



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΚΟΣΜΗΤΟΡΑΣ

Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου • ΤΗΛ.: 7723572, FAX: 7723571

Αρ.Πρωτ.: 9338

Αθήνα, 13/11/15

Προς τα Μέλη ΔΕΠ της
Σχολής Μηχ/γων
Μηχ/κών

ΠΡΟΣΚΛΗΣΗ

Σας προσκαλούμε στην παρουσίαση της Διδακτορικής Διατριβής του **ΑΤΣΟΝΙΟΥ Κωνσταντίνου**, Διπλωματούχου **Μηχανολόγος Μηχανικός του ΕΜΠ**, που θα πραγματοποιηθεί την Παρασκευή 20 Νοεμβρίου 2015, ώρα 16:00μ.μ. στην Αίθουσα Συνεδρίασης της Γ.Σ. της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών- Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου. Το Θέμα της Διδακτορικής Διατριβής είναι:

«Ολοκληρωμένος σχεδιασμός προηγμένων διεργασιών δέσμευσης άνθρακα και παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων από CO₂ και βιομάζα»

Επισυνάπτεται περίληψη της παραπάνω Διδακτορικής Διατριβής

Ο ΚΟΣΜΗΤΟΡΑΣ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ



Η. ΤΑΤΣΙΟΠΟΥΛΟΣ
Καθηγητής Ε.Μ.Π



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ & ΛΕΒΗΤΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

**ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ CO₂ ΚΑΙ ΒΙΟΜΑΖΑ**

Κωνσταντίνος Α. Ατσόνιος
Διπλ. Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων Καθηγητής: Εμμ. Κακαράς

Αθήνα, 2015

Summary

Scope of this Thesis is the design, the process integration and the simulation of various advanced energy systems, the common feature of which is the absence or the minimization of GHG emissions. The main issues that are attempted to be addressed in this Thesis are related to the terms and frames of proper and feasible operation of innovative energy systems. Through the process modeling (Aspen PlusTM), numerous valuable conclusions are extracted related to the design and operation of the total systems and each of the sub-process that compose them. Moreover, the basic economic indexes that determine their economic feasibility of the under investigation concepts are estimated by means of the techno-economic analysis on them.

In the first chapter, the methodology followed for the selection of the energy systems that are investigated in this Thesis is explained. In first, a brief discussion is made concerning the prediction of the worldwide energy consumption and CO₂ emissions derived from the fossil fuel combustion. At a second level, the predominant strategic options for the drastic reduction of the anthropogenic GHG emissions are defined and presented: a) Carbon Capture and Storage (CCS), b) Carbon Capture and Utilization (CCU) and c) Biomass exploitation for advanced fuels and chemicals production. As far as the CCS is concerned, the analysis is distinguished by the fuel type (natural gas or coal) whereas regarding to the CCU, more attention is paid on the CO₂ conversion into alcohols (methanol and ethanol) through catalytic hydrogenation. Concerning the biomass utilization route, the investigation was focused on the biomass conversion into value added fuels and chemicals such higher alcohols and aviation biofuels.

The aim of the second chapter is to present a natural gas (NG) fired power plant where Pd membranes are employed for the CO₂ capture leading to a near zero GHG emissions energy system. According to this concept, natural gas is transformed into a H₂-rich fuel through the consecutive processes of autothermal reforming and water gas shift reaction. Pure hydrogen is recovered through Pd membranes and is led to be combusted in GT. The methodology that is adopted for the selection of the best design of the process in terms of system optimization is presented in detail for each section/unit. Next, a sensitivity analysis of several operating parameters is performed in order to determine the key parameters that maximize the plant efficiency and minimize the total required membrane area. Simulation results showed that the Pd membranes employed with NGCC with 90% CO₂ capture efficiency can reach a net efficiency equal to 50.82%, revealing it as the most efficient option for CO₂ capture in a NG fired system, as far as the net efficiency is concerned. From the economic analysis it is concluded that the investment cost, which is strongly influenced by the membrane area requirement, plays the most important role on the total plant cost. From this evaluation it is shown that the case with the optimum (i.e. minimum) membrane area can achieve a CO₂ avoidance cost 7.4% lower than the MDEA base case.

In the third chapter, the most important post combustion carbon capture technologies i.e. the amines scrubbing, and the Calcium looping, are investigated in order to compare their efficient application in large scale fossil fired power plants in comparison with oxyfuel combustion. The post combustion capture techniques differently affect the power plant: the amine system consumes steam for stripping (reboiler), whilst calcium sorbents regeneration process consumes fuel. On the other hand, oxyfuel technology has to suffer the power consumption penalties for the oxygen production from an Air Separation Unit. The

comparative tool used is the exergetic analysis of the most significant processes employed in these schemes techniques. The carbonation/calcination process is the most energetically and exergetically efficient with the lowest exergy penalty (-9.0%, whereas in the amine and oxyfuel case is -10.0% and -9.5% respectively), even though a considerable amount of exergy (22.3% of total exergy in fuel) is lost in the CaL unit. In the MEA case, 7.7% of the exergy input was calculated that is lost in the capture unit and 1.0% during CO₂ compression. In the oxy-combustion case, the ASU is the main unit where most of the exergy losses for CO₂ capture are observed (5.1% of the total exergy input in the system).

In the fourth chapter, various design and operating aspects are investigated for the valorization of industrially captured CO₂ towards methanol production and the circumstances under of which this concept can be economically viable. Cost breakdown in various Power-to-Fuel concepts confirm that hydrogen cost is the most crucial factor. Several power delivery options for hydrogen production through electrolysis are compared for their economics. The use of cheap electricity in conjunction with adequate time coverage throughout the annum is of high importance for lowering the overall H₂ production costs. Also, a Power-to-Fuel system integrated with a coal fired power plant can be an interesting option for excess power transformation when the electricity sell is not profitable. The economic analysis on the H₂ production scheme revealed that each of the three main parameters for the determination of the H₂ cost (electrolyzer capital cost, electricity cost and storage cost) can play the key role in the feasibility of the plant depending on the concept each time. A considerable effort is needed in order the CO₂ derived fuels to reach a competitive level in the global market.

The fifth chapter is dedicated to the investigation of various design aspects for the valorization of industrially captured CO₂ towards methanol and/or ethanol. In the framework of the CO₂ conversion unit, two novel concepts are examined aiming to the improvement of the process performance, one for methanol and another for ethanol production. For the methanol case ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$), a new scheme of employing a membrane reactor with high selectivity either in methanol permeation (organophilic) or in water permeation (hydrophilic) is explored via process simulation. The methanol extraction has a beneficial effect on the methanol yield and requires a more compact sized reactor. In ethanol case ($2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$), a new process configuration through the intermediate DME (di-methyl ether) synthesis is presented and compared to the conventional method based on CO₂ conversion to CO in a reverse water gas shift (rWGS) reactor followed by the mixed alcohol synthesis reactor. The novel synthesis route via DME has a higher efficiency (total energy efficiency: 70.3% on LHV basis whereas the corresponding efficiency of the conventional scheme is 63.2%) because of lower heat and power demands for its effective operation. From the economic analysis, it is shown that the novel ethanol plant results to lower ethanol production cost than the conventional one through the rWGS by 18% but the high cost for H₂ production through water electrolysis keeps it far for competitive levels.

In the framework of the biomass utilization, the sixth chapter is related with the synthesis of Higher Alcohols (i.e. ethanol, plus C₃-C₄) from biomass gasification. These compounds could be used directly as fuel or fuel additives or as important intermediates for the chemical industry. A comparison is performed between the different process configurations. All steps and important unit operations are modeled and presented with the aim to correctly evaluate the peripheral energy requirements and conclude with the overall thermodynamic limitations of the processes. The differentiation between black liquor and solid biomass gasification, the type of catalyst employed, and the effect of the recycling scheme adopted for the reutilization of unconverted syngas are evaluated. The design has to cope with the limited yields and poor selectivity of catalysts developed so far. The gas cleaning is different depending on the different

requirements of the catalysts as far as H₂S purity. The process simulation results reveal that the CO hydrogenation to higher alcohols is favoured by high pressure, temperature around 325 °C and high reactor residence times. A biorefinery using modified Fisher – Tropsch (FT) catalysts (MoS₂) prevail over modified MeOH catalyst (Cu-Zn based) for HA production. The efficiency of HA production in HHV terms can reach up to 25%.

In the seventh chapter, the conceptual process design for the production of branched paraffins with high carbon number is presented, based on the upgrading of alcohols synthesized from biomass-derived syngas and the economic evaluation and comparison with the Fischer-Tropsch (FT) process and biochemical pathways. Two routes, one based on n-butanol and another on isobutanol upgrading, are described and modeled. The flow sheeting results reveal high performance for both process configurations, resulting in an aviation fuel yield 0.172kg/kg_{feedstock} and a thermal efficiency of 40.5% in the case of employing a modified Methanol catalyst for the mixed alcohols synthesis (MAS). Such alternative pathways offer higher efficiencies compared to FT synthesis because specific products such as C₁₂₊ branched paraffins for jet fuel applications are achieved with higher selectivity in the conversion processes. The water balance at the whole process reveals that the annual demands for fresh water from a 190MW_{th} biorefinery plant are 641000m³, emerging the water management as an important issue with considerable environmental impacts. Simulations of the overall process show a rather high biomass carbon to product utilization ratio (up to 30%) leading to relative low CO₂ emissions. The economic evaluation reveals that the minimum jet fuel selling price in a FT plant (1.24 €/l jet fuel) is lower than the corresponding price in a MAS plant (1.49 €/l and 1.28 €/l for cases with different catalysts). The biochemical route based on Acetone-Butanol-Ethanol fermentation is considered as the most economically desirable option (0.82 €/l). Moreover, the option of selling organic compounds, which are produced intermediately (i.e. light and heavy olefins, C4 alcohol isomers) via the alcohols' upgrading processes was proved promising enough for the feasibility of such biorefineries plants.

Σύνοψη

Ο σκοπός αυτής της διατριβής είναι η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση προηγμένων ενεργειακών συστημάτων που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό τις ελαχιστοποιημένες –αν όχι μηδενικές- εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Τα βασικά ζητήματα που τίθενται προς διερεύνηση αφορούν το πλαίσιο και τις συνθήκες για την σωστή και αποδοτική λειτουργία νέων ενεργειακών συστημάτων που δεν έχουν έως τώρα μελετηθεί. Πολλά και χρήσιμα συμπεράσματα προκύπτουν από την μοντελοποίηση αυτών των συστημάτων σε Aspen PlusTM καθώς και από την οικονομοτεχνική ανάλυση. Αυτά σχετίζονται με το σχεδιασμό, τη λειτουργία όχι μόνο των συστημάτων συνολικά αλλά και των επιμέρους διεργασιών που τα αποτελούν και με την οικονομική βιωσιμότητα αυτών.

Στο πρώτο κεφάλαιο εξηγείται το πλαίσιο και οι θεματικές περιοχές που εντάσσονται τα ενεργειακά συστήματα που μελετώνται στην εν λόγω διατριβή. Αρχικά γίνεται μια σύντομη παρουσίαση σχετικά με τις ενεργειακές καταναλώσεις παγκοσμίως και τις εκπομπές CO₂ που προέρχονται από την εκμετάλλευση ορυκτών καυσίμων. Σε δεύτερο επίπεδο παρατίθενται οι κυρίαρχες στρατηγικές για τη δραστική μείωση των εκπομπών αυτών: α) Δέσμευση CO₂ και αποθήκευση, β) Δέσμευση CO₂ και επαναξιοποίηση και γ) αξιοποίηση βιομάζας για την παραγωγή προηγμένων καυσίμων και υλικών. Σχετικά με την πρώτη επιλογή, η ανάλυση γίνεται για θερμικούς σταθμούς με διαφορετικό τύπο καυσίμου (φυσικό αέριο ή στερεός άνθρακας), ενώ σχετικά με τη δεύτερη επιλογή περισσότερη έμφαση δίνεται στη μετατροπή του CO₂ σε αλκοόλες (μεθανόλη και αιθανόλη) μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης. Όσον αφορά την περίπτωση της αξιοποίησης της βιομάζας αυτή επικεντρώθηκε στη μετατροπή αυτής σε ανώτερης ποιότητας καύσιμα και χημικές ενώσεις, όπως ανώτερες αλκοόλες και αεροπορικά βιοκαύσιμα.

Ο σκοπός του δεύτερου κεφαλαίου είναι η διερεύνηση της εφαρμογής της τεχνολογίας μεμβρανών παλλαδίου (Pd) για τη δέσμευση CO₂ από συνδυασμένο κύκλο φυσικού αερίου σε μια λειτουργία με ελαχιστοποιημένες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με την υπό εξέταση διεργασία, το φυσικό αέριο μετατρέπεται σε ένα αέριο καύσιμο πλούσιο σε υδρογόνο μέσω διαδοχικών θερμοχημικών διεργασιών. Το υδρογόνο αυτό διαχωρίζεται από το CO₂ στις μεμβράνες και οδηγείται προς καύση στον αεριοστρόβιλο. Μεταξύ των στόχων είναι ο προσδιορισμός του βέλτιστου σχεδιασμού και ο καθορισμός των παραμέτρων λειτουργίας για μέγιστη απόδοση, σε συνδυασμό με χαμηλό κόστος ηλεκτροπαραγωγής. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν ότι η διάταξη που προτείνεται μπορεί να φτάσει το 50.82% καθαρή απόδοση με ταυτόχρονη απόδοση δέσμευσης CO₂ ίση με 90%, καθιστώντας την υπό εξέταση τεχνολογία ως την πιο αποδοτική επιλογή για δέσμευση CO₂ από ενεργειακά συστήματα φυσικού αερίου. Από την οικονομική ανάλυση προκύπτει ότι το κόστος των μεμβρανών, που εξαρτάται κατά πολύ από την επιφάνειά τους, παίζει σημαντικό ρόλο στην όλη επένδυση. Στην οικονομικά βέλτιστη περίπτωση, το κόστος αποφυγής CO₂ μπορεί δυνητικά να γίνει 7.4% μικρότερο από αυτό της περίπτωσης αμινών με MDEA.

Στο τρίτο κεφάλαιο εξετάζονται οι πιο σημαντικές τεχνολογίες δέσμευσης CO₂ δηλαδή έκπλυση με αμίνες, κύκλος ασβεστίου και καύση με καθαρό οξυγόνο, υπό το πρίσμα της αποδοτικότητάς τους και τη δυνατότητα βελτίωσής τους κατά την εφαρμογή τους σε λιθανθρακικό θερμοηλεκτρικό σταθμό. Οι μετά καύσης δέσμευσης τεχνολογίες επιδρούν διαφορετικά στη λειτουργία του σταθμού: οι αμίνες

καταναλώνουν ατμό για την αναγέννηση του διαλύτη, ενώ για την αναγέννηση των στερεών ασβεστίου καταναλώνεται καύσιμο. Από την άλλη μεριά, η τεχνολογία καθαρού οξυγόνου έχει να κάνει με υψηλές καταναλώσεις στη μονάδα διαχωρισμού του αέρα για την παραγωγή του καθαρού οξυγόνου. Ως εργαλείο σύγκρισης αυτών των τεχνολογιών επιλέχθηκε η εξεργειακή ανάλυση. Στην περίπτωση των αμινών (MEA), 7.7% της συνολικής εξεργειας που εισέρχεται στο σταθμό καταστρέφεται στη μονάδα δέσμευσης και 1.0% κατά τη συμπίεση του διοξειδίου του άνθρακα. Αν και ένα σημαντικό ποσό εξεργειας (22.3% της συνολικής στο καύσιμο) χάνεται στη μονάδα κύκλου του ασβεστίου, η εν λόγω διεργασία είναι η πιο αποδοτική τόσο από ενεργειακής όσο και εξεργειακής πλευράς με τη μικρότερη ποινή εξεργειας (-9.0%). Στην περίπτωση της καθαρής καύσης με οξυγόνο, η παραγωγή οξυγόνου στη μονάδα διαχωρισμού του αέρα είναι η διεργασία με τις περισσότερες εξεργειακές απώλειες (647.8 kJ/kg_{CO2}).

Ο σκοπός του τέταρτου κεφαλαίου είναι η διερεύνηση διαφόρων στοιχείων και παραμέτρων για την επαναξιοποίηση του δεσμευμένου CO₂ προς παραγωγή μεθανόλης σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Τα στοιχεία αυτά σχετίζονται με την πηγή παραγωγής ενέργειας που απαιτείται κυρίως για την παραγωγή υδρογόνου, την τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα και τη διαχείριση (μεταφορά και αποθήκευση) των αέριων αντιδρώντων (H₂ και CO₂). Η ανάλυση κόστους σε διάφορες περιπτώσεις συστημάτων παραγωγής καυσίμων από ενέργεια επιβεβαιώνουν ότι το κόστος υδρογόνου είναι ο πιο κρίσιμος παράγοντας. Διάφορες επιλογές για τη μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή του υδρογόνου μελετώνται και συγκρίνονται όσον αφορά την οικονομική τους βιωσιμότητα. Η χρήση φτηνής ηλεκτρικής ενέργειας σε συνδυασμό με το μεγάλο συντελεστή χρησιμοποίησης είναι απαραίτητα για την μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου. Επίσης, η σύνδεση τέτοιων συστημάτων με λιθανθρακικό σταθμό παραγωγής ενέργειας είναι μια ενδιαφέρουσα ιδέα για την εκμετάλλευση της περίσσειας ηλεκτρικής ενέργειας όταν η πώλησή της στο δίκτυο δεν καθίσταται συμφέρουσα. Κάθε μια από τις παραμέτρους για τον καθορισμό του κόστους του υδρογόνου (κόστος κεφαλαίου του ηλεκτρολύτη, κόστος ηλεκτρισμού και κόστος αποθήκευσης του υδρογόνου) μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στη βιωσιμότητα κάθε σχεδίου αναλόγως το σχέδιο κάθε φορά. Πάντως, μεγάλη προσπάθεια θα πρέπει να καταβληθεί έτσι ώστε τα καύσιμα που προέρχονται από την επαναξιοποίηση του CO₂ να φτάσουν ένα ανταγωνιστικό επίπεδο στην αγορά.

Το πέμπτο κεφάλαιο αφορά την διερεύνηση διαφόρων στοιχείων σχεδιασμού για την αποδοτικότερη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε υψηλής αξίας καύσιμα. Δυο καινοτόμες διεργασίες παρουσιάζονται για τη βελτίωση της παραγωγής αλκοολών, ένα για μεθανόλη και ένα για αιθανόλη. Στην περίπτωση της μεθανόλης (CO₂+3H₂ → CH₃OH+H₂O) παρουσιάζεται ένα νέο σχήμα βασισμένο σε καταλυτικούς αντιδραστήρες με μεμβράνες με υψηλή διαπερατότητα είτε από μεθανόλη (οργανόφιλες) ή από νερό (υδρόφιλες). Η απομάκρυνση μεθανόλης στην πρώτη περίπτωση έχει ευεργετική επίδραση στην παραγωγικότητα της μεθανόλης, μειώνοντας τον απαιτούμενο όγκο του αντιδραστήρα. Στην δεύτερη περίπτωση (2CO₂+6H₂ → C₂H₅OH+3H₂O), παρουσιάζεται για πρώτη φορά μια νέα διάταξη για την παραγωγή της αιθανόλης μέσω ενδιάμεσης παραγωγής DME. Συγκρινόμενο με τον συμβατικό τρόπο παραγωγής μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης (CO₂+H₂ → CO+H₂O → C₂H₅OH) προκύπτει ότι το προτεινόμενο σχήμα έχει υψηλότερη απόδοση λόγω των χαμηλότερων θερμικών και ενεργειακών απαιτήσεων. Η οικονομική ανάλυση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το κόστος παραγωγής στο πρωτότυπο σχήμα είναι χαμηλότερο κατά 18% από αυτό που βασίζεται στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης.

Στο πλαίσιο της διερεύνησης τρόπων αξιοποίησης της βιομάζας, το έκτο κεφάλαιο σχετίζεται με την σύνθεση ανώτερων αλκοολών (αιθανόλη, προπανόλη κτλ) μέσω θερμοχημικών διεργασιών (αεριοποίηση

βιομάζας). Αυτές οι ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε απευθείας ως καύσιμα ή προσθετικά καυσίμων ή σαν βάση για την σύνθεση άλλων χημικών ουσιών. Παρουσιάζονται και συγκρίνονται δυο διαφορετικές διατάξεις διεργασιών, καθώς και κάθε υποσύστημα και διεργασία που τις συνθέτουν. Η μοντελοποίηση αυτών έχει σκοπό να προσδιοριστούν όλες οι θερμικές και ενεργειακές απαιτήσεις ενός τέτοιου συστήματος, καθώς και να καθοριστούν τα όρια που τίθενται από θερμοδυναμικής πλευράς στη λειτουργία κάθε διεργασίας. Εξετάζεται η επίδραση του τύπου της πρώτης ύλης βιομάζας που χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό και τη λειτουργία όλου του συστήματος, καθώς και η ανακυκλοφορία και επαναχρησιμοποίηση των αερίων που δεν αντέδρασαν στον αντιδραστήρα σύνθεσης. Οι χαμηλές επιδόσεις των σύγχρονων καταλυτών τέτοιου τύπου (χαμηλή μετατροπή CO και μικρή επιλεκτικότητα σε ανώτερες αλκοόλες) δρουν σαν ανασταλτικός παράγοντας στη λειτουργία του σταθμού και αυτό λαμβάνεται υπόψη στο σχεδιασμό και στον καθορισμό των παραμέτρων λειτουργίας. Το αέριο σύνθεσης και τα αέρια που πρέπει να απομακρυνθούν από αυτό (κυρίως πίσσες, σωματίδια, H₂S και CO₂) καθορίζεται από τον τύπο της πρώτης ύλης και αυτό με τη σειρά του καθορίζει το σύστημα καθαρισμού που θα επιλεγεί. Οι προσομοιώσεις έδειξαν ότι η υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα ευνοείται σε υψηλή πίεση, θερμοκρασία γύρω στους 325 °C και σε μεγάλους χρόνους παραμονής στον αντιδραστήρα. Αυτό επιτρέπει τη μείωση της παροχής των ανακυκλοφορούντων αερίων, γεγονός που οδηγεί στη σημαντική μείωση των ενεργειακών καταναλώσεων τόσο για τη συμπίεση αυτών όσο και για τη λειτουργία του αναμορφωτήρα. Το βιοδιυλιστήριο που χρησιμοποιεί τροποποιημένο καταλύτη Fischer-Tropsch υπερέχει έναντι αυτού με τροποποιημένο καταλύτη για σύνθεση μεθανόλης στην παραγωγή ανώτερων αλκοολών. Η απόδοση στην παραγωγή αυτών των ενώσεων σε βάση Ανώτερης Θερμογόνου Ικανότητας μπορεί να φτάσει έως το 25%.

Τέλος, στο έβδομο κεφάλαιο, παρουσιάζονται δυο πρωτότυποι τρόποι παραγωγής διακλαδισμένων παραφινών βασισμένοι στην αναβάθμιση αλκοολών, που προέρχονται από το ενεργειακό σύστημα που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η ανάλυση περιλαμβάνει την οικονομική αξιολόγηση και σύγκριση αυτών των θερμοχημικών συστημάτων με ανάλογα συστήματα Fischer-Tropsch ή βιοδιυλιστήρια που βασίζονται σε βιοχημικές διεργασίες. Ο ένας τρόπος παραγωγής βασίζεται στην αναβάθμιση N-βουτανόλης ενώ ο άλλος στην ισοβουτανόλης. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν υψηλές επιδόσεις και στα δυο συστήματα, υπολογίζοντας παραγωγικότητα καυσίμου τζετ έως και 0.172kg/kg_{feedstock} και 40.5% θερμικό βαθμό απόδοσης στην περίπτωση που εφαρμόζεται η δεύτερη θερμοχημική διαδρομή παραγωγής. Το ισοζύγιο νερού σε όλο το βιοδιυλιστήριο δυναμικότητας 190 MW_{th} έδειξε ετήσιες ανάγκες φρέσκου ύδατος 641000 m³, αναδεικνύοντας τη διαχείριση του νερού ως ένα μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα για τέτοια προηγμένα συστήματα. Η αξιοποίηση του άνθρακα που εμπεριέχεται στην αρχική βιομάζα είναι σχετικά υψηλή (30%), οδηγώντας σε χαμηλές εκπομπές CO₂. Από την οικονομική αξιολόγηση προέκυψε ότι η ελάχιστη τιμή πώλησης καυσίμου τζετ σε ένα σύστημα Fischer-Tropsch (1.24 €/l jet fuel) είναι ελαφρώς χαμηλότερη από τα προτεινόμενα θερμοχημικά συστήματα (1.49 €/l και 1.28 €/l για τις δυο περιπτώσεις με τους διαφορετικούς καταλύτες), αλλά το σύστημα που βασίζεται στη βιοχημική διεργασία της ζύμωσης Ακετόνης-Βουτανόλης-Αιθανόλης είναι η οικονομικά πιο επιθυμητή επιλογή (0.82 €/l). Επιπλέον, η περίπτωση του να πωλούνται οι οργανικές ενώσεις που παράγονται ενδιάμεσα στη συνολική διεργασία (ελαφρές και βαρείς ολεφίνες και ισομερή C4 αλκοολών) αποδεικνύεται ως πολλά υποσχόμενη για τη βιωσιμότητα τέτοιων σταθμών αξιοποίησης βιομάζας.