTM, "Bio-Butadiene PERP 2013S9, Process Evaluation/Research Planning program.," 2013.
- [60] M. Feyen *et al.*, "Metal impregnated amorphous silicates for the selective conversion of ethanol to butadiene," WO/2014/199349, 2014.
- [61] T. Nakatani and Y. Tanaka, "Method for producing 1,3-butadiene," WO/2013/125389, 2013.
- [62] P. I. Kyriienko, O. V. Larina, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk, and S. Dzwigaj, "High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde mixture," *Catal. Commun.*, vol. 77, pp. 123–126, 2016.
- [63] C. E. Cabrera Camacho, B. Alonso-Fariñas, A. L. Villanueva Perales, F. Vidal Barrero, and P. Ollero, "Techno-economic and life-cycle assessment of one-step production of 1,3-butadiene from bioethanol using reaction data under industrial operating conditions," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 27, pp. 10201–10211, 2020.
- [64] A. C. Dimian, "Chapter 7: Process synthesis by hierarchical approach," in *Computer-Aided Chemical Engineering*, 1st ed., vol. 13, Elsevier, 2003, pp. 229–298.
- [65] S. D. Barnicki and J. R. Fair, "Separation System Synthesis: A Knowledge-Based Approach .1. Liquid Mixture Separations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, no. 3, pp. 421–432, 1990.
- [66] S. D. Barnicki and J. R. Fair, "Separation System Synthesis: A Knowledge-Based Approach. 2. Gas/Vapor Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, no. 7, pp. 1679–1694, 1992.
- [67] G. Dragone, A. A. J. Kerssemakers, J. L. S. P. Driessen, C. K. Yamakawa, L. P. Brumano, and S. I. Mussatto, "Innovation and strategic orientations for the development of advanced biorefineries," *Bioresour. Technol.*, no. January, p. 122847, 2020.
- [68] Aspen Technology Inc, "Aspen Plus V8.8." Bedford, 2015.
- [69] Aspen Technologies, "Getting Started Activated Energy Analysis Aspen Plus," *Aspen Energy*, 2018. [Online]. Available: [https://aspentechsupport.blob.core.windows.net/cbt/135820 Getting Started Activated Energy Analysis Aspen Plus/presentation\\_html5.html](https://aspentechsupport.blob.core.windows.net/cbt/135820 Getting Started Activated Energy Analysis Aspen Plus/presentation_html5.html). [Accessed: 08-Jan-2018].
- [70] N. D. K. Asante and X. X. Zhu, "An Automated and Interactive Approach for Heat Exchanger Network Retrofit," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 75, no. 3, pp. 349–360, 1997.
- [71] E. C. Carlson, "Don't Gamble With Physical Properties," *Chem. Eng. Prog.*, pp. 35–46, 1996.

- [72] D. Hill and F. C. Justice, "Understand thermodynamics to improve process simulations," *Chem. Eng. Prog.*, vol. 107, no. 12, pp. 20–25, 2011.
- [73] NIST, "ThermoData Engine (TDE)," *Applied Chemicals and Materials Division*. [Online]. Available: <https://trc.nist.gov/tde.html>. [Accessed: 08-Jan-2018].
- [74] Dechema, "Detherm...on the web," 2016. [Online]. Available: <https://i-systems.dechema.de/detherm/mixture.php>.
- [75] W. V Wilding, L. C. Wilson, and G. M. Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium measurements on five binary mixtures.," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 36, pp. 67–90, 1987.
- [76] T. K. H. Trinh, J. C. De Hemptinne, R. Lugo, N. Ferrando, and J. P. Passarello, "Hydrogen Solubility in Hydrocarbon and Oxygenated Organic Compounds," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 1, pp. 19–34, 2016.
- [77] NIST, "Chemistry WebBook NIST," 2016. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [78] B. Poling, G. Thomson, D. Friend, R. Rowley, and V. Wilding, "Section 2: Physical and Chemical Data," in *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 8th ed., D. Green and R. Perry, Eds. McGraw-Hill, 2008, pp. 2–47.
- [79] M. F. Figueirêdo, K. D. Brito, W. B. Ramos, L. G. S. Vasconcelos, and R. P. Brito, "Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Processes," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 14, pp. 2237–2247, 2015.
- [80] A. C. Dimian, C. S. Bildea, and A. A. Kiss, "Chapter 3 - Steady-State Flowsheeting," in *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*, vol. 35, A. C. Dimian, C. S. Bildea, and A. A. B. T.-C. A. C. E. Kiss, Eds. Elsevier, 2014, pp. 73–125.
- [81] G. D. Ulrich and P. T. Vasudevan, "How to Estimate Utility Costs for a number of utilities," *Chem. Eng.*, vol. 4, no. April, pp. 66–69, 2006.
- [82] I. C. Kemp, "Data extraction and energy targeting," in *Pinch Analysis and Process Integration*, 2nd ed., Elsevier, 2007, pp. 69–94.
- [83] I. C. Kemp, "Key concepts of pinch analysis," in *Pinch Analysis and Process Integration*, 2nd ed., 2007, pp. 15–39.
- [84] I. C. Kemp, "Heat exchanger network design," in *Pinch Analysis and Process Integration*, 2nd ed., Elsevier, 2007, pp. 99–160.
- [85] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [86] Aspen Technologies, "Getting Started Aspen Process Economic Analyzer," *Aspen Process Economic Analyzer*, 2018. [Online]. Available: <https://www.aspentech.com/en/products/pages/aspen-process-economic-analyzer>. [Accessed: 08-Jan-2018].
- [87] W. D. Seider, J. D. Seader, and D. R. Lewin, "Cost Accounting and Capital Cost Estimation," in *Product and Process Design Principles*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2003, pp. 472–562.
- [88] J. R. Couper, D. W. Hertz, and F. Smith, "Section 9: Process Economics," in *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 8th ed., D. Green and R. Perry, Eds. McGraw-Hill, 2008, pp. 9.4-9.53.
- [89] Matches, "Matches' Process Equipment Cost Estimates," 2014. [Online]. Available: <http://matche.com/equipcost/Default.html>. [Accessed: 25-Aug-

- 2018].
- [90] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, and R. E. West, "Equipment Costs," *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th edition. [Online]. Available: <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>. [Accessed: 25-Aug-2018].
- [91] T. C. Frank, L. Dahuron, B. S. Holden, W. D. Prince, A. F. Seibert, and L. C. Wilson, "Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment," in *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 8th ed., D. Green and R. Perry, Eds. McGraw-Hill, 2008, pp. 15–58 to 15–79.
- [92] S. M. Walas, "Extraction and Leaching," in *Chemical Process Equipment: Selection and Design*, 1st ed., H. Brenner, Ed. Newton: Butterworth-Heinemann, 1990, p. 486.
- [93] U. Mueller, R. Weiss, K. Diehl, G. Sandrock, and L. Sauvage, "Removal of acetaldehyde from hydrocarbons," US 5336836, 1994.
- [94] S. Hosseinpour, S. Fatemi, Y. Mortazavi, M. Gholamhoseini, and M. T. Ravanchi, "Performance of Cax Zeolite for separation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and CH<sub>4</sub> by adsorption process; capacity, selectivity, and dynamic adsorption measurements," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 349–355, 2011.
- [95] K. Al-Zaid, F. Owaysi, S. Akashah, and Y. A. Eltekov, "Absorption of Aromatic Compounds From Solutions by Zeolite 13X," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 49, pp. 945–952, Jan. 1989.
- [96] "Alibaba web page." [Online]. Available: <https://spanish.alibaba.com/>. [Accessed: 01-Jun-2018].
- [97] DieseloGasolina.com, "Precio de los carburantes en la Unión Europea," 2018. [Online]. Available: <https://www.dieselogasolina.com/precio-de-los-carburantes-con-y-sin-impuestos-en-europa.html>. [Accessed: 20-Jul-2018].
- [98] ENDESA, "Gas Empresas," 2018. [Online]. Available: <https://www.endesaclientes.com/empresas/tarifa-gas-empresas.html>. [Accessed: 20-Jul-2018].
- [99] J. Waldheim, "Interactive: US May propylene contracts settle up 5 cents/lb on higher spot, upstream," *ICIS News*, 2018. [Online]. Available: <https://www.icis.com/resources/news/2018/05/30/10226350/interactive-us-may-propylene-contracts-settle-up-5-cents-lb-on-higher-spot-upstream/>. [Accessed: 20-Jul-2018].
- [100] Platts, "Americas petrochemical outlook H1 2018," *Platts Price Index*, 2018. [Online]. Available: [www.platts.com/commodity/petrochemicals](http://www.platts.com/commodity/petrochemicals). [Accessed: 20-Jul-2018].
- [101] ISO, "Environmental Management-Life Cycle Assessment: Requirements and Guidelines.," Geneva-Switzerland, 2006.
- [102] ISO, "Environmental Management-Life Cycle Assessment: Principles and Framework.," Geneva-Switzerland, 2006.
- [103] Pré Consultants, "SimaPro, PhD version 8.5.2.0." Amersfoort-Netherlands, 2017.
- [104] Ecoinvent Centre, "Ecoinvent V3 Database." Zurich-Switzerland, 2018.
- [105] H. Iboukhoulef, A. Amrane, and H. Kadi, "Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by a Fenton-like system H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu(II)—thermodynamic and kinetic modeling," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 4,

- pp. 1874–1879, 2016.
- [106] R. Smith, “Cooling and Refrigeration Systems,” in *Chemical Process Design and Integration*, Chichester-UK: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 513–549.
- [107] EIA, “Fuel Ethanol Production,” *US Energy Information Administration*, 2016. [Online]. Available: [https://www.eia.gov/beta/international/data/browser/#/?pa=000001&c=ruvvvvvfvvtvnvv1urvvvvfvvvvvfvvvvou20evvvvvvvvnnvvuvo&ct=0&tl\\_id=79-A&vs=INTL.80-1-AFG-TBPD.A&cy=2015&vo=0&v=B&end=2016](https://www.eia.gov/beta/international/data/browser/#/?pa=000001&c=ruvvvvvfvvtvnvv1urvvvvfvvvvvfvvvvou20evvvvvvvvnnvvuvo&ct=0&tl_id=79-A&vs=INTL.80-1-AFG-TBPD.A&cy=2015&vo=0&v=B&end=2016). [Accessed: 10-Dec-2018].
- [108] ePure European Renewable Ethanol, “European renewable ethanol – key figures 2018 EU renewable ethanol market at a glance – 2018,” *Key Figures 2018*, 2018. [Online]. Available: <https://epure.org/media/1920/190828-def-data-statistics-2018-infographic.pdf>. [Accessed: 30-Sep-2019].
- [109] I. Muñoz, K. Flury, N. Jungbluth, G. Rigarlsford, L. Milà, and H. King, “Life cycle assessment of bio-based ethanol produced from different agricultural feedstocks,” *Int J Life Cycle Assess*, pp. 1–11, 2013.
- [110] S. S. Choi and J. C. Kim, “Lifetime prediction and thermal aging behaviors of SBR and NBR composites using crosslink density changes,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 1166–1170, 2012.
- [111] N. Jungbluth *et al.*, “Life Cycle Inventories of Bioenergy.ecoinvent Report No. 17.,” Dübendorf-Switzerland, 2007.
- [112] M. Wang, J. Han, J. B. Dunn, H. Cai, and A. Elgowainy, “Well-to-wheels energy use and greenhouse gas emissions of ethanol from corn, sugarcane and cellulosic biomass for US use,” *Environ. Res. Lett.*, vol. 7, pp. 1–13, 2012.
- [113] W. A. Sweeney and P. F. Bryan, “BTX Processing,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [114] M. Catte and C. Achard, “Prediction of gas solubilities in pure and mixed solvents using a group contribution method,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 9, pp. 2193–2198, 1993.
- [115] R. A. Pierotti, “The Solubility of Gases in Liquids,” *Phys. Chem. Liq.*, vol. 67, pp. 1840–1845, 1963.
- [116] T. Katayama and T. Nitta, “Solubilities of hydrogen and nitrogen in alcohols and n-hexane,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 21, no. 2, pp. 194–196, 1976.
- [117] D. Zhu *et al.*, “Geometric structures of associating component optimized toward correlation and prediction of isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanal, ethanol, and ethanoic acid,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 1, pp. 7–17, 2013.
- [118] K. F. Coles and F. Popper, “Vapor-Liquid Equilibria: Ethylene Oxide-Acetaldehyde and Ethylene Oxide-Water Systems,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 42, no. 7, pp. 1434–1438, 1950.
- [119] J. Suska, “Phase equilibria in binary systems containing acetaldehyde,” *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 44, no. 6, pp. 1852–1856, 1979.
- [120] H.-S. Lai, Y.-F. Lin, and C.-H. Tu, “Isobaric (vapor+liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol+water+1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P=101.3kPa,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 68, pp. 13–19, 2014.

- [121] A. C. Council, "Butadiene. Product Stewardship Guidance Manual," 2010.
- [122] C. D. Reed and J. J. Mcketta, "Solubility of 1,3-Butadiene in Water," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 4, no. 4, pp. 294–295, 1959.
- [123] V. N. Churkin, V. A. Gorshkov, S. Y. Pavlov, and E. N. K. Levicheva L. L., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Set 4067: Liquid-vapor equilibria in C(4) hydrocarbons + methanol systems.," *Zh. Fiz. Khim.*, 1978. [Online]. Available: [http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE Methanol%3B1,3-Butadiene.php](http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20Methanol%3B1,3-Butadiene.php).



# APÉNDICE 1. CORRECCIÓN POR AGUA EN EL CATALIZADOR HF-ZN PARA EL MODELO DEL REACTOR DE UN PASO

---

Los experimentos reportados por De Baerdemaeker *et al.* [29] se realizaron con etanol anhidro a 360 °C y una velocidad espacial (WHSV) de 0.64 g de etanol\*gcat<sup>-1</sup>\*h<sup>-1</sup>. La conversión de etanol y la selectividad de carbono del producto se corrigieron para tener en cuenta el contenido de agua en la corriente de alimentación del etanol al reactor (7,5% en peso). Por este motivo, se estimó el cambio relativo en la conversión de etanol y el rendimiento del producto cuando el contenido de agua en la alimentación de etanol aumentó de 0 a 7.5% en peso a 360 °C y WHSV = 0.64 g de etanol\*gcat<sup>-1</sup>\*h<sup>-1</sup> usando datos experimentales de nuestro catalizador [37], [38]. Los cambios relativos calculados se aplicaron a los datos de el catalizador reportado por De Baerdemeaker *et al.* [29].

Los experimentos realizados por nuestros laboratorios a 360 °C con etanol anhidro e hidratado, variaron la WHSV entre 1.12 h<sup>-1</sup> a 8 h<sup>-1</sup>. Por lo tanto, se tuvo que extrapolar el rendimiento experimental del catalizador a WSHV = 0.64 h<sup>-1</sup>. Para la conversión de etanol se obtuvieron las siguientes correlaciones a 360 °C, para etanol anhidro (X<sub>ETOH0%</sub>) y etanol hidratado (X<sub>ETOH7.5%</sub>), en función de WHSV:

$$X_{ETOH0\%} = 1.00477 - 0.136693(WHSV) + 0.0162544(WHSV)^2 - 0.0007568(WHSV)^3$$
$$X_{ETOH7.5\%} = 0.9339845 - 0.1587462(WHSV) + 0.0201062(WHSV)^2 - 0.0010035(WHSV)^3$$

A WSHV = 0.64 h<sup>-1</sup>, el cambio relativo en la conversión de etanol ( $\Delta X_{ETOH/H_2O}$ ) por la presencia de agua se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta X_{ETOH/H_2O} = \frac{(X_{ETOH7.5\%} - X_{ETOH0\%})}{X_{ETOH0\%}}$$

Como resultado, la conversión fraccional original de etanol reportada por De Baerdemaeker *et al.* [29] (0.988) a 360 °C y WSHV = 0.64 h<sup>-1</sup> se corrigió mediante la ecuación:

$$X_{ETOH/H2O} = 0.988(1 + \Delta X_{ETOH/H2O}) = 0.90$$

Para cada producto, las correlaciones para el rendimiento de carbono se obtuvieron a 360 °C, para etanol anhidro ( $Y_{ETOH0\%,i}$ ) e hidratado ( $Y_{ETOH7.5\%,i}$ ) en función de WSHV:

$$\begin{aligned} Y_{ETOH0\%,i} &= a_{0,i} + a_{1,i}(WHSV) + a_{2,i}(WHSV)^2 + a_{3,i}(WHSV)^3 \\ Y_{ETOH7.5\%,i} &= a_{0,i} + a_{1,i}(WHSV) + a_{2,i}(WHSV)^2 + a_{3,i}(WHSV)^3 \end{aligned}$$

Los cambios relativos en el rendimiento por el efecto del agua se calcularon como:

$$\Delta Y_i = \frac{(Y_{ETOH7.5\%,i} - Y_{ETOH0\%,i})}{Y_{ETOH0\%,i}}$$

Como resultado, los valores originales de rendimiento reportados por De Baerdemaeker *et al.* [29] se modificaron mediante la siguiente ecuación:

$$Y_i = Y_{i,original}(1 + \Delta Y_i)$$

La selectividad corregida para cada componente se calculó como:

$$S_{i,H2O/ETOH} = \frac{Y_i}{X_{ETOH/H2O}}$$

Los valores originales y corregidos para la selectividad de los productos se muestran en la Tabla A1.1.

**Tabla A1.1** Selectividades originales a producto reportadas por De Baerdemaeker *et al.* [29] a 360 °C, WHSV = 0.64 h<sup>-1</sup> para etanol anhidro y corregida para etanol hidratado (7.5% p/p de agua).

| <b>Componente</b> | <b>Selectividad a carbono original<br/>(S<sub>i,ETOH</sub>)</b> | <b>Selectividad a carbono corregida<br/>(S<sub>i,H2O/ETOH</sub>)</b> |
|-------------------|---|--|
| Etileno           | 0.1000  | 0.1458   |
| Propileno         | 0.0360  | 0.0335   |
| 1-buteno          | 0.0250  | 0.0206   |
| 1,3-butadieno     | 0.7000  | 0.6800   |
| Trans-2-buteno    | 0.0250  | 0.0206   |
| Acetaldehído      | 0.0240  | 0.0467   |
| Dietiléter        | 0.0140  | 0.0263   |
| Acetona           | 0.0074  | 0.0048   |
| Butanal           | 0.0680  | 0.0209   |
| Butanol           | 0.0006  | 0.0007   |
| Pesados           | 0.0000  | 0.0000   |
| <b>Total</b>      | <b>1.0000</b>   | <b>1.0000</b>  |

En la Tabla A1.2 se pueden ver las pendientes ( $m_i$ ) que describen el cambio de selectividad absoluto por efecto del dietiléter (DEE) en un rango de 0-2.5% en peso de DEE en el alimento de etanol al reactor, para el cálculo del efecto de coalimentar este componente. La ecuación para el DEE es:

$$\Delta S_{i/DEE} = m_i * x_{DEE}$$

En la Tabla A1.3 se pueden ver las pendientes ( $m_i$ ) que describen el cambio de selectividad absoluto por efecto del acetaldehído (ACTD) en un rango de 0-10% en peso de ACTD en el alimento de etanol al reactor, para el cálculo del efecto de coalimentar este componente. La ecuación para el ACTD es:

$$\Delta S_{i/ACTD} = m_i * x_{ACTD}$$

**Tabla A.1.2.** Cambios absolutos experimentales en la selectividad por efecto del contenido de DEE en el alimento (fracción másica) y pendientes del cambio ( $m_i$ ).

| <b>Componente</b> | <b>0 p/p</b> | <b>0.025 p/p</b> | <b><math>m_i</math></b> |
|-------------------|--------------|------------------|-------------------------|
| Etileno           | 0            | 0.02880          | 1.15200                 |
| Propileno         | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| 1-buteno          | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| 1,3-butadieno     | 0            | 0.00910          | 0.36400                 |
| Trans-2-buteno    | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| Acetaldehído      | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| Dietiléter        | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| Acetona           | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| Butanal           | 0            | -0.03790         | -1.51600                |
| Butanol           | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| Pesados           | 0            | 0.00000          | 0.00000                 |
| Total             |              | 0.00000          |                         |

**Tabla A.1.3.** Cambios absolutos experimentales en la selectividad por efecto del contenido de DEE en el alimento (fracción másica) y pendientes del cambio ( $m_i$ ).

| <b>Componente</b> | <b>0 p/p</b> | <b>0.1 p/p</b> | <b><math>m_i</math></b> |
|-------------------|--------------|----------------|-------------------------|
| Etileno           | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| Propileno         | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| 1-buteno          | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| 1,3-butadieno     | 0            | 0.11045        | 1.10450                 |
| Trans-2-buteno    | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| Acetaldehído      | 0            | -0.06625       | -0.44200                |
| Dietiléter        | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| Acetona           | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| Butanal           | 0            | -0.06625       | -0.66250                |
| Butanol           | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| Pesados           | 0            | 0.00000        | 0.00000                 |
| Total             |              | 0.00000        |                         |

La Tabla A.1.4 presenta los cambios relativos en la conversión de etanol en un rango de 0-10% p/p de acetaldehído en el alimento de etanol al reactor:

**Tabla A.1.4.** Cambios relativos de la conversión de etanol por efecto del ACTD en el etanol de alimento en un rango de 0-10% p/p.

| <b>Fracción másica de acetaldehído</b> | <b>Conversión fraccional de etanol</b> | <b>Cambio relativo en la conversión de etanol</b> |
|--|--|---|
| 0.0000                                 | 0.8706                                 | 0.0000  |
| 0.0250                                 | 0.8275                                 | -0.0520   |
| 0.0500                                 | 0.7909                                 | -0.1010   |
| 0.1000                                 | 0.7369                                 | -0.1810   |

La regresión lineal del cambio de la conversión de etanol como función del contenido de acetaldehído en el alimento es:

$$\Delta X_{ETOH/ACTD} = -1.798857x_{ACTD} - 0.0048$$

$\Delta X_{ETOH/ACTD}$ : cambio relativo en la conversión de etanol por acetaldehído.

$x_{ACTD}$ : fracción másica de acetaldehído en la alimentación de etanol.



# APÉNDICE 2. INVENTARIOS DEL ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE LOS ESCENARIOS DE ESTUDIO

A continuación, se detallan los inventarios hechos para los escenarios estudiados, obtenidos principalmente a partir de los resultados en los balances de masa y energía de las respectivas simulaciones en Aspen Plus V8.8. Se detallan los elementos de los inventarios, los valores numéricos, las unidades con respecto a 1 ton 1,3-BD producido y finalmente su equivalente en Ecoinvent V3.

**Tabla A.2.1.** Inventarios para los procesos de un paso.

| Escenario                      | B1       | B2       | Unidades          | Equivalencia en Ecoinvent V3   |
|--------------------------------|----------|----------|-------------------|--|
| Elementos                      | Cantidad | Cantidad | unidad/ton 1,3-BD |  |
| <b>Productos evitados</b>      |          |          |                   |  |
| Butenos                        | 0.0974   | 0.0619   | ton               | Butene, mixed {RoW}  production   APOS, U  |
| Etileno                        | 0.1546   | 0.1973   | ton               | Ethylene, average {RoW}  production   APOS, U  |
| Hidrógeno                      | 0.0465   | 0.0419   | ton               | Hydrogen, liquid {RoW}  chlor-alkali electrolysis, membrane cell   APOS, U   |
| Propileno                      | 0.0536   | 0.0495   | ton               | Propylene {RoW}  production   APOS, U  |
| Acetaldehído                   | 0.1273   | 0        | ton               | Acetaldehyde {RoW}  production   APOS, U   |
| <b>Entradas a tecnósfera</b>   |          |          |                   |  |
| Aire                           | 17.3     | 8.9813   | ton               | In air   |
| Hafnio                         | 1.21E-05 | 1.67E-05 | ton               | In ground  |
| <b>Materiales/Combustibles</b> |          |          |                   |  |
| Etanol 95% <sup>a</sup>        | 3.2202   | 2.6904   | ton               | Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {BR}  ethanol production from sugarcane   APOS, U |
| Agua de proceso                | 0.5754   | 0.4319   | ton               | Water, completely softened, from 133áter133e133ized water, at user {GLO}  market for   APOS, U                     |
| Dimetillformamida              | 9.00E-04 | 9.00E-04 | ton               | N,N-dimethylformamide {GLO}  market for   APOS, U  |
| Gas natural                    | 1.0503   | 0.8825   | m <sup>3</sup>    | Natural gas, high pressure {RoW}  market for   APOS, U   |
| Zeolita                        | 5.10E-03 | 5.30E-03 | ton               | Zeolite, 133áter {GLO}  market for   APOS, U   |
| Gasolina                       | 3.20E-03 | 1.40E-03 | ton               | Petrol, unleaded {RoW}  market for   APOS, U   |
| Peróxido de hidrógeno          | 0.4162   | 0.1502   | ton               | Hydrogen peroxide, without water, in 50% solution state {GLO}  market for   APOS, U                                |
| Óxido de cobre                 | 3.00E-04 | 1.00E-04 | ton               | Copper oxide {GLO}  market for   APOS, U   |
| Óxido de silicio               | 3.53E-04 | 4.87E-04 | ton               | Silica sand {GLO}  market for   APOS, U  |
| Ácido nítrico                  | 7.21E-05 | 1.99E-04 | ton               | Nitric acid, without 133áter, in 50% solution state {GLO}  market for   APOS, U                                    |

| Escenario                               | B1       | B2       | Unidades             | Equivalencia en Ecoinvent V3   |
|---|----------|----------|----------------------|--|
| Elementos                               | Cantidad | Cantidad | unidad/ton<br>1,3-BD |  |
| Zinc                                    | 3.74E-05 | 5.16E-05 | ton                  | Zinc {GLO}  market for   APOS, U   |
| Cloro gaseoso                           | 9.59E-06 | 1.32E-05 | ton                  | Chlorine, gaseous {RoW}  market for   APOS, U  |
| Carbón negro                            | 8.11E-07 | 1.12E-06 | ton                  | Carbon black {GLO}  market for   APOS, U   |
| <b>Electricidad/Calor</b>               |          |          |                      |  |
| Electricidad                            | 1034.05  | 823.07   | kWh                  | Electricity, 134áter134 134áter134e {BR}  market for   APOS, U                             |
| Vapor                                   | 0.7618   | 2.3509   | ton                  | Steam, in chemical industry {GLO}  market for   APOS, U                                    |
| Agua de refrigeración                   | 11.4552  | 7.842    | ton                  | Water, completely softened, from decarbonised 134áter, at user {GLO}  market for   APOS, U |
| <b>Salidas de tecnósfera</b>            |          |          |                      |  |
| <b>Emisiones al aire</b>                |          |          |                      |  |
| Agua                                    | 0.9108   | 0.5577   | ton                  | Water  |
| Oxígeno                                 | 2.0756   | 0.9798   | ton                  | Oxygen   |
| Nitrógeno atmosférico                   | 13.2669  | 6.8894   | ton                  | Nitrogen, atmospheric  |
| Dióxido de carbono fósil                | 0.4588   | 0.3855   | ton                  | Carbon dioxide, fossil   |
| Dióxido de carbono biogénico            | 1.2094   | 0.5438   | ton                  | Carbon dioxide, biogenic   |
| <b>Tratamiento de residuos</b>          |          |          |                      |  |
| Residuo de zeolita                      | 5.10E-03 | 5.30E-03 | ton                  | Waste zeolite {GLO}  market for   APOS, U  |
| Residuo peligroso (catalizador)         | 4.00E-04 | 6.00E-04 | ton                  | Hazardous waste, for underground deposit {GLO}  market for   APOS, U                       |
| Agua residual de la planta de 1,3-BD    | 2.4696   | 1.761    | ton                  | Wastewater from vegetable oil refinery {GLO}  market for   APOS, U                         |
| Agua residual de ciclos de enfriamiento | 4.0018   | 2.6948   | m <sup>3</sup>       | Wastewater, average {RoW}  treatment of, capacity 1E9l/year   APOS, U                      |

<sup>a</sup> La ubicación del etanol cambia para etanol de maíz en USA y la mezcla de cultivos de maíz/trigo/remolacha/centeno para Europa.

**Tabla A.2.2.** Inventarios para los procesos de dos pasos.

| Escenario                            | B3       | B4       | Unidades   |  |
|--------------------------------------|----------|----------|------------|--|
| Elementos                            | Cantidad | Cantidad | unidad/ton | Equivalencia en Ecoinvent V3   |
|                                      |          |          | 1,3-BD     |  |
| <b>Productos evitados</b>            |          |          |            |  |
| Butenos                              | 0.0477   | 0.0484   | ton        | Butene, mixed {RoW}  production   APOS, U  |
| Etileno                              | 0.035    | 0.0292   | ton        | Ethylene, average {RoW}  production   APOS, U  |
| Hidrógeno                            | 0.0403   | 0.0294   | ton        | Hydrogen, liquid {RoW}  chlor-alkali electrolysis, membrane cell   APOS, U                                     |
| Propileno                            | 0.0147   | 0.0027   | ton        | Propylene {RoW}  production   APOS, U  |
| <b>Entradas a tecnósfera</b>         |          |          |            |  |
| Aire                                 | 12.3113  | 12.1405  | ton        | in air   |
| Tántalo                              | 2.38E-06 | 8.70E-06 | ton        | in ground  |
| Cobre                                | 1.19E-04 | 9.22E-05 | ton        | in ground  |
| <b>Materiales/Combustibles</b>       |          |          |            |  |
| Etanol 95% <sup>a</sup>              | 2.4245   | 2.1161   | ton        | Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {US}  ethanol production from maize   APOS, U |
| Agua, de proceso                     | 0        | 0        | ton        | Water, completely softened, from decarbonised water, at user {GLO}  market for   APOS, U                       |
| Dimetilformamida                     | 0.0009   | 0.0009   | ton        | N,N-dimethylformamide {GLO}  market for   APOS, U  |
| Gas natural                          | 1.5535   | 1.5645   | m3         | Natural gas, high pressure {US}  market for   APOS, U  |
| Zeolita                              | 4.43E-03 | 3.15E-03 | ton        | Zeolite, powder {GLO}  market for   APOS, U  |
| Gasolina                             | 0.0357   | 0.0201   | ton        | Petrol, unleaded {RoW}  market for   APOS, U   |
| Peróxido de hidrógeno                | 0.0927   | 0.0867   | ton        | Hydrogen peroxide, without water, in 50% solution state {GLO}  market for   APOS, U                            |
| Óxido de cobre                       | 6.00E-05 | 6.00E-05 | ton        | Copper oxide {GLO}  market for   APOS, U   |
| Óxido de silicio                     | 1.37E-03 | 1.54E-03 | ton        | Silica sand {GLO}  market for   APOS, U  |
| Cloro gaseoso                        | 2.33E-06 | 8.52E-06 | ton        | Chlorine, gaseous {RoW}  market for   APOS, U  |
| <b>Electricidad/Calor</b>            |          |          |            |  |
| Electricidad                         | 789.83   | 841.074  | kWh        | Electricity, medium voltage {US}  market group for   APOS, U   |
| Vapor                                | 5.2209   | 8.339    | ton        | Steam, in chemical industry {GLO}  market for   APOS, U  |
| Agua de refrigeración                | 19.72    | 19.21    | ton        | Water, completely softened, from decarbonised water, at user {GLO}  market for   APOS, U                       |
| <b>Salidas de tecnósfera</b>         |          |          |            |  |
| <b>Emisiones al aire</b>             |          |          |            |  |
| Agua                                 | 0.9901   | 0.7319   | ton        | Water  |
| Oxígeno                              | 2.2293   | 4.2879   | ton        | Oxygen   |
| Nitrógeno atmosférico                | 13.5795  | 9.3128   | ton        | Nitrogen, atmospheric  |
| Dióxido de carbono fósil             | 0.6787   | 0.6835   | ton        | Carbon dioxide, fossil   |
| Dióxido de carbono biogénico         | 0.8452   | 0.3199   | ton        | Carbon dioxide, biogenic   |
| <b>Tratamiento de residuos</b>       |          |          |            |  |
| Residuo de zeolita                   | 4.42E-03 | 3.15E-03 | ton        | Waste zeolite {GLO}  market for   APOS, U  |
| Residuo peligroso (catalizador)      | 0.0015   | 0.0016   | ton        | Hazardous waste, for underground deposit {GLO}  market for   APOS, U   |
| Agua residual de la planta de 1,3-BD | 1.0867   | 1.0171   | m3         | Wastewater from vegetable oil refinery {GLO}  market for   APOS, U   |

| <b>Escenario</b>                        | <b>B3</b>       | <b>B4</b>       | <b>Unidades</b>   | <b>Equivalencia en Ecoinvent V3</b>                                   |
|---|-----------------|-----------------|-------------------|---|
| <b>Elementos</b>                        | <b>Cantidad</b> | <b>Cantidad</b> | <b>unidad/ton</b> |   |
|   |                 |                 | <b>1,3-BD</b>     |   |
| Agua residual de ciclos de enfriamiento | 6.7144          | 6.4578          | m3                | Wastewater, average {RoW}  treatment of, capacity 1E9l/year   APOS, U |

<sup>a</sup> La ubicación del etanol cambia para etanol de maíz en USA y la mezcla de cultivos de maíz/trigo/remolacha/centeno para Europa.

# APÉNDICE 3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA EN OTRAS CATEGORÍAS DE IMPACTO AMBIENTAL

El método de impacto ReCiPe midpoint (H) V1.02 presenta otras categorías de impacto que no fueron consideradas en el análisis del presente estudio, sin embargo, las puntuaciones totales por tonelada de 1,3-BD son mostradas en las tablas A.3.1 y A.3.2 para los casos de uno y dos pasos, respectivamente.

**Tabla A.3.1.** Casos de un paso para las categorías de impacto del método ReCiPe midpoint (H) V1.02 y CED V1.10.

| Categoría de impacto                    | Unidades                 | B1EU  | B1BR  | B1USA | B2EU  | B2BR  | B2USA | BD de nafta |
|---|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| Stratospheric ozone depletion           | kg CFC11 eq              | 0.045 | 0.019 | 0.033 | 0.038 | 0.016 | 0.027 | 0.000       |
| Ionizing radiation                      | kBq Co-60 eq             | 288.2 | 26.1  | 295.9 | 217.5 | 14.6  | 234.5 | 0.1         |
| Ozone formation, Human health           | kg NOx eq                | 10.2  | 13.1  | 8.1   | 8.8   | 11.2  | 7.0   | 2.5         |
| Fine particulate matter formation       | kg PM2.5 eq              | 10.1  | 16.1  | 9.3   | 8.5   | 13.6  | 7.8   | 1.0         |
| Ozone formation, Terrestrial ecosystems | kg NOx eq                | 10.3  | 14.0  | 8.2   | 8.8   | 12.0  | 7.1   | 2.7         |
| Terrestrial acidification               | kg SO <sub>2</sub> eq    | 51    | 32    | 26    | 43    | 28    | 23    | 3           |
| Freshwater eutrophication               | kg P eq                  | 1.1   | 0.3   | 2.1   | 0.9   | 0.2   | 1.7   | 0.0         |
| Marine eutrophication                   | kg N eq                  | 17.7  | 5.7   | 4.7   | 14.8  | 4.7   | 3.9   | 0.0         |
| Terrestrial ecotoxicity                 | kg 1,4-DCB               | 4921  | 12314 | 5524  | 4193  | 11116 | 5445  | 5           |
| Freshwater ecotoxicity                  | kg 1,4-DCB               | 50    | 41    | 84    | 34    | 26    | 61    | 2           |
| Marine ecotoxicity                      | kg 1,4-DCB               | 60    | 59    | 95    | 40    | 39    | 68    | 2           |
| Human carcinogenic toxicity             | kg 1,4-DCB               | 101   | 132   | 153   | 58    | 85    | 102   | 10          |
| Human non-carcinogenic toxicity         | kg 1,4-DCB               | 15046 | 7315  | 1240  | 12395 | 5935  | 840   | 35          |
| Land use                                | m <sup>2</sup> a crop eq | 7435  | 12342 | 3634  | 6214  | 10313 | 3037  | 0           |
| Mineral resource scarcity               | kg Cu eq                 | 5.0   | 5.7   | 6.0   | 4.5   | 5.2   | 5.4   | 0.1         |
| Fossil resource scarcity                | kg oil eq                | 429   | -125  | 617   | 461   | 1     | 616   | 1422        |
| Water consumption                       | m <sup>3</sup> eq        | 542   | 964   | 862   | 438   | 790   | 706   | 7           |
| GWP <sup>a</sup>                        | kg CO <sub>2</sub> eq    | 4212  | 8316  | 4735  | 3819  | 7280  | 4272  | 1229        |
| CED non-renewable                       | GJ eq                    | 19.7  | -5.7  | 28.2  | 21.1  | 0.0   | 28.2  | 65.1        |
| CED renewable                           | GJ eq                    | 128   | 238   | 82    | 107   | 199   | 68    | 0           |

<sup>a</sup> Enfoque “Cradle-to-gate”. Sin considerar el final de vida del 1,3-BD.

Las celdas resaltadas representan las puntuaciones más bajas para cada categoría de impacto. Los números rojos representan las más bajas puntuaciones entre los casos para cada categoría de impacto.

**Tabla A.3.2.** Resultados de los casos de dos pasos para las categorías de impacto del método ReCiPe midpoint (H) V1.02 y CED V1.10. Unidad funcional: 1 tonelada de 1,3-BD.

| Categorías de impacto                   | Unidades     | B3EU  | B3BR  | B3USA | B4EU  | B4BR  | B4USA | BD de nafta |
|---|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| Stratospheric ozone depletion           | kg CFC11 eq  | 0.038 | 0.014 | 0.025 | 0.034 | 0.013 | 0.022 | 0.000       |
| Ionizing radiation                      | kBq Co-60 eq | 197.6 | 22.3  | 227.0 | 252.4 | 46.5  | 245.6 | 0.1         |
| Ozone formation, Human health           | kg NOx eq    | 9.5   | 11.6  | 7.8   | 9.6   | 11.7  | 8.5   | 2.5         |
| Fine particulate matter formation       | kg PM2.5 eq  | 7.95  | 13.25 | 8.14  | 7.87  | 12.92 | 8.75  | 0.99        |
| Ozone formation, Terrestrial ecosystems | kg NOx eq    | 9.6   | 12.3  | 7.9   | 9.7   | 12.4  | 8.6   | 2.7         |
| Terrestrial acidification               | kg SO2 eq    | 39.3  | 28.0  | 23.5  | 37.0  | 27.9  | 24.1  | 3           |
| Freshwater eutrophication               | kg P eq      | 0.8   | 0.3   | 1.6   | 0.8   | 0.4   | 1.7   | 0.0         |
| Marine eutrophication                   | kg N eq      | 15.0  | 4.3   | 3.5   | 13.1  | 3.7   | 3.1   | 0.0         |
| Terrestrial ecotoxicity                 | kg 1,4-DCB   | 4884  | 12528 | 7415  | 5752  | 14293 | 9823  | 5           |
| Freshwater ecotoxicity                  | kg 1,4-DCB   | 29    | 25    | 57    | 30    | 28    | 58    | 2           |
| Marine ecotoxicity                      | kg 1,4-DCB   | 35    | 38    | 65    | 38    | 43    | 70    | 2           |
| Human carcinogenic toxicity             | kg 1,4-DCB   | 48    | 80    | 97    | 52    | 84    | 103   | 10          |
| Human non-carcinogenic toxicity         | kg 1,4-DCB   | 11484 | 5419  | 851   | 10171 | 4929  | 1015  | 35          |
| Land use                                | m2a crop eq  | 6676  | 9297  | 2740  | 5839  | 8119  | 2397  | 0           |
| Mineral resource scarcity               | kg Cu eq     | 3.6   | 3.4   | 3.6   | 3.5   | 3.3   | 3.4   | 0.1         |
| Fossil resource scarcity                | kg oil eq    | 975   | 569   | 1129  | 1203  | 878   | 1383  | 1422        |
| Water consumption                       | m3 eq        | 349   | 720   | 643   | 310   | 637   | 567   | 7           |
| GWP <sup>a</sup>                        | kg CO2 eq    | 4935  | 8088  | 5397  | 5572  | 8498  | 6212  | 1229        |
| CED non-renewable                       | GJ eq        | 44.6  | 26.0  | 51.6  | 55.0  | 40.2  | 63.3  | 65.1        |
| CED renewable                           | GJ eq        | 98    | 180   | 62    | 86    | 157   | 54    | 0           |

<sup>a</sup> Enfoque “Cradle-to-gate”. Sin considerar el final de vida del 1,3-BD.

Las celdas resaltadas representan las puntuaciones más bajas para cada categoría de impacto. Los números rojos representan las más bajas puntuaciones entre los casos para cada categoría de impacto.

# APÉNDICE 4. MÉTODOS TERMODINÁMICOS

---

A continuación, se describen las validaciones de los métodos termodinámicos para los principales elementos químicos de la simulación.

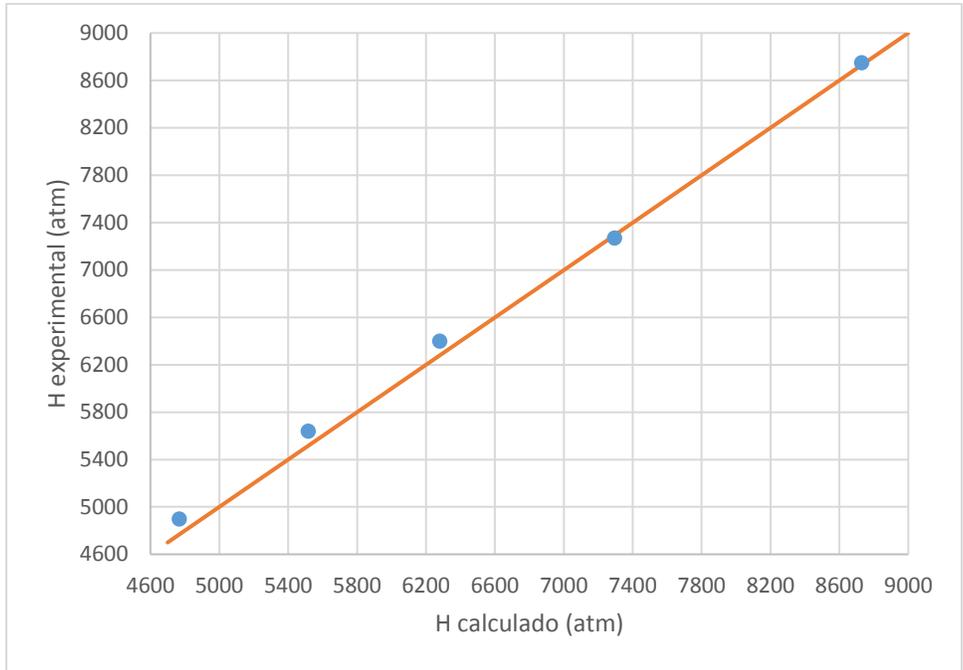
## **A.4.1. VALIDACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS**

Aspen Plus puede calcular los parámetros de interacción binaria (BIP) de los cuales no dispone información para el equilibrio líquido-vapor mediante el método UNIFAC, pero este método no está disponible en el equilibrio gas-líquido (Ley de Henry). Sin embargo, los BIP para la ley de Henry se pueden calcular aparte con UNIFAC e introducir manualmente los parámetros en Aspen Plus (como usuario).

### **A.4.1.1 Constantes de Henry**

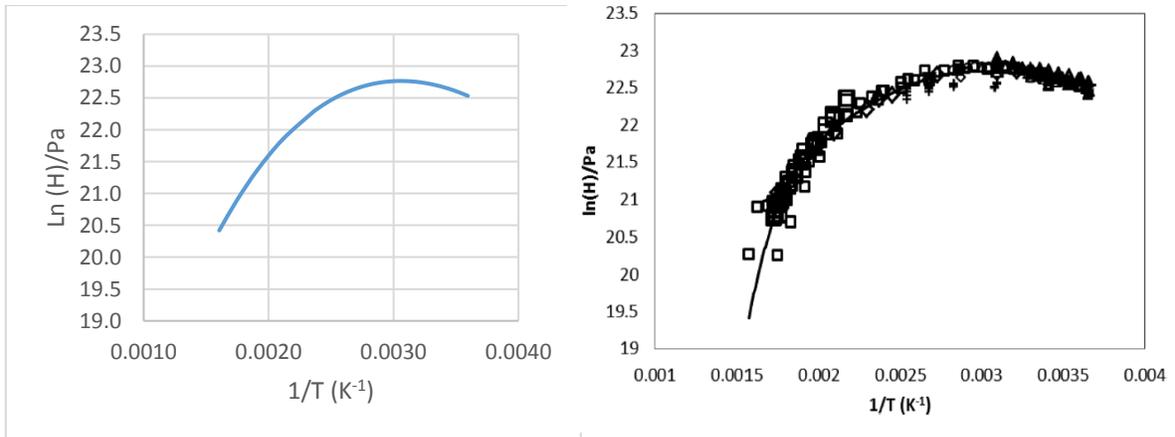
Los pares hidrógeno/acetaldehído e hidrógeno/1,3-butadieno no disponen hasta el momento información experimental, ya que debido a la naturaleza gaseosa del hidrógeno deben de buscarse constantes de Henry en acetaldehído y 1,3-butadieno en fase líquida. Sin embargo, es posible calcularlos por medio de interpolación de datos experimentales entre familias químicas [76] o en última instancia, por el método UNIFAC [114] o métodos de termodinámica estadística [115].

Para el par hidrógeno/etanol Aspen Plus dispone de los BIP para la ley de Henry y se disponen de datos experimentales para comparar [116]. El diagrama de paridad de este sistema se puede ver en la Figura A.4.1, mostrando gran exactitud con respecto a los datos experimentales.



**Figura A.4.1.** Diagrama de paridad sistema H<sub>2</sub>/etanol a 1 bar.

En la Figura A.4.2 se puede observar la comparación visual de la constante de Henry calculadas por Aspen Plus y la gráfica reportada en referencias bibliográficas [76]. Visualmente se puede observar gran concordancia entre las constantes de Henry entregadas por Aspen Plus y los datos experimentales.



**Figura A.4.2.** Constante de Henry sistema H<sub>2</sub>/agua en función del inverso de la temperatura. Derecha: Datos experimentales. Izquierda: Datos calculados.

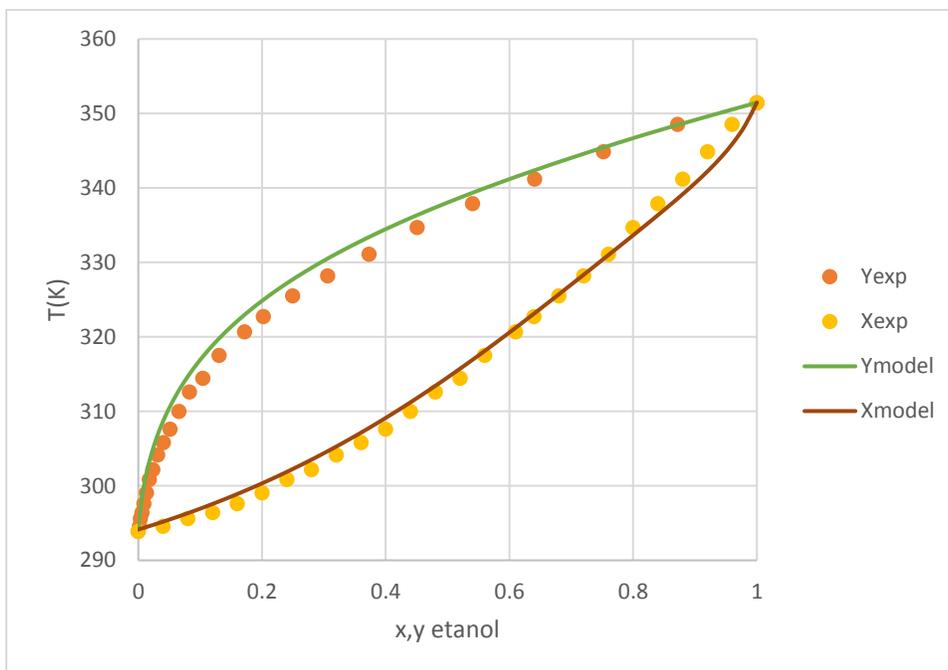
De los equilibrios gas-líquido de alta prioridad de los cuales no se encontró información hasta el momento son los sistemas hidrógeno/1,3-butadieno e hidrógeno/acetaldehído, los cuales deben ser calculados por métodos predictivos o interpolación de datos experimentales clasificados por familias químicas. Los siguientes pares de compuestos entran en la zona de equilibrio líquido-vapor, por consecuencia se analizaron los BIP para el equilibrio líquido-vapor bajo el modelo NRTL. Las parejas que se analizaron son: 1,3-butadieno/acetaldehído, 1,3-butadieno/etanol, 1,3-butadieno/agua, acetaldehído/etanol, acetaldehído/agua y etanol/agua.

#### **A.4.1.2 Equilibrio líquido-vapor para el modelo NRTL**

Primero se comprobarán los sistemas acetaldehído/etanol, acetaldehído/agua y etanol/agua, debido a la disponibilidad de datos experimentales y a la presencia de BIP en el modelo NRTL dentro de la base de datos de Aspen Plus. El sistema 1,3-butadieno/agua es un poco extraño debido a que el 1,3-butadieno es altamente insoluble en el agua, entonces se deberá comprobar el sistema por la predicción de datos específicos y puntuales.

##### **A.4.1.2.1 Sistema etanol/acetaldehído**

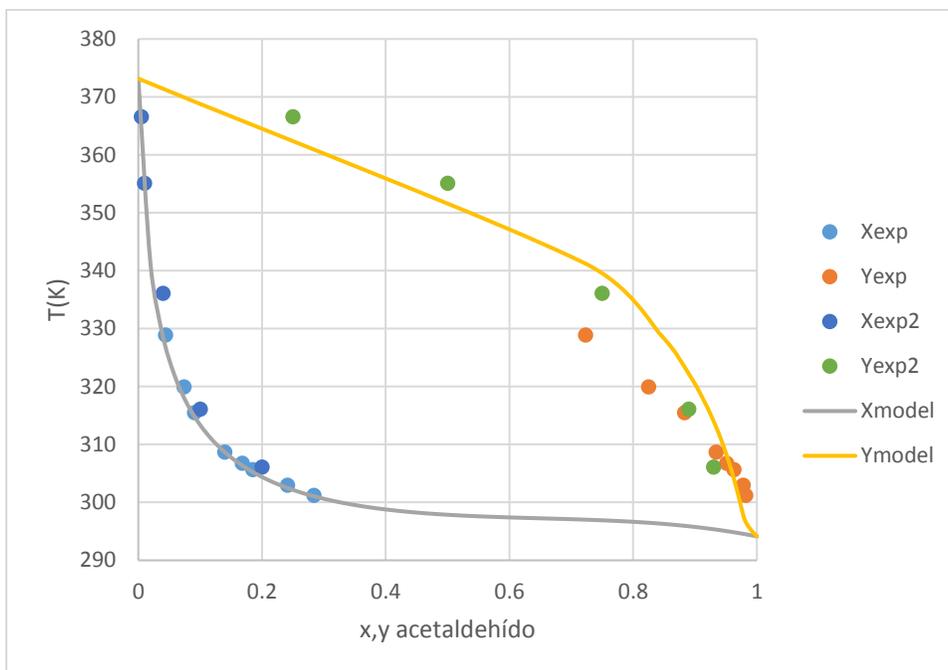
Los BIP están dentro de la base de Aspen Plus y se importaron los datos experimentales [117] por medio de la herramienta NIST-TDE [73]. Con los BIP originales se graficó el equilibrio líquido-vapor a una presión de 1 bar y se comparó con la información experimental, tal como se puede ver en la Figura A.4.3. De la Figura A.4.3 se puede concluir desde un punto de vista visual que hay una buena predicción del equilibrio líquido-vapor con los parámetros originales que tiene Aspen, por lo tanto, no es necesario modificarlos para este par de componentes. También se puede observar la no presencia de azeótropos para este sistema a la presión de 1 bar.



**Figura A.4.3.** Validación sistema acetaldehído/etanol a 1 bar.

#### A.4.1.2.2. Sistema acetaldehído/agua

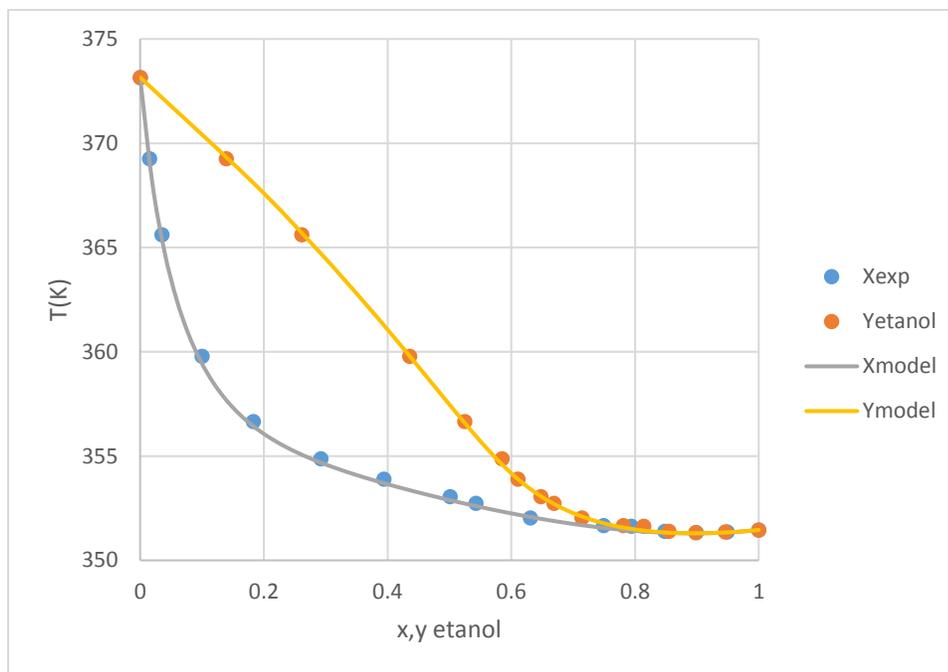
Se siguió el mismo procedimiento anterior pero esta vez se importan los datos experimentales para este sistema en específico. Con los BIP originales se graficó y se comparó con los datos experimentales como se puede observar en la Figura A.4.4. El modelo predice bien la composición en la fase líquida, pero se desvía un poco en la composición de la fase vapor, dependiendo del sistema de datos experimentales. Sin embargo, si se observan los datos experimentales en fase vapor de Coles y Popper [118], [119], que corresponden a los puntos verdes de la Figura A.4.4, el modelo los predice relativamente bien, entonces, para este sistema no se modificarán los BIP originales. La figura muestra también que no existen azeótropos a la presión de 1 bar.



**Figura A.4.4.** Validación sistema acetaldehído/agua a 1 bar.

#### A.4.1.2.3 Sistema etanol/agua

Se importaron los datos experimentales para este sistema en específico [120]. Se graficó en la Figura A.4.5 lo predicho por el modelo NRTL con los BIP sin modificar contra los datos experimentales.



**Figura A.4.5.** Validación sistema etanol/agua a 1 bar.

El modelo NRTL predice muy bien el sistema etanol/agua a 1 bar, donde se puede observar la presencia de azeótropo a una temperatura de aproximadamente 350 K con una composición de etanol en aproximadamente 0.9 molar. Por consecuencia, no es necesario la modificación de los BIP de Aspen Plus.

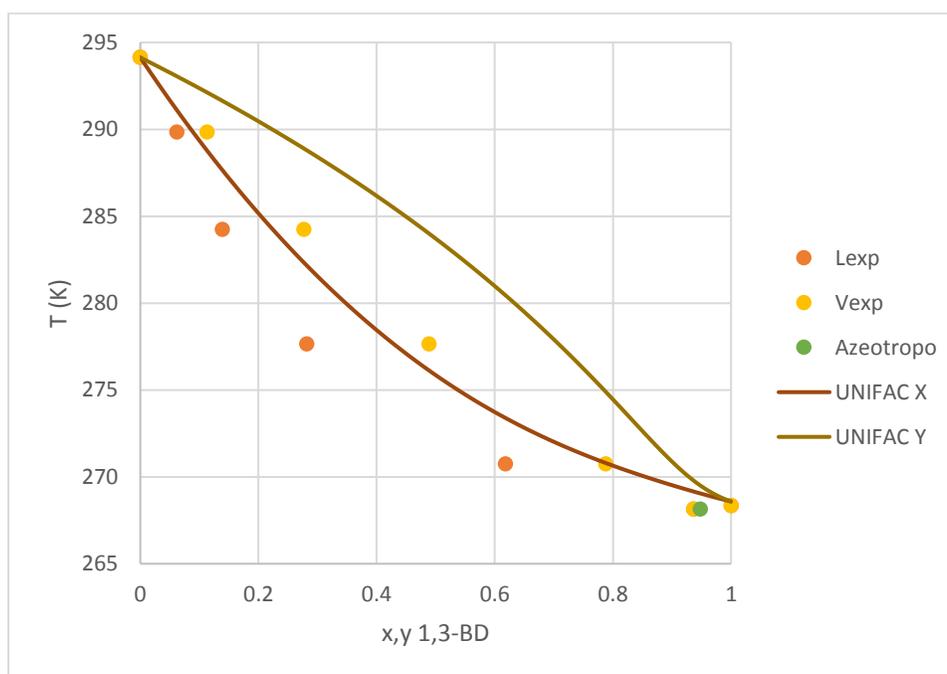
#### A.4.1.2.4 Sistema 1,3-butadieno/acetaldehído

Este sistema no tiene hasta este momento BIP dentro de la base de Aspen Plus V8.8 ni datos experimentales de acceso libre disponibles. Sin embargo, existen datos experimentales disponibles en DECHEMA. Estos datos datan de 1936, fueron adquiridos a DECHEMA y se pueden observar en la Tabla A.4.1 [74].

Se realizó el ajuste de los BIP con estos datos al modelo NRTL, donde se obtuvieron 2 opciones con desviación estándar en la regresión de datos aceptable, cuyo criterio fue que el valor del parámetro de regresión fuera mayor a la desviación estándar calculada. Esto se hace para que el parámetro tenga validez estadística. Además, se obtuvieron los BIP por medio de UNIFAC para efectos de comparación. Las predicciones se pueden observar en las Figuras A.4.6, A.4.7 y A.4.8.

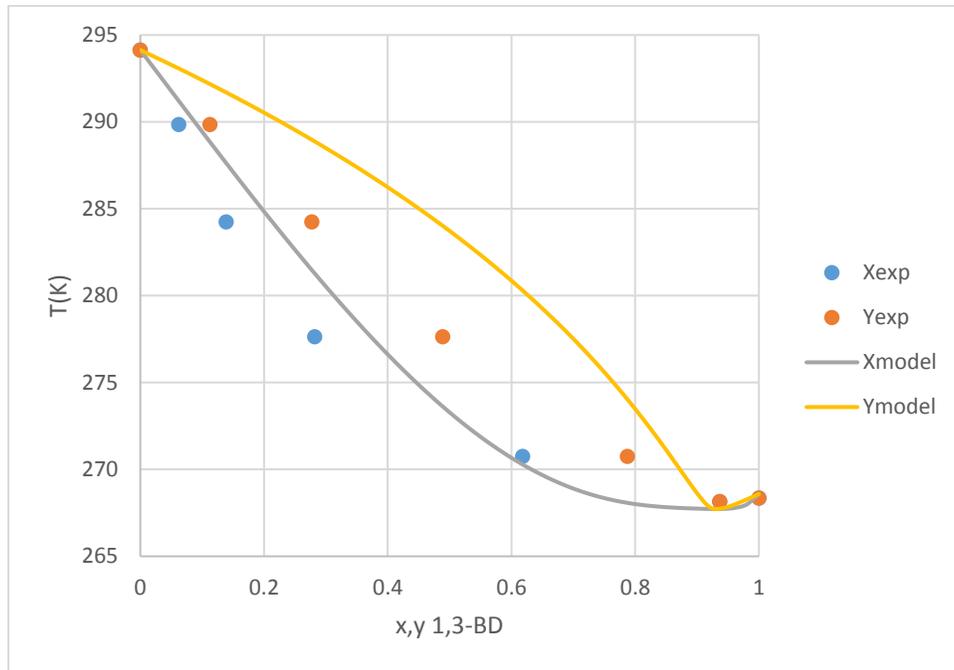
**Tabla A.4.1.** Sistema 1,3-butadieno/acetaldehído a 1 bar.

| T(K)   | P(Pa)  | Fracción molar 1,3-BD líquido | Fracción molar 1,3-BD vapor |
|--------|--------|-------------------------------|-----------------------------|
| 294.15 | 101320 | 0                             | 0                           |
| 289.85 | 101320 | 0.0619435                     | 0.112772                    |
| 284.25 | 101320 | 0.138624                      | 0.277068                    |
| 277.65 | 101320 | 0.281675                      | 0.488767                    |
| 270.75 | 101320 | 0.617836                      | 0.787691                    |
| 268.15 | 101320 | 0.936898                      | 0.936898                    |
| 268.35 | 101320 | 1                             | 1                           |

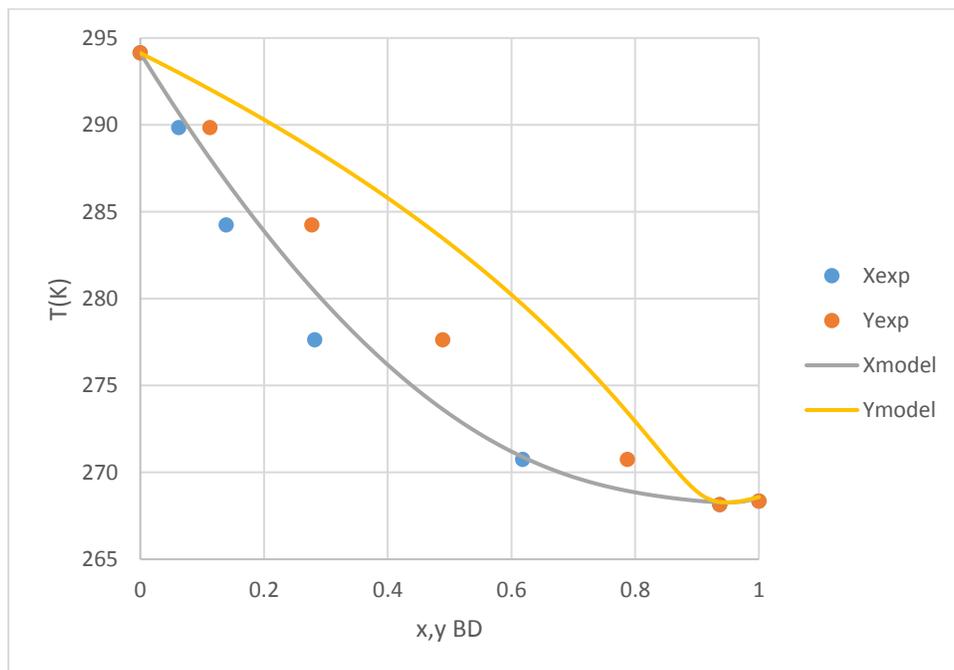


**Figura A.4.6.** Validación sistema butadieno/acetaldehído a 1 bar con UNIFAC.

El modelo UNIFAC no predice de forma adecuada el equilibrio, de acuerdo con la Figura A.4.6, tampoco predice el azeótropo. Debido a que este sistema es de alta prioridad, se considera una mejor opción la regresión de los datos experimentales para el ajuste al modelo NRTL, como se puede observar en las Figuras A.4.7 y A.4.8.



**Figura A.4.7.** Sistema butadieno/acetaldehído con ajuste de BIP en modelo NRTL.



**Figura A.4.8.** Sistema butadieno/acetaldehído con ajuste de BIP en modelo NRTL, con vector de arranque BIP por UNIFAC.

Para el ajuste de datos en el modelo NRTL se exploraron varias opciones, con los mejores ajustes mostrados en las Figuras A.4.7 y A.4.8, con el ajuste de solamente los parámetros  $B_{ij}$  y  $B_{ji}$  del modelo NRTL, con la diferencia que el ajuste de la Figura A.4.8 el algoritmo de ajuste tuvo los valores iniciales de arranque los parámetros  $B_{ij}$  y  $B_{ji}$  calculados por UNIFAC.

Comparando los ajustes de las Figuras A.4.7 y A.4.8 de una manera visual, la predicción de la fase líquida es mejor en la Figura A.4.8, aunque en la predicción de la fase vapor hay una desviación importante con respecto a los datos experimentales en ambas figuras. Los dos ajustes predicen el azeótropo de este sistema de forma adecuada. Por consecuencia, se usaron los BIP obtenidos de la Figura A.4.8, hasta que se dispongan de datos experimentales más confiables. Los BIP obtenidos de la Figura A.4.8 se pueden observar en la Tabla A.4.2, junto a su desviación estándar, siendo el componente i el butadieno y j el acetaldehído.

**Tabla A.4.2.** Regresión de BIP para modelo NRTL con vector de arranque UNIFAC.

| <b>BIP (K)</b> | <b>Valor</b> | <b>SD</b> |
|----------------|--------------|-----------|
| $B_{ij}$       | 796.311302   | 307.6     |
| $B_{ji}$       | -272.980334  | 85.4      |

Es importante mencionar que se reportan todos los valores decimales de la regresión de los parámetros debido a que el modelo NRTL es muy sensible a ellos, debido a que, si los decimales varían un poco o no se colocan la totalidad de ellos en las casillas de entrada de Aspen Plus, el programa puede no encontrar por ejemplo el azeótropo. A pesar del mal ajuste de los datos para este sistema, que se refleja en la alta desviación estándar, como consecuencia de la baja calidad de los datos experimentales, éstos datos son útiles para validar y/o ajustar el sistema lo más cerca a la realidad, aunque sean pocos, es una opción mucho más razonable que la generación de datos [71], [72].

#### A.4.1.2.5 Sistema 1,3-butadieno/agua

El 1,3-butadieno es prácticamente insoluble en agua, con una concentración de 735 ppm a 20°C [121]. Aspen Plus tiene los BIP dentro de su base de datos, que predicen la misma concentración en fase líquida del 1,3-butadieno a 20°C. Cabe mencionar que debido a las bajas concentraciones los BIP son simétricos, es decir,  $A_{ij}=A_{ji}$  y  $B_{ij}=B_{ji}$ .

Sin embargo, si se compara con datos experimentales reportados en 1959 [122], hay desviaciones de la predicción, como se puede ver en la Figura A.4.9, sin embargo, pueden ser considerados despreciables debido a que la concentración máxima es de 0.065% a una presión de 4 bar y 311 K de temperatura. Entonces, se consideró usar los BIP sin modificar que tiene Aspen Plus en su base de datos.

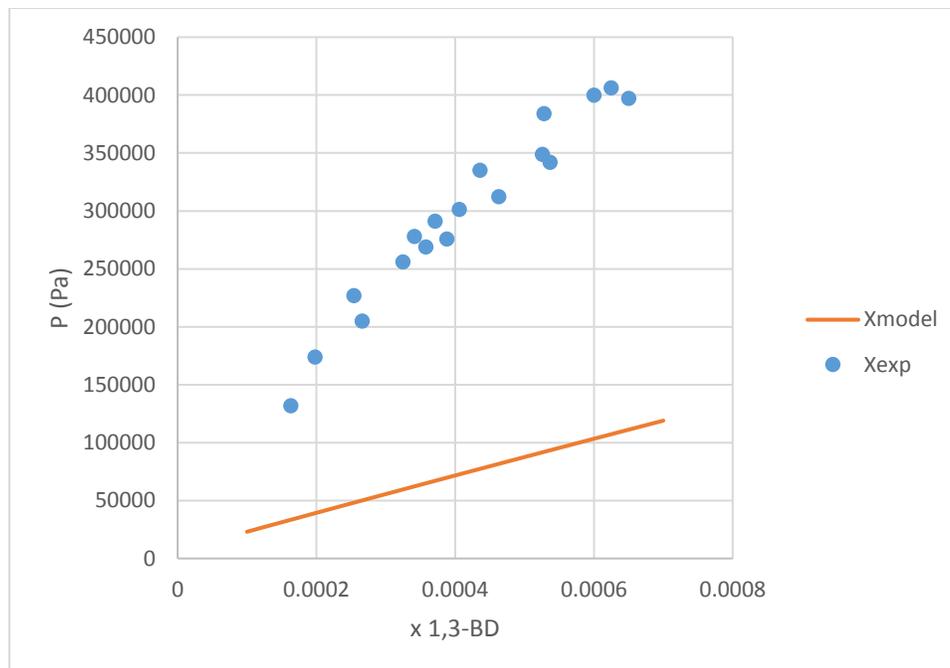


Figura A.4.9. Validación sistema 1,3-butadieno/agua.

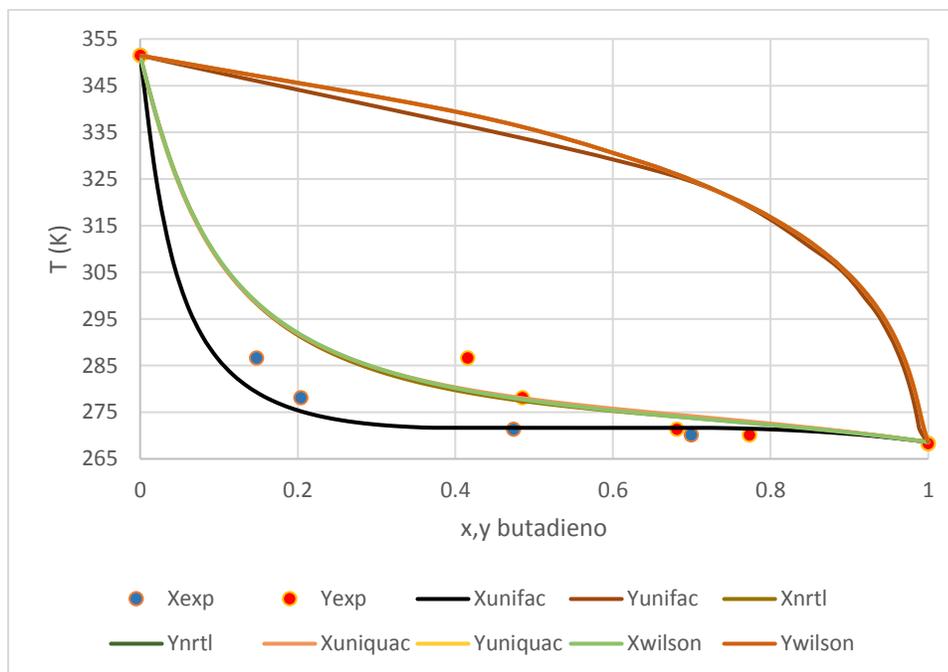
#### A.4.1.2.6 Sistema 1,3-butadieno/etanol

Este sistema es de alta importancia, debido a que el etanol es la materia prima para la producción de 1,3-BD y porque también sirve como solvente de absorción. Este sistema reporta datos experimentales disponibles en DECHEMA y datan de 1936 [74]. Los datos se adquirieron a DECHEMA y se pueden observar en la Tabla A.4.3.

**Tabla A.4.3.** Sistema 1,3-butadieno/etanol a 1 bar (1936).

| T(K)   | P (Pa) | Fracción molar<br>1,3-BD liquido | Fracción molar<br>1,3-BD gas |
|--------|--------|----------------------------------|------------------------------|
| 351.52 | 101320 | 0                                | 0                            |
| 286.65 | 101320 | 0.147635                         | 0.41556                      |
| 278.15 | 101320 | 0.20372                          | 0.484891                     |
| 271.39 | 101320 | 0.473893                         | 0.681192                     |
| 270.15 | 101320 | 0.699361                         | 0.773075                     |
| 268.35 | 101320 | 1                                | 1                            |

Los datos experimentales reportados en la Tabla A.4.3 no pudieron ser ajustados al modelo NRTL, ya que las desviaciones estándar de los parámetros calculados eran muy superiores al valor del parámetro. Sin embargo, se reportó la regresión de los parámetros  $B_{ij}$  y  $B_{ji}$  para el modelo NRTL, UNIQUAC, Wilson y UNIFAC para este sistema en particular, que se puede ver en la Figura A.4.10. Se aplicó regresión a los parámetros  $B_{ij}$  y  $B_{ji}$  tal como se recomienda en estos casos, que consiste en hacer regresión del menor número de parámetros como sea posible [71].



**Figura A.4.10.** Comparación de modelos termodinámicos para el sistema 1,3-butadieno/etanol a 1 bar.

Como se observa en la Figura A.4.10, ningún modelo termodinámico predice satisfactoriamente el sistema 1,3-BD/etanol, de acuerdo con el set de datos que se obtuvieron en DECHEMA. No obstante, el equilibrio pudo ser dibujado con desviaciones estándar en los valores regresados muy superiores al valor estimado para todos los modelos termodinámicos. Adicionalmente, los datos reportados para este sistema no pasaron ninguna prueba de consistencia termodinámica, indicando la mala calidad de los datos experimentales para este sistema.

Uno de los pasos recomendables para la validación del modelo termodinámico es la comparación con modelos similares [71], [72], como lo son los que están representados en la Figura A.4.10, donde se puede notar que todos predicen una amplia separación de las fases líquidas y de vapor, opuesto a los datos experimentales. Lo mismo sucede con el modelo predictivo UNIFAC, aunque en este modelo la línea de líquido se acerca mejor a los datos experimentales de líquido. Esto lleva a pensar entonces que los datos experimentales pueden no estar correctos, ya que si se analizan las temperaturas de ebullición del etanol (78.4°C) y

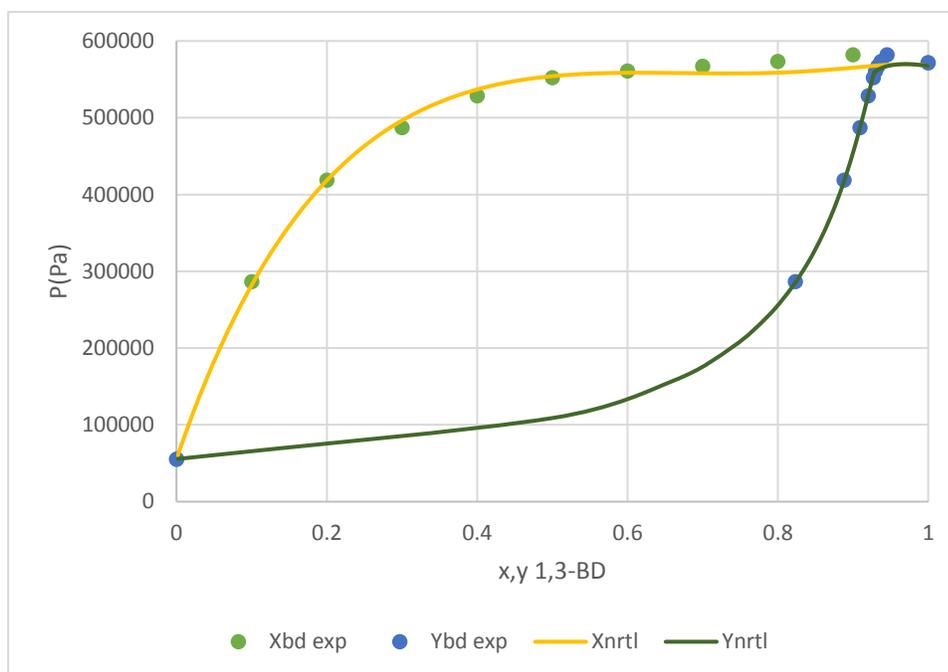
del 1,3-butadieno (-4.4°C) se esperaría un comportamiento similar al que muestran los modelos, con una amplia separación de las curvas de líquido y vapor.

Para tratar de verificar la anterior afirmación lo mejor posible, se puede evaluar el equilibrio de fases por medio de componentes parecidos, por ejemplo, el sistema 1,3-butadieno y metanol, del cual existen datos experimentales [123] y se pueden ver en la Tabla A.4.4. El metanol en este caso es útil en la comparación debido a que pertenece a la misma familia química del etanol, los alcoholes, tienen puntos de ebullición cercanos y densidades parecidas, criterios importantes para establecer si dos componentes son similares [71]. La temperatura de ebullición del metanol es 64.7°C y está relativamente cercana al etanol. Las densidades son cercanas, con 792 kg/m<sup>3</sup> para metanol y 789 kg/m<sup>3</sup> para etanol [77].

**Tabla A.4.4.** Datos experimentales isotérmicos del sistema 1,3-butadieno/metanol a 1 bar.

| <b>P (Pa)</b> | <b>T (K)</b> | <b>Fracción molar<br/>1,3-BD liquido</b> | <b>Fracción molar<br/>1,3-BD gas</b> |
|---------------|--------------|--|--------------------------------------|
| 571690        | 323.15       | 1  | 1                                    |
| 582220        | 323.15       | 0.9                                      | 0.945                                |
| 573690        | 323.15       | 0.8                                      | 0.937                                |
| 567290        | 323.15       | 0.7                                      | 0.933                                |
| 561150        | 323.15       | 0.6                                      | 0.93                                 |
| 552220        | 323.15       | 0.5                                      | 0.927                                |
| 528890        | 323.15       | 0.4                                      | 0.92                                 |
| 487290        | 323.15       | 0.3                                      | 0.909                                |
| 418770        | 323.15       | 0.2                                      | 0.888                                |
| 286910        | 323.15       | 0.1                                      | 0.823                                |
| 55330         | 323.15       | 0  | 0                                    |

Como el sistema tiene BIP dentro de Aspen Plus, entonces se graficó este equilibrio y se comparó con los datos experimentales, los cuales ajustan bien y no se consideró necesario una regresión de los datos. La gráfica de comparación se puede ver en la Figura A.4.11.



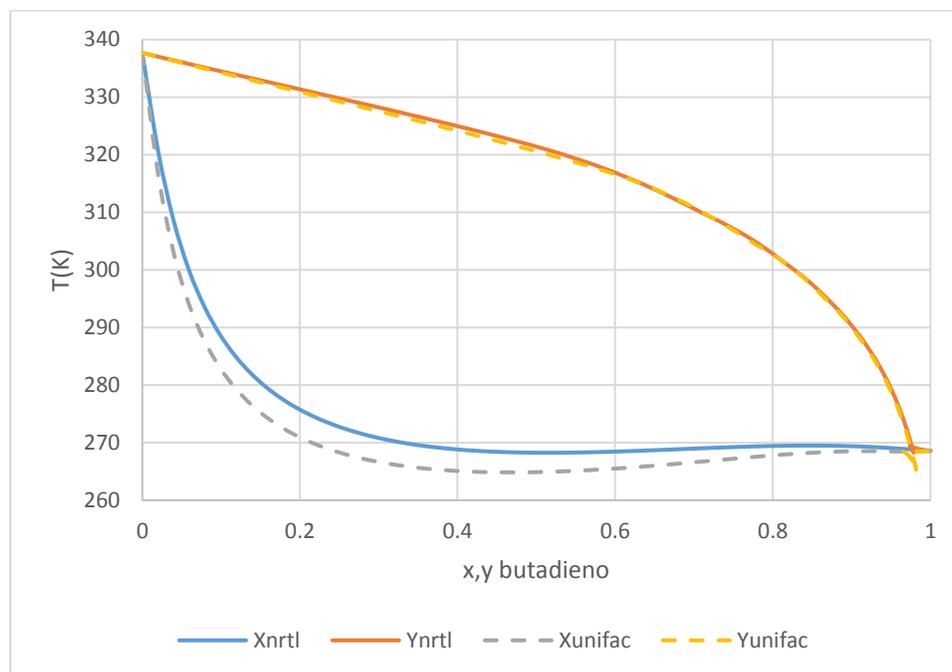
**Figura A.4.11.** Equilibrio líquido/vapor sistema 1,3-BD/metanol a 323.15 K.

Después de esta verificación, se calculó este sistema a 1 bar de presión, para comparar el grado de separación de las curvas de líquido y vapor, tal como se puede ver en la Figura A.4.12. Adicionalmente, se pueden ver las curvas predichas por el método UNIFAC para el sistema de 1,3-BD/metanol a 1 atm.

Las curvas están muy separadas entre sí, siendo de forma muy similar a las curvas de la Figura A.4.10 y tienen el comportamiento que se esperaría en este sistema en particular. Esto trae como consecuencia que es muy probable que los datos suministrados por DECHEMA para el sistema 1,3-BD/etanol sean erróneos, debido a que el modelo UNIFAC y los modelos NRTL, WILSON y UNIQUAC sugieren un comportamiento muy diferente, junto con que los datos no pasaron ninguna prueba termodinámica y que la comparación con un sistema similar muestra una separación grande entre sus curvas de líquido y vapor.

Para resumir, el sistema 1,3-BD/etanol no se pudo ajustar a un modelo termodinámico en particular, con una alta probabilidad de que los datos experimentales suministrados sean erróneos. Como resultado, se usaron para este

sistema el método UNIFAC hasta la medición de este equilibrio o la aparición de nuevos datos experimentales.



**Figura A.4.12.** Sistema 1,3-BD/metanol a 1 bar.

#### A.4.2. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE PROPIEDADES PERDIDOS

La estimación de propiedades usualmente se hace después de la búsqueda de datos, completando los vacíos de información, principalmente cuando los pares de compuestos son de prioridad alta/alta. De los pares de prioridad alta/alta quedaron sin analizar los pares  $H_2/1,3\text{-BD}$  e  $H_2/\text{acetaldehído}$ , debido a que no se encontró ninguna información sobre ellos.

El par  $H_2/1,3\text{-BD}$  corresponde a la ley de Henry si el proceso de separación se quiere efectuar a temperaturas donde el 1,3-BD se encuentre en fase líquida, lo que implica, temperaturas bajo cero. Como este sistema no tiene información de ningún tipo, se puede calcular la constante de Henry por el método UNIFAC. Por otro lado, con el sistema  $H_2/\text{acetaldehído}$  es posible calcular la constante de Henry por el método UNIFAC y también por interpolación de datos experimentales, como

lo sugiere el trabajo de Trinh *et al.* [76]. Se calculó la contante de Henry y los BIP para este sistema utilizando el método que se describe a continuación.

#### A.4.2.1. Sistema hidrógeno/acetaldehído

Sistema de alta importancia, sobre todo para el análisis del proceso de dos pasos. Como el hidrógeno es un gas y el acetaldehído un compuesto condensable, este sistema se rige por la ley de Henry. Este sistema no se posee hasta el momento BIP dentro de la base de datos de Aspen Plus, así como tampoco posee datos experimentales hasta la fecha.

Sin embargo, es posible el cálculo de la constante de Henry por medio de la interpolación de datos experimentales a partir de las familias químicas, ya que el artículo de Trinh *et al.* [76] demostró por medio de datos experimentales y simulación molecular que las relaciones entre las constantes de Henry para el hidrógeno en distintos solventes dependen de la familia química y del peso molecular. Entonces, para el acetaldehído, se debe interpolar entre los esteres y los éteres, además, debido a que el acetaldehído tiene dos carbonos ( $C_2H_4O$ ), se debe interpolar específicamente entre el acetato de metilo ( $C_3H_6O_2$ ) y el dimetiléter ( $CH_3OCH_3$ ), los compuestos más simples de las familias de esteres y éteres, respectivamente.

La constante de Henry en función de la temperatura se obtuvo mediante la ecuación de Harvey modificada, usando tres parámetros con un porcentaje de desviación absoluta promedio de 1.7% para el acetato de metilo y de 1% para el dimetiléter [76].

$$T_r \ln \left( \frac{H_i}{P_S} \right) = a' + b'(1 - T_r)^{0.355} + cT_r \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)^{1.5} \quad (1)$$

Donde,

- $H_i$ : Constante de Henry [Pa].
- $T_r$ : Temperatura reducida.

- $P_s$ : Presión de vapor del solvente [Pa]
- $a'$ ,  $b'$ ,  $c$ : Parámetros ajustables que dependen del solvente.

Para el cálculo de la presión de vapor del solvente se usó la ecuación de Antoine, sugerida por el manual del Ingeniero Químico de Perry [78], la cual es:

$$\ln P_s = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T^{C_5} \quad (2)$$

Donde,

- $T$ : Temperatura absoluta [K].
- $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ : Constantes de la ecuación de Antoine modificada.

Los valores necesarios para el uso de la ecuación (1) se pueden ver en la Tabla A.4.5, mientras que los valores para el uso de la ecuación (2) se pueden observar en la tabla A.4.6.

**Tabla A.4.5.** Parámetros para la ecuación de Harvey modificada [76].

| Parámetros    | Acetato de metilo | Dimetiléter |
|---------------|-------------------|-------------|
| $a'$          | 1.3433            | -1.6522     |
| $b'$          | 4.8118            | 9.2635      |
| $c$           | 1.9578            | -0.9845     |
| $T_c$ (K)     | 506.55            | 400.1       |
| $T_{min}$ (K) | 194.65            | 288.15      |
| $T_{max}$ (K) | 313.15            | 373         |

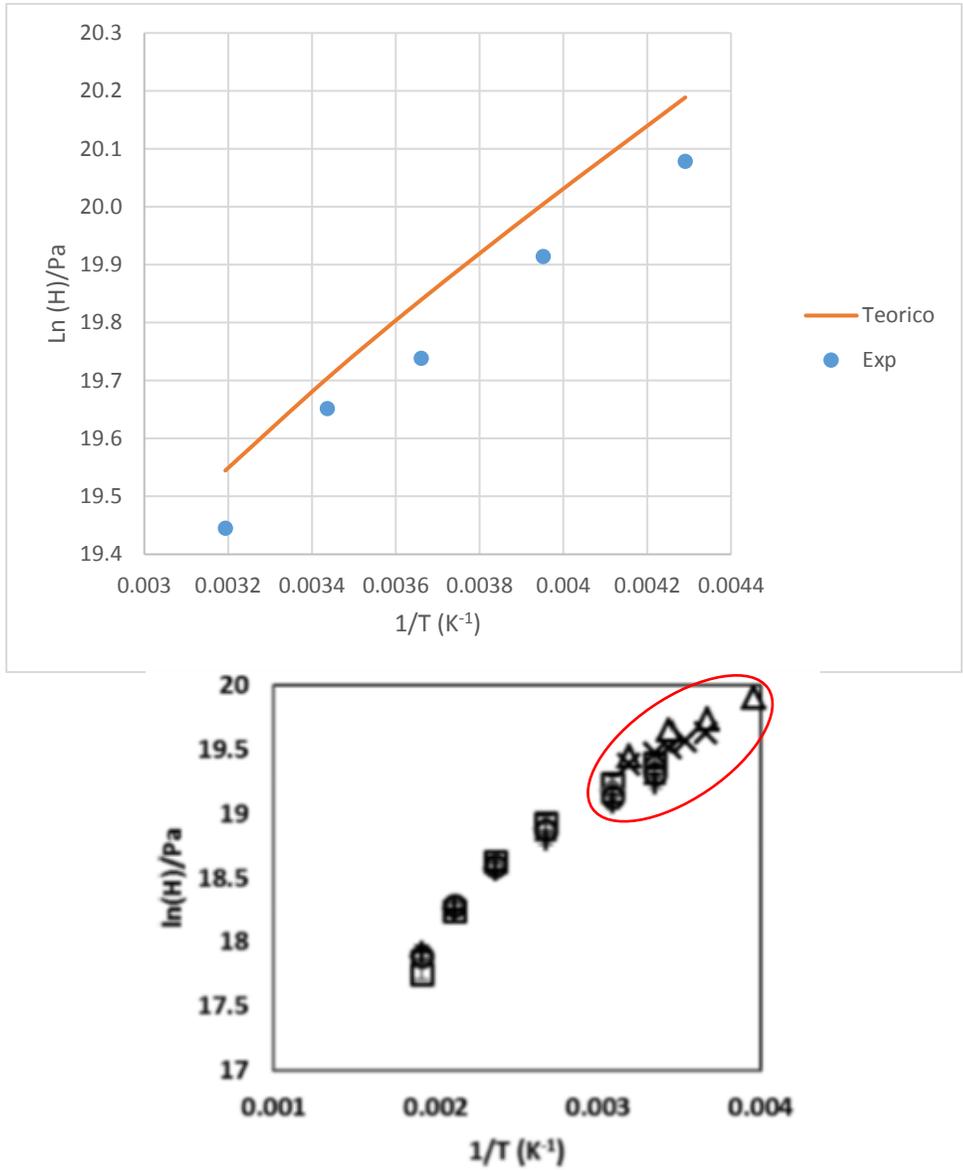
**Tabla A.4.6.** Parámetros de la ecuación de Antoine [78].

| Parámetros    | Acetato de metilo | Dimetiléter |
|---------------|-------------------|-------------|
| $C_1$         | 61.267            | 44.704      |
| $C_2$         | -5618.6           | -3525.6     |
| $C_3$         | -5.6473           | -3.4444     |
| $C_4$         | 2.1080E-17        | 5.4574E-17  |
| $C_5$         | 6                 | 6           |
| $T_{min}$ (K) | 175.15            | 131.65      |
| $T_{max}$ (K) | 506.55            | 400.1       |

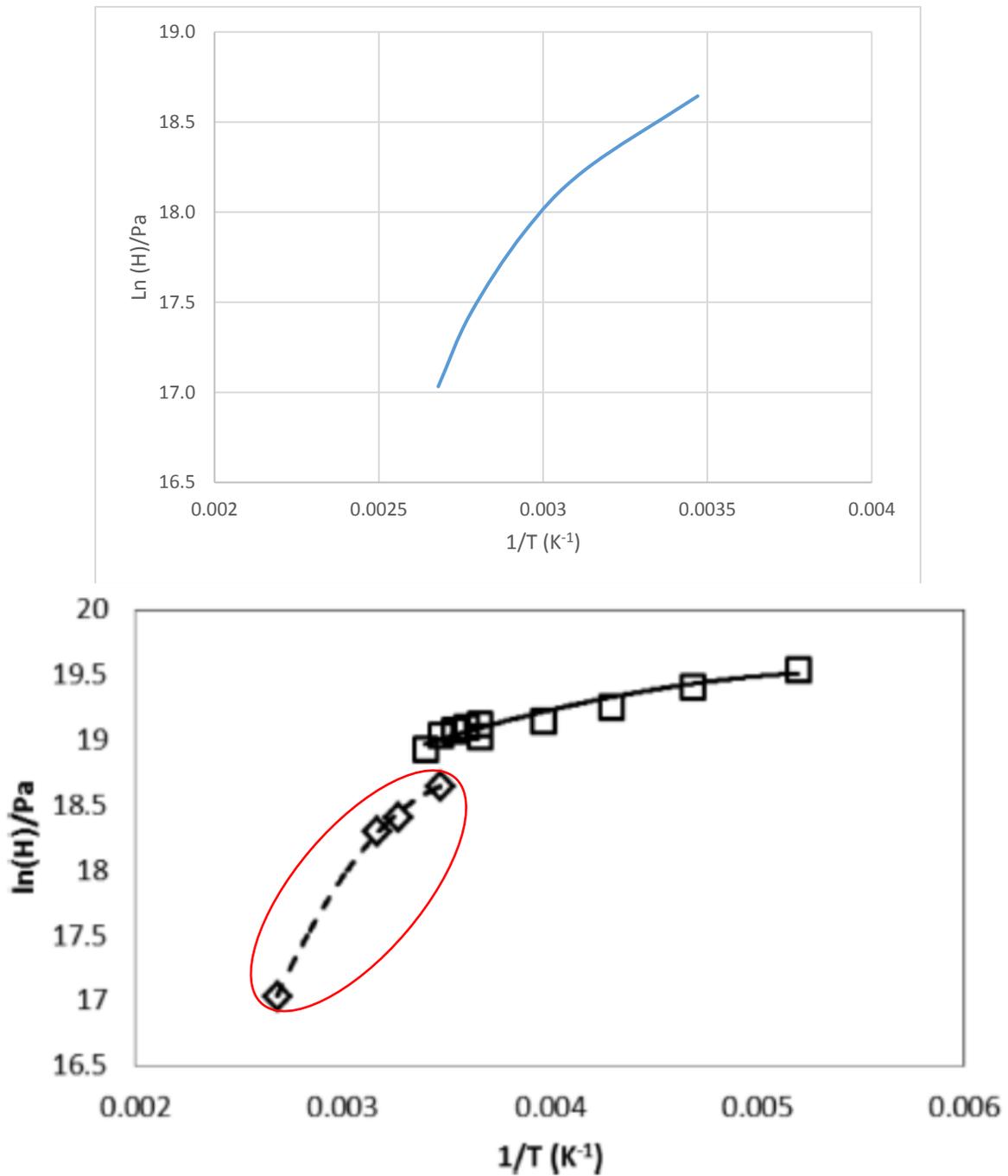
Con las ecuaciones (1) y (2) y los valores de las Tablas A.4.5 y A.4.6 se calcularon las constantes de Henry en función de la temperatura para el acetato de metilo y dimetiléter y se comparó con los datos experimentales reportados, como se puede ver en las Figuras A.4.13 y A.4.14. Como se puede observar en la Figura A.4.13, la predicción de la ecuación es muy cercana a los datos experimentales reportados, bajo un punto de vista visual que se ve corroborado por el valor de desviación absoluta promedio reportado en el artículo de Trinh *et al.* [76]. Por lo tanto, se considera válida la ecuación (1) aplicada al sistema hidrógeno/acetato de metilo.

Analizando también la Figura A.4.14, la aproximación a los datos experimentales es buena desde un punto de vista visual, corroborado también por el valor de 1% de desviación absoluta promedio para el sistema de hidrógeno en dimetiléter [76]. Observando las temperaturas límites para la ecuación de Antoine reportadas en la Tabla A.4.6, estas temperaturas cubren los intervalos de las temperaturas límite para la ecuación de Harvey de tres parámetros, esto significa, que la limitante del rango de temperaturas de cálculo serán los intervalos de temperatura de la ecuación de Harvey reportados en la Tabla A.4.5.

Los intervalos de temperatura de la ecuación de Harvey están limitados por los datos experimentales encontrados, pudiéndose en teoría extrapolar más allá de esos rangos, principalmente a altas temperaturas, hasta alcanzar el punto crítico del solvente. Sin embargo, debido a que la mayoría de los datos de la constante de Henry están a baja temperaturas, al extrapolar a altas temperaturas los parámetros  $a'$  y  $b'$  pueden tener muy grandes incertidumbres [76].



**Figura A.4.13.** Constante de Henry de hidrógeno en acetato de metilo. (Los datos experimentales para el acetato de metilo se indican en triángulos).



**Figura A.4.14.** Constante de Henry de hidrógeno en dimetiléter. (Los datos experimentales para el dimetiléter se indican en rombos).

Debido a lo anterior, se interpoló solamente entre los límites de temperatura reportados para cada sistema, que corresponden a las temperaturas de 288K (límite inferior del dimetiléter) hasta 313K (límite superior del acetato de metilo), o en otras

palabras, se interpoló entre los rangos de temperatura comunes a los sistemas hidrógeno/acetato de metilo e hidrógeno/dimetiléter, debido a la existencia de datos experimentales en cada sistema que se pueden promediar para la obtención del sistema hidrógeno/acetaldehído. Para promediar se usó la media aritmética, dando por resultado los valores de la constante de Henry mostrados en la Tabla A.4.7.

**Tabla A.4.7.** Constante de Henry para acetato de metilo, dimetiléter y acetaldehído.

| T(K)  | H (acetato metilo)<br>Pa | H (Dimetiléter)<br>Pa | H (acetaldehído)<br>Pa |
|-------|--------------------------|-----------------------|------------------------|
| 288.0 | 368930606                | 125225708             | 247078157              |
| 290.5 | 362147593                | 121847708             | 241997651              |
| 293.0 | 355536480                | 118465499             | 237000990              |
| 295.5 | 349089732                | 115083646             | 232086689              |
| 298.0 | 342800271                | 111706443             | 227253357              |
| 300.5 | 336661442                | 108337912             | 222499677              |
| 303.0 | 330666979                | 104981820             | 217824400              |
| 305.5 | 324810981                | 101641682             | 213226332              |
| 308.0 | 319087881                | 98320772              | 208704327              |
| 310.5 | 313492427                | 95022132              | 204257280              |
| 313.0 | 308019654                | 91748581              | 199884118              |

Con los valores de la Tabla A.4.7 se puede graficar el  $\ln(H)$  vs  $1/T$  y tal como lo afirma el artículo de Trinh *et al.* [76], la constante de Henry del acetato de metilo deberá ser mayor a la constante de Henry del acetaldehído y ésta última deberá ser mayor a la constante de Henry del dimetiléter. Esto lo podemos ver en la Figura A.4.15.

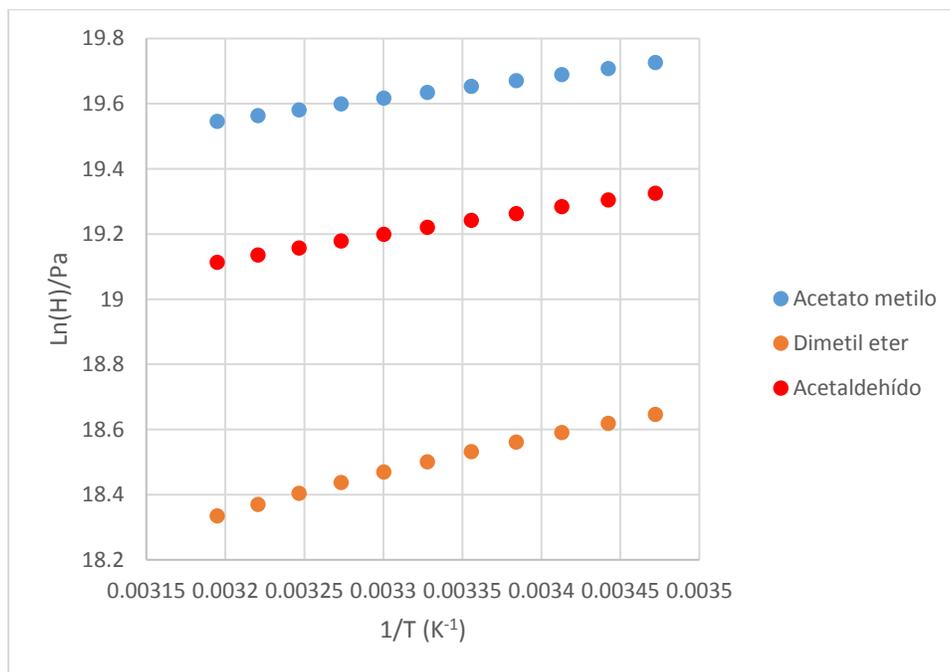
Como se observa en la Figura A.4.15, los cálculos son consistentes con lo que sugiere el artículo, situando la constante de Henry del aldehído entre las familias de ésteres y éteres. Por consecuencia, se consideran válidos estos valores y se introducirán en Aspen Plus para el respectivo cálculo, a pesar de que el rango de temperatura es corto (25K).

Para introducir la constante de Henry en función de la temperatura para el sistema hidrógeno/acetaldehído, Aspen Plus nos pide que la constante de Henry bajo la siguiente expresión [68]:

$$\ln H_i = a_{iA} + \frac{b_{iA}}{T} + c_{iA} \ln T + d_{iA} T + \frac{e_{iA}}{T^2} \text{ para } T_L \leq T \leq T_H \quad (3)$$

Siendo,

- $a_{i,A}$ ;  $b_{i,A}$ ;  $c_{i,A}$ ;  $d_{i,A}$ ;  $e_{i,A}$ : parámetros de interacción binaria (BIP).
- $T_L$ : Temperatura límite inferior.
- $T_H$ : Temperatura límite superior.



**Figura A.4.15.** Constantes de Henry para acetato de metilo, acetaldehído y dimetiléter.

En la mayoría de los casos de los BIP para la Ley de Henry en Aspen Plus el parámetro  $e_{i,A}$  es igual a cero. Entonces, se hizo una regresión no lineal de la siguiente expresión [68]:

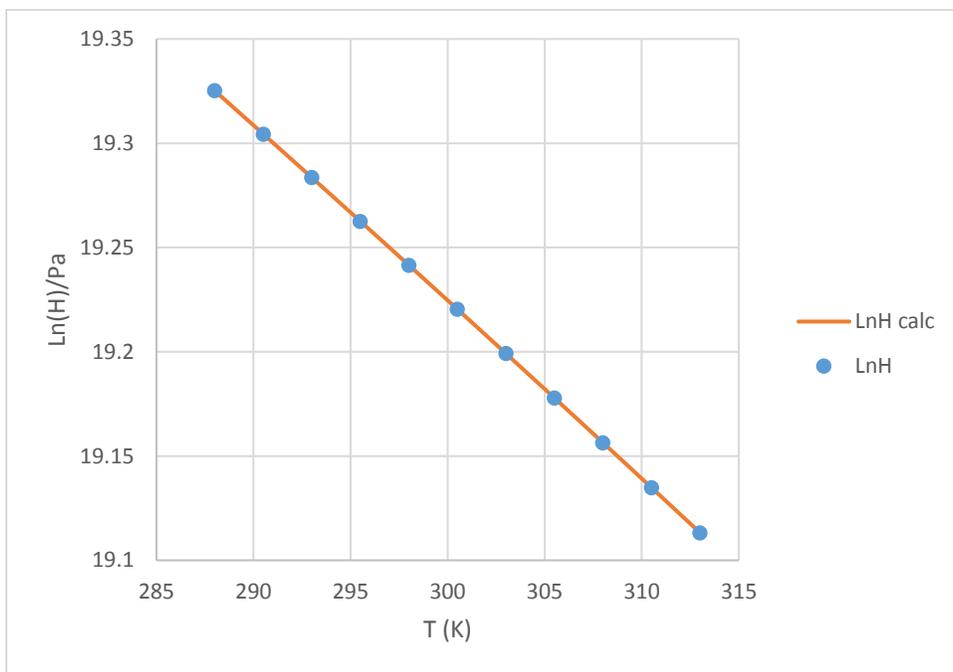
$$\ln H_i = a_{iA} + \frac{b_{iA}}{T} + c_{iA} \ln T + d_{iA} T \text{ para } T_L \leq T \leq T_H \quad (4)$$

Para realizar la regresión de datos no lineal, se utilizó el programa Polymath 6.0. El algoritmo de resolución requiere un valor de entrada por cada parámetro a calcular, en este caso en particular, requiere cuatro valores iniciales para realizar el cálculo, siendo los valores que se encuentran muy sensibles a este vector de entrada. Por este motivo, se realizaron regresiones escalonadas, es decir, primero una regresión de datos con los dos primeros parámetros (regresión lineal), que permitió obtener los valores de  $a_{i,A}$  y  $b_{i,A}$  que sirvieron de valores de arranque para una regresión no lineal con valor inicial de 1 para  $c_{i,A}$ . Del mismo modo se hizo para el último parámetro, donde se obtuvieron los resultados reportados en la Tabla A.4.8, con un valor de ajuste  $R^2=1$ . En la misma tabla se reportan las incertidumbres de los parámetros calculados para un intervalo de confianza del 95%.

La figura A.4.16 muestra un excelente ajuste entre los parámetros de interacción binaria calculados y reportados en la Tabla 14 y el logaritmo de la constante de Henry para el sistema estudiado. Los datos de la tabla 14 son los que se introducen a Aspen Plus, verificando que las unidades de temperatura sean absolutas y que las unidades de la constante de Henry sean Pa ( $N/m^2$ ). Cabe anotar que Aspen calculará una extrapolación lineal de  $\ln H_i$  vs  $T$  si el sistema está fuera de los límites [68].

**Tabla A.4.8.** Parámetros de interacción binaria sistema hidrógeno/acetaldehído.  $H_i$  en Pa.

| Parámetro       | Valor      | Incertidumbre |
|-----------------|------------|---------------|
| $a_{iA}=A_{ij}$ | -22.8928   | 6.478086      |
| $b_{iA}=B_{ij}$ | 1003.298   | 170.4503      |
| $c_{iA}=C_{ij}$ | 8.072018   | 1.135585      |
| $d_{iA}=D_{ij}$ | -0.0242263 | 0.0018907     |
| Tlower (K)      | 288        | ---           |
| Tupper (K)      | 313        | ---           |



**Figura A.4.16.** Ajuste de los BIP al sistema hidrógeno/acetaldehído.