



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΗΣ
ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ (Α.Σ.Ρ.Χ.Δ.Ε.)

**Σχεδιασμός και Οικονομική Αξιολόγηση Μονάδας Παραγωγής
Λεβουλινικού Οξέος από Υπολείμματα Κλάδευσης Ελαιόδεντρων**

Διπλωματική Εργασία
του Στοΐλα-Στυλιανού Κοντοβά
Α.Ε.Μ.:5203

Επιβλέπων: Μιχαήλ Χ. Γεωργιάδης, Καθηγητής

Θεσσαλονίκη,
Νοέμβριος 2022

(Η σελίδα αυτή αφέθηκε σκοπίμως κενή)

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε ο σχεδιασμός και η οικονομική αξιολόγηση μονάδας παραγωγής λεβουλινικού οξέος, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη υπολείμματα κλάδευσης ελαιόδεντρων, μια πηγή λιγνοκυτταρινικής βιομάζας που απαντάται σε αφθονία στον ελλαδικό χώρο. Πέραν του κυρίου προϊόντος, αναπόφευκτα παράγονται φορμικό οξύ και φουρφουράλη, τα οποία εμφανίζουν διπλό αζεότροπο με το νερό και πωλούνται ως παραπροϊόντα, αφού προηγουμένως διαχωριστούν. Η μοντελοποίηση, διαστασιολόγηση των συσκευών και οικονομική αξιολόγηση της μονάδας πραγματοποιούνται μέσω του SuperPro Designer™. Κατόπιν σχετικής ανάλυσης, επιλέγεται η δυναμικότητα των 21,3 kMT/yr λεβουλινικού οξέος, ποσότητα παραγόμενη από 15 MT/h βιομάζας. Εξετάζονται, επιπλέον, έξι διατάξεις διαχωρισμού στερεών-υγρών για ένα εύρος ποσοτήτων νερού έκπλυσης και επιλέγεται ο βέλτιστος συνδυασμός, βάσει οικονομικών κριτηρίων. Έτσι, προκύπτει πως το συνολικό κόστος της επένδυσης διαμορφώνεται περί τα 101 $MM€$, με το μοναδιαίο κόστος παραγωγής να είναι 3,48 $€/kg$ λεβουλινικού οξέος (> 98%), ενώ η απόδοση επένδυσης (ROI) και ο χρόνος αποπληρωμής βρίσκονται ίσοι με 28,7% και 3,48 yr , αντιστοίχως. Σε βάθος δεκαπενταετούς λειτουργίας, η καθαρή παρούσα αξία βρίσκεται ίση με 102 $MM€$. Πέραν τούτου, εξετάζεται το ενδεχόμενο ενεργειακής αξιοποίησης ενός ρεύματος αποβλήτων πλούσιου σε λιγνίνη, σενάριο το οποίο τελικώς απορρίπτεται κυρίως λόγω περιβαλλοντικών αιτιών. Πραγματοποιείται, ακόμη, παραμετρική βελτιστοποίηση στις συνθήκες λειτουργίας των ενεργοβόρων αποστακτικών στηλών, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται αύξηση της καθαρής παρούσας αξίας κατά 23% και γενικότερη βελτίωση των οικονομικών δεικτών. Τέλος, εισάγεται αβεβαιότητα στην τιμή πώλησης των προϊόντων και στην τιμή των στοιχείων λειτουργικού κόστους, μέσω ανάλυσης ευαισθησίας για τρεις δυναμικότητες. Από την ανάλυση αυτή, προκύπτει πως δεσπάζοντα ρόλο στην οικονομία της μονάδας κατέχει η τιμή πώλησης του λεβουλινικού οξέος.

Abstract

This work focuses on the design and the economic assessment of a levulinic acid biorefinery plant utilizing as feedstock olive tree pruning waste, an abundant source of lignocellulosic biomass in Greece. Along with the main product, formic acid and furfural are produced, purified, and sold as byproducts. Process modelling, design equipment sizing, and economic evaluation are performed using SuperPro Designer™. A throughput analysis is initially conducted, resulting in an annual production of 21.3 *kMT/yr* levulinic acid, utilizing 15 *MT/h* of raw biomass. Six alternatives of solid-liquid separations are also assessed based on economic criteria. The overall analysis indicates a total capital expenditure of around 101 *MM€*, whilst the unit production cost is estimated around 3.48 *€/kg* levulinic acid (> 98% *wt.*). The return on investment (ROI) and the payback period are 28.7% and 3.48 *yr*, respectively for the basic process configuration. Over a 15-year operating period the net present value (NPV) is estimated 102 *MM€*. Furthermore, a scenario of a possible utilization of a lignin-rich waste stream is assessed and ultimately rejected, mainly due to environmental consideration. A parametric optimization is additionally conducted utilizing selected design variables of the energy consuming distillation columns, resulting in an increase of the NPV of approximately 23%, whilst all the other financial indicators are generally improved. Finally, a sensitivity analysis is performed by investigating the effect of uncertainty regarding selling prices and operating cost for three capacities of the levulinic acid. This analysis shows that the levulinic acid selling price is the most critical factor for the whole investment.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα, πρωτίστως, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Γεωργιάδη για την ουσιαστική αρωγή του, τόσο στην παρούσα εργασία, όσο και στην ακαδημαϊκή μου ζωή εν γένει. Πέραν του επιστημονικού πεδίου που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική, μέσα από τα μαθήματα του κ. Γεωργιάδη, γνώρισα τον τομέα της βελτιστοποίησης, έναν τομέα που με εξέπληξε από την πρώτη στιγμή, και θα συνεχίσει να με εκπλήσσει και στο μέλλον. Η συνέπεια, ο επαγγελματισμός, η τυπικότητα και συνάμα η προσεγγισιμότητά του, κατέστησαν τη συνεργασία μας στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εξαιρετική, γεγονός για το οποίο τον ευχαριστώ ιδιαίτερω.

Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Νικηφόρο Μισαηλίδη, μηχανικό εφαρμογών της Intelligen, Inc, για την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης. Η ευφυΐα και η εμπειρία του, με βοήθησαν να αποκτήσω σημαντικά εφόδια αναφορικά με τον τομέα της μοντελοποίησης και σχεδιασμού διεργασιών. Ευχαριστώ, ακόμη, τον Dr. Demetri Petrides, διευθύνοντα σύμβουλο της Intelligen, για τη μοναδική ευκαιρία που μου προσέφερε να εκπονήσω πρακτική άσκηση, τόσο στο πλαίσιο τούτης της διπλωματικής, όσο και πέραν αυτής.

Θέλω, τέλος, να ευχαριστήσω τους γονείς και τους φίλους μου που ήταν δίπλα μου σε όσα δύσκολα και εύκολα επιφύλασσε αυτή η πενταετής φοίτηση.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	- 1 -
1.1 Γενικά.....	- 1 -
1.2. Λεβουλιτικό Οξύ.....	- 1 -
1.2.1. Ιδιότητες.....	- 1 -
1.2.2. Εφαρμογές και Παράγωγα.....	- 2 -
1.2.3. Παγκόσμια Αγορά.....	- 3 -
1.2.4. Αντιδράσεις Παραγωγής.....	- 4 -
1.2.5. Βιομηχανική Παραγωγή – Διεργασία Biofine.....	- 7 -
1.3. Φορμικό Οξύ.....	- 10 -
1.4. Φουρφουράλη.....	- 10 -
1.5. Επιλογή Πρώτης Ύλης.....	- 13 -
1.6. Βασικές Εξισώσεις Υπολογισμού Κόστους.....	- 16 -
Κεφάλαιο 2: Περιγραφή Διεργασίας Παραγωγής Λεβουλιτικού Οξέος.....	- 18 -
2.1. Γενικά Στοιχεία.....	- 18 -
2.2 Προεπεξεργασία και αντίδραση προς λεβουλιτικό οξύ (περιοχή 100).....	- 19 -
2.3. Διαχωρισμός στερεών-υγρών (περιοχή 200).....	- 26 -
2.4. Διαχωρισμός Λεβουλιτικού Οξέος (περιοχή 300).....	- 29 -
2.5. Διαχωρισμός Μυρμηκικού Οξέος (περιοχή 400).....	- 32 -
2.6. Διαχωρισμός Φουρφουράλης (περιοχή 500).....	- 37 -
Κεφάλαιο 3: Σχεδιασμός της Μονάδας.....	- 42 -
3.1. Εξάρτηση οικονομικών παραμέτρων από τη δυναμικότητα και επιλογή δυναμικότητας μελέτης.....	- 42 -
3.2. Εξάρτηση ποσοστιαίας σύστασης στοιχείων λειτουργικού κόστους από τη δυναμικότητα.....	- 46 -
3.3. Σύνθεση και παραμετρική ανάλυση διεργασιών διαχωρισμού στερεών-υγρών.....	- 47 -
Κεφάλαιο 4: Οικονομική Αξιολόγηση.....	- 59 -
Κεφάλαιο 5: Παραμετρική Βελτιστοποίηση, Ενεργειακή Αξιοποίηση Αποβλήτων και Ανάλυση Ευαισθησίας.....	- 66 -
5.1. Παραμετρική Βελτιστοποίηση.....	- 66 -
5.2. Ενεργειακή Αξιοποίηση του Ρεύματος Στερεών Αποβλήτων.....	- 70 -
5.3. Ανάλυση Ευαισθησίας.....	- 74 -
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	- 81 -
6.1. Ανακεφαλαίωση και συμπεράσματα.....	- 81 -
6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	- 83 -
Βιβλιογραφία.....	- 85 -

Παράρτημα	- 91 -
A.1. Διαστασιολόγηση και Κοστολόγηση Εξοπλισμού	- 91 -
A.2. Ανάλυση Χρηματοροών	- 93 -
A.3 Χωρισμός του διαγράμματος ροής σε τμήματα (flowsheet sections)	- 95 -
A.4. Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου	- 98 -
A.5 Επιλογή ορίου ανεκτικότητας	- 102 -

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Πιθανή ζήτηση λεβουλινικού οξέος λόγω των παραγώγων του	- 4 -
Πίνακας 1.2: Φυσικές ιδιότητες λεβουλινικού και φορμικού οξέος [23], και φουρφουράλης [29]	- 12 -
Πίνακας 1.3: Σύσταση υπολειμμάτων κλαδέματος ελαιόδενδρων (% κατά βάρος επί ξηρής βάσης)	- 15 -
Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του αντιδραστήρα εμβολικής ροής	- 19 -
Πίνακας 2.2: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης	- 20 -
Πίνακας 2.3: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 100 (ρεύματα S-101 έως S-108)	- 23 -
Πίνακας 2.4: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 100 (ρεύματα S-109 έως S-118)	- 25 -
Πίνακας 2.5: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 200 (ρεύματα από S-201 έως S-210) ...	- 28 -
Πίνακας 2.6: Συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών – περιοχή 300	- 29 -
Πίνακας 2.7: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 300 (ρεύματα από S-301 έως S-310) ...	- 31 -
Πίνακας 2.8: Συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών – περιοχή 400	- 32 -
Πίνακας 2.9: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 400 (ρεύματα από S-401 έως S-410)	- 36 -
Πίνακας 2.10: Συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών – περιοχή 500	- 37 -
Πίνακας 2.11: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 500 (ρεύματα από S-501 έως S-509)	- 40 -
Πίνακας 2.12: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 500 (ρεύματα από S-510 έως S-518)	- 41 -
Πίνακας 4.1: Τιμές διαφόρων οικονομικών παραμέτρων	- 59 -
Πίνακας 4.2: Τιμές πώλησης προϊόντος και παραπροϊόντων	- 59 -
Πίνακας 4.3: Κόστος μονάδας πρώτων υλών και βοηθητικών παροχών	- 60 -
Πίνακας 4.4: Εκτίμηση παγίου κόστους εγκατάστασης (τιμές σε € 2022)	- 60 -
Πίνακας 4.5: Κόστος εργατικών	- 61 -
Πίνακας 4.6: Απαιτήσεις και κόστος πρώτων υλών σε ετήσια βάση	- 61 -
Πίνακας 4.7: Απαιτήσεις και κόστος βοηθητικών παροχών σε ετήσια βάση	- 61 -
Πίνακας 4.8: Κόστος διαχείρισης και διάθεσης αποβλήτων σε ετήσια βάση	- 62 -
Πίνακας 4.9: Ανάλυση του ετήσιου λειτουργικού κόστους	- 62 -

Πίνακας 4.10: Κερδοφορία βάσει ορισμένων οικονομικών αποτελεσμάτων και δεικτών-	64
-	
Πίνακας 4.11: Περιληπτική παρουσίαση σημαντικότερων αποτελεσμάτων οικονομικής αξιολόγησης	65
Πίνακας 5.1: Συνθήκες λειτουργίας βασικού και βελτιστοποιημένου σχεδιασμού.....	68
Πίνακας 5.2: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 600 (ρεύματα S-601 έως S-611)	72
Πίνακας Π.1: Διαστασιολόγηση και κοστολόγηση του βασικού εξοπλισμού (αρχικός σχεδιασμός)	91
Πίνακας Π2: Ανάλυση Χρηματοροών (ποσά σε χιλιάδες €)	94

Κατάλογος Σχημάτων

Σχ. 1.1: Μοριακή δομή λεβουλικού οξέος (2D)	2
Σχ. 1.2: Πιθανά παράγωγα λεβουλικού οξέος και εφαρμογές τους.....	3
(τροποποιημένο, βάσει πληροφοριών της αναφ. [12]).....	3
Σχ. 1.3: Επισκόπηση της παραγωγής λεβουλικού οξέος από βιομάζα	7
(απλοποιημένο – εξήχθη βάσει πληροφοριών των αναφ. [10, 12])	7
Σχ. 1.4: Μετατροπή της κυτταρίνης σε λεβουλικό οξύ (κυρίως προϊόν), φορμικό οξύ (παραπροϊόν) και χουμίνες (ανεπιθύμητο παραπροϊόν) κατά τη διεργασία Biofine	9
Σχ. 1.5: Μοριακή δομή φορμικού οξέος.....	10
Σχ. 1.6: Μοριακή δομή φουρφουράλης	11
Σχ. 1.7: Δημοσιεύσεις σχετικές με τα βιοδιυλιστήρια επεξεργασίας ΥΚΕ	14
(«olive tree pruning biorefinery») την περίοδο 2009 – 2022	14
Σχ. 1.8: Σύσταση τροφοδοσίας των ΥΚΕ ως «Stock Mixture».....	16
Σχ. 2.1: Περιοχή προεπεξεργασίας και αντίδρασης προς λεβουλικό οξύ (Περιοχή 100-Α) του διαγράμματος ροής.....	22
Σχ. 2.2: Περιοχή προεπεξεργασίας και αντίδρασης προς λεβουλικό οξύ (Περιοχή 100-Β) του διαγράμματος ροής	24
Σχ. 2.3: Περιοχή διαχωρισμού στερεών-υγρών (περιοχή 200) του διαγράμματος ροής -	27
Σχ. 2.4: Περιοχή διαχωρισμού λεβουλικού οξέος (περιοχή 300) του διαγράμματος ροής	30
Σχ. 2.5: Διάγραμμα ισορροπίας υγρής (μπλε) - αέριας (κόκκινο) φάσης για το μίγμα φορμικού οξέος νερού σε ατμοσφαιρική πίεση	33
Σχ. 2.6: Διάγραμμα ισορροπίας υγρής (μπλε) - αέριας (κόκκινο) φάσης για το μίγμα φορμικού οξέος νερού σε πίεση 0,27 bar (Α) και 2,00 bar (Β).....	34
Σχ. 2.7: Περιοχή διαχωρισμού μυρμηκικού οξέος (περιοχή 400) του διαγράμματος ροής- 35	
-	
Σχ. 2.8: Περιοχή διαχωρισμού φουρφουράλης (περιοχή 500) του διαγράμματος ροής.-	39
Σχ. 3.1: Εξάρτηση του δείκτη ROI από την δυναμικότητα της μονάδας	43
Σχ. 3.2: Εξάρτηση του μοναδιαίου κόστους παραγωγής από τη δυναμικότητα.....	44

Σχ. 3.3: Εξάρτηση της πάγιας επένδυσης από τη δυναμικότητα	45 -
Σχ. 3.4: Εξάρτηση της καθαρής παρούσας αξίας από τη δυναμικότητα	45 -
Σχ. 3.5: Ανάλυση λειτουργικού κόστους για διαφορετικές δυναμικότητες υπό μορφή στοιβαγμένου ραβδογράμματος	46 -
Σχ. 3.6: 1 ^η διάταξη διαχωρισμού στερεών-υγρών, αποτελούμενη από κοχλιωτή πρέσα (K)	48 -
Σχ. 3.7: 2 ^η διάταξη διαχωρισμού στερεών-υγρών, αποτελούμενη από μία κοχλιωτή πρέσα και μία ταινιοφιλτρόπρεσα (KT).....	49 -
Σχ. 3.8: 3 ^η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από μία ταινιοφιλτρόπρεσα (T)	50 -
Σχ. 3.9: 4 ^η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από δύο ταινιοφιλτρόπρεσες (TT)	51 -
Σχ. 3.10: 5 ^η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από μία κοχλιωτή πρέσα.....	52 -
και δύο ταινιοφιλτρόπρεσες με ανακύκλωση (KTTA).....	52 -
Σχ. 3.11: 6 ^η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από μία κοχλιωτή πρέσα.....	53 -
και τρεις ταινιοφιλτρόπρεσες με ανακύκλωση (KTTTA).....	53 -
Σχ. 3.12: Συγκριτικό διάγραμμα των έξι διατάξεων διαχωρισμού στερεών-υγρών	54 -
Σχ. 3.13: Εξάρτηση του δείκτη ROI από την ποσότητα νερού έκπλυσης	55 -
Σχ. 3.14: Εξάρτηση του NPV από την ποσότητα νερού έκπλυσης	56 -
Σχ. 3.15: Εξάρτηση των απωλειών σε λεβουλ. οξύ από την ποσότητα νερού έκπλυσης-	57 -
Σχ. 3.16: Εξάρτηση της συγκέντρωσης λεβουλ. οξέος στο ρεύμα S-210 από την ποσότητα νερού έκπλυσης	57 -
Σχ. 4.1: Ανάλυση ετήσιου λειτουργικού κόστους υπό μορφή κυκλικού διαγράμματος	63 -
Σχ. 4.2: Ανάλυση ετήσιου λειτουργικού κόστους υπό μορφή διαγράμματος εμφωλευμένων παραλληλεπιπέδων (treemap chart)	63 -
Σχ. 5.1: Απόδοση επένδυσης ως συνάρτηση του λόγου B/F ($0,5 \leq B/F \leq 0,9$) για πέντε τιμές του λόγου επαναροής της στήλης C-501.....	67 -
Σχ. 5.2: Απόδοση επένδυσης ως συνάρτηση του λόγου B/F ($0,82 \leq B/F \leq 0,98$) για πέντε τιμές του λόγου επαναροής της στήλης C-501.....	67 -
Σχ. 5.3: Σύγκριση μεταξύ του βασικού και του βελτιστοποιημένου σχεδιασμού επί οικονομικών όρων	68 -
Σχ. 5.4: Σύγκριση της απόδοσης της επένδυσης και του χρόνου αποπληρωμής για τις δύο περιπτώσεις σχεδιασμού.....	69 -
Σχ. 5.5: Περιοχή παραγωγής βοηθητικών παροχών (περιοχή 600) του διαγράμματος ροής	71 -
Σχ. 5.6: Συγκριτικό διάγραμμα των δύο σεναρίων βάσει οικονομικών στοιχείων.....	73 -
Σχ. 5.7: Συγκριτικό διάγραμμα μοναδιαίων τιμών εσόδων και κόστους των δύο σεναρίων	73 -

Σχ. 5.8: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 5\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 15,7 kMT/yr	- 75 -
Σχ. 5.9: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 15\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 15,7 kMT/yr	- 76 -
Σχ. 5.10: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 25\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 15,7 kMT/yr	- 76 -
Σχ. 5.11: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 5\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 23,4 kMT/yr	- 77 -
Σχ. 5.12: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 15\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 23,4 kMT/yr	- 77 -
Σχ. 5.13: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 25\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 23,4 kMT/yr	- 78 -
Σχ. 5.15: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 15\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 34,3 kMT/yr	- 79 -
Σχ. 5.16: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 25\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 34,3 kMT/yr	- 79 -
Σχ. Π.3.1: Επιλογές γραμμής εργαλείων	- 95 -
Σχ. Π.3.2: Γραμμή εργαλείων τμημάτων διαγράμματος ροής (επισημασμένη με κόκκινο)	- 95 -
Σχ. Π.3.4: Παράμετροι υπολογισμού πάγιου κόστους για το τμήμα «Section #1».....	- 97 -
Σχ. Π.3.4: Ανάλυση αναγκών σε ατμό ανά τμήμα και ανά διεργασία/συσκευή	- 98 -
Σχ. Π.4.1: Επιλογή εργαλείου υπολογισμού φυσικής κατάστασης	- 99 -
Σχ. Π.4.2: Αντιπαραβολή των δύο εργαλείων υπολογισμού φυσικής κατάστασης	- 100 -
Σχ. Π.4.3: Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου για το rigorous εργαλείο	- 100 -
Σχ. Π.4.4: Συντελεστές θερμοδυναμικού μοντέλου NRTL	- 101 -
Σχ. Π.4.5: Εξαγωγή δυαδικών διαγραμμάτων μέσω του θερμοδυναμικού μοντέλου .-	- 102 -
Σχ. Π.5.1: Παράθυρο επιλογής ορίου ανεκτικότητας.....	- 103 -

1.1 Γενικά

Η προοδευτική εξάντληση των ορυκτών πόρων, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη διακύμανση στις τιμές τους, δημιουργούν ένα κλίμα αναζήτησης νέων, ανανεώσιμων πρώτων υλών, για την παραγωγή ενέργειας, καυσίμων και χημικών. Ωστόσο, σήμερα, λιγότερο από 5% των παραγόμενων χημικών προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες [1].

Η πιο υποσχόμενη και άφθονη πρώτη ύλη, με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα, είναι η φυτική προέλευσης βιομάζα. Από αυτήν, μέσω της κατάλληλης μεθόδου διάσπασης, μπορούν να παραχθούν χημικά και, δευτερογενώς, προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, που υπερέχουν σημαντικά έναντι των αντίστοιχων προερχόμενων από ορυκτές πρώτες ύλες [2]. Ορισμένοι συγγραφείς, μάλιστα, χαρακτηρίζουν τη φυτική βιομάζα ως το πιο πολλά υποσχόμενο υποκατάστατο των πετροχημικών για μια βιώσιμη, αειφόρο οικονομία [3].

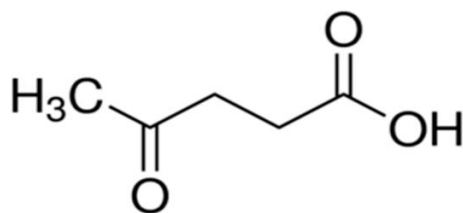
Ένα από αυτά τα χημικά είναι και το λεβουλινικό οξύ, το οποίο αποτελεί και το κύριο προϊόν παραγωγής της μονάδας που εξετάζεται στην παρούσα εργασία. Το λεβουλινικό οξύ, με μια πληθώρα εφαρμογών και χρήσιμων παραγώγων, χαρακτηρίστηκε το 2004 μέσω σχετικής μελέτης που διενεργήθηκε για λογαριασμό του Αμερικανικού Υπουργείου Ενέργειας, ως «ένα από τα δέκα πιο υποσχόμενα χημικά που προέρχονται από βιομάζα» [4]. Σημειώνεται, πως τη θέση αυτή υποστηρίζουν και άλλες μεταγενέστερες δημοσιεύσεις [5, 6], στις οποίες πέραν του παραπάνω οξέος, θέση κατέχει και η φουρφουράλη, ένα παραπροϊόν της παραγωγής λεβουλινικού οξέος για το οποίο θα πραγματοποιηθεί εκτενής αναφορά στη συνέχεια.

1.2. Λεβουλινικό Οξύ

1.2.1. Ιδιότητες

Το λεβουλινικού οξύ είναι ένα οξύ ευθείας ανθρακικής αλυσίδας, αποτελούμενο από πέντε άτομα άνθρακα, το οποίο είναι ακόμη γνωστό ως 4-οξοπεντανοϊκό οξύ και 3-ακέτυλο-προπιονικό οξύ. Έχει κρυσταλλική μορφή και κιτρινωπό προς καφετί χρώμα με οσμή καραμέλας [7]. Το σημείο τήξης του είναι 33 °C, το σημείο βρασμού του ~246 °C, έχει πυκνότητα ίση με 1,134 g/cm³, ενώ είναι πλήρως αναμίξιμο με τόσο με το νερό, όσο και με

οργανικούς διαλύτες [7]. Χαρακτηρίζεται ως μία μετρίως τοξική ουσία με σταθερά pK_a ίση με 4,64 σε νερό στους 18 °C [8, 9]. Στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 1.1) παρουσιάζεται η μοριακή δομή του λεβουλινικού οξέος, με μοριακό τύπο $C_5H_8O_3$.

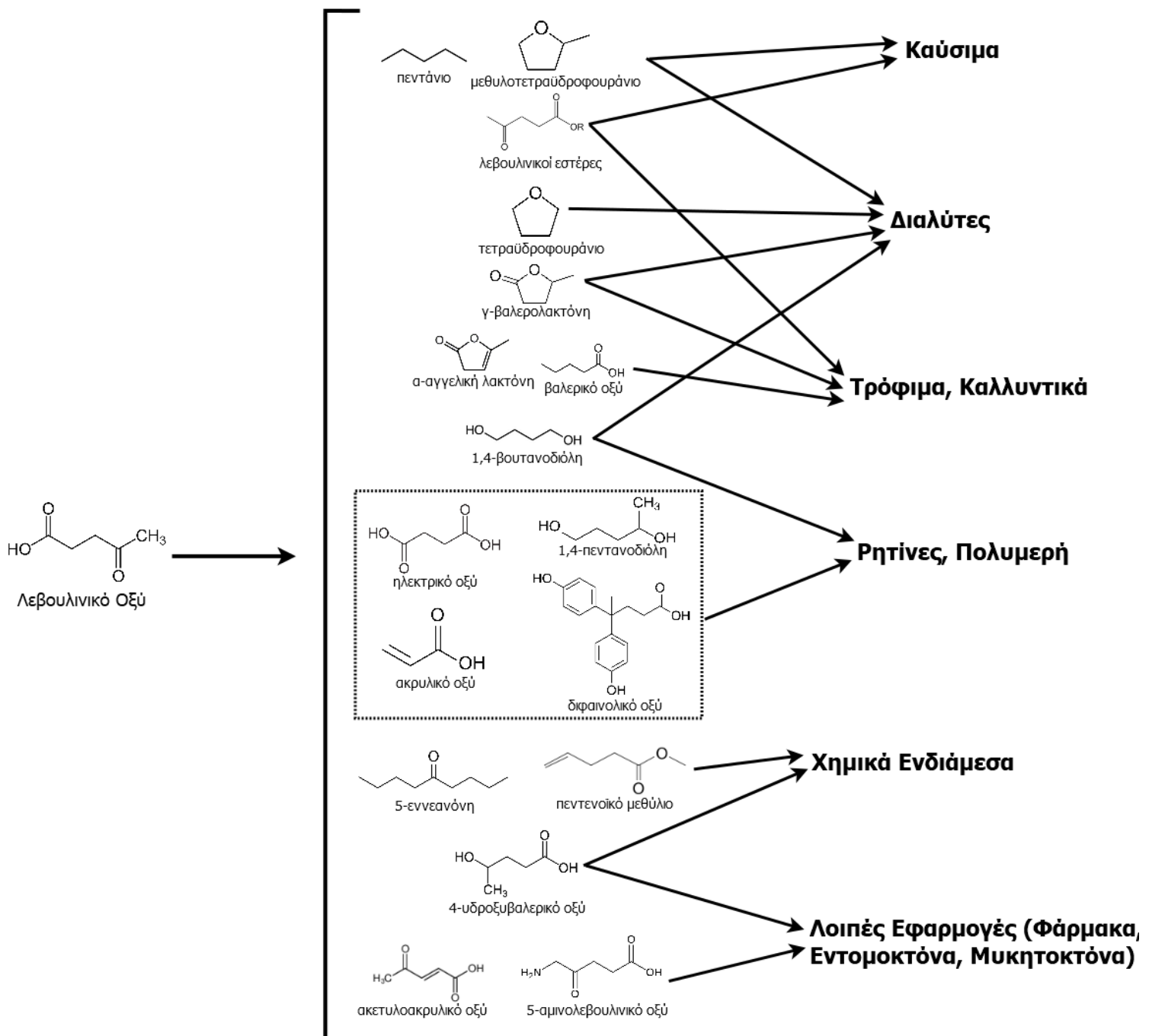


Σχ. 1.1: Μοριακή δομή λεβουλινικού οξέος (2D) [10]

Όπως παρατηρείται, το λεβουλινικό οξύ διαθέτει στο μόριό του μία καρβονυλική κετονομάδα ($C = O$), καθώς και μία καρβοξυλομάδα ($COOH$). Ο συνδυασμός αυτών των δύο λειτουργικών ομάδων επιτρέπει στο μόριο του λεβουλινικού οξέος να συμμετέχει σε πολλές χημικές αντιδράσεις με διάφορες λειτουργικές ομάδες, επιτρέποντάς του να σχηματίζει ένα ευρύ φάσμα παραγώγων. Για τον λόγο αυτόν, το λεβουλινικό οξύ χαρακτηρίζεται ως «χημικό πλατφόρμα» [7, 11]

1.2.2. Εφαρμογές και Παράγωγα

Σήμερα, το λεβουλινικό οξύ βρίσκει εφαρμογή σε φαρμακοβιομηχανίες, βιομηχανίες εντομοκτόνων, καλλυντικών, πρόσθετων τροφίμων, καθώς και σε μικρότερη κλίμακα σε βιομηχανίες νάιλον, συνθετικά καουτσούκ και πλαστικά [12]. Αυτό που παρουσιάζει, όμως, ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον είναι τα παράγωγα του λεβουλινικού οξέος και οι εφαρμογές αυτών. Ορισμένα από αυτά τα παράγωγα είναι οι λεβουλινικοί εστέρες, η γ-βαλερολακτόνη, το ακρυλικό οξύ, η 1,4-πεντανοδιόλη, η αγγελική λακτόνη, το 2-μεθυλοτετραϋδροφουράνιο (MTHF), το δ-αμινολεβουλινικό οξύ (DALA), το τετραϋδροφουράνιο (THF) και πολλά άλλα [13]. Τα παράγωγα αυτά, βρίσκουν εφαρμογή ως πρόσθετα καυσίμων, διαλύτες, χημικά ενδιάμεσα, καθώς και σε βιομηχανίες ρητινών, πολυμερών, ηλεκτρονικών, μπαταριών, φωτογραφιών, πλαστικοποιητών, καουτσούκ, προσροφητικών υλικών, φαρμάκων, υφασμάτων κ.ά. [10]. Ορισμένα παράγωγα του λεβουλινικού οξέος και οι εφαρμογές αυτών παρατίθενται στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 1.2):



Σχ. 1.2: Πιθανά παράγωγα λεβουλινικού οξέος και εφαρμογές τους (τροποποιημένο, βάσει πληροφοριών της αναφ. [12])

1.2.3. Παγκόσμια Αγορά

Η κατανάλωση λεβουλινικού οξέος αυξήθηκε σε 3,8 kMT το 2020 σε σχέση με τα προηγούμενα χρόνια [14]. Το μέγεθος της αγοράς του για το 2019 ήταν 27,2 MM\$, ενώ για το 2021 διαμορφώθηκε στα 28,3 MM\$. Αναμένεται, ωστόσο, η παγκόσμια αγορά λεβουλινικού οξέος να αυξηθεί με έναν ετήσιο ρυθμό αύξησης υψηλότερο από 8%, για την περίοδο πρόβλεψης 2021-2030 [15, 16]. Η αύξηση αυτή οφείλεται εν μέρει στην αύξηση της

ζήτησης για τα παράγωγα του λεβουλινικού οξέος, όπως αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1):

Πίνακας 1.1: Πιθανή ζήτηση λεβουλινικού οξέος λόγω των παραγώγων του [14]

Παράγωγο	Χρήση	Πιθανή Ζήτηση σε Λεβουλινικό Οξύ (kMT/ yr)
MTHF	Πρόσθετο Καυσίμων	4,500 – 45,000
DALA	Βιοαποικοδομήσιμο Ζιζανιοκτόνο	60 – 120
Διφαινολικό Οξύ	Μονομερές	16
THF	Διαλύτης	90

Η τιμή του λεβουλινικού οξέος διαμορφωνόταν στα 5 με 8 €/kg το 2013, με εμπορική καθαρότητα μεγαλύτερη από 98% κβ [17]. Σημειώνεται, ωστόσο, πως ορισμένοι συγγραφείς εκτιμούν πως η τιμή του λεβουλινικού οξέος αναμένεται να μειωθεί στο μέλλον σε επίπεδα ακόμη και χαμηλότερα από 1 €/kg, μέσω της ευρείας εφαρμογής της διεργασίας Biofine [12].

1.2.4. Αντιδράσεις Παραγωγής

Η παραγωγή του λεβουλινικού οξέος είναι εφικτή χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη σάκχαρα. Η πρώτη μελέτη αναφορικά με τη σύνθεση του λεβουλινικού οξέος αποδίδεται στον Ολλανδό καθηγητή Gerardus Johannes Mulder τη δεκαετία του 1840 [18]. Ο Mulder κατάφερε να παράξει λεβουλινικό οξύ θερμαίνοντας σε υψηλές θερμοκρασίες διαλύματα σακχαρόζης χρησιμοποιώντας ως καταλύτη τα οξέα HCl και H_2SO_4 . Έκτοτε έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην παραγωγή του λεβουλινικού οξέος, ενώ πλέον έχει μελετηθεί εκτενώς και η παραγωγή του από διάφορες πρώτες ύλες, συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας.

Αναφορικά με την παραγωγή λεβουλινικού οξέος από βιομάζα, συνήθως αποτελείται από τα τέσσερα ακόλουθα στάδια [2, 10, 11]:

- Προεπεξεργασία βιομάζας, προσαρμοσμένη ανάλογα με το είδος της βιομάζας
- Υδρόλυση των πολυσακχαριτών σε μονοσακχαρίτες
- Μετατροπή των μονοσακχαριτών σε λεβουλινικό οξύ
- Διαχωρισμός του λεβουλινικού οξέος

Υπάρχει πληθώρα επιλογών σχετικά με την προεπεξεργασία της βιομάζας. Στη βιβλιογραφία γίνονται αναφορές σε μηχανική σύνθλιψη, αλκαλική διάγκωση, έκθεση σε υπερκρίσιμα ρευστά, κατεργασία με ατμό και όξινα διαλύματα κ.ά. [19]. Στην εν λόγω μελέτη ως προεπεξεργασία λογίζεται ένας συνδυασμός μηχανικής σύνθλιψης με σχετικά ήπια όξινη κατεργασία. Αυτός ο συνδυασμός φαίνεται να ευνοεί την υδρόλυση των πολυσακχαριτών και να επιφέρει υψηλότερες αποδόσεις στις μετέπειτα αντιδράσεις, για ορισμένους τύπους βιομάζας [20].

Ωστόσο και για τη δευτερογενή μετατροπή των σακχάρων σε λεβουλνικό οξύ απαιτούνται όξινες συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Για την αξιολόγηση των διαφόρων υδρολύσεων που λαμβάνουν χώρα στις παρακάτω διεργασίες, θα χρησιμοποιηθεί ο συνδυαστικός παράγοντας βαρύτητας (combined severity factor – *CFS*), ο οποίος εκφράζεται ως εξής [21]:

$$CFS = \log \left[t \cdot \exp \left(\frac{T_H - T_R}{14.75} \right) \right] - pH \quad (\text{Εξ. 1})$$

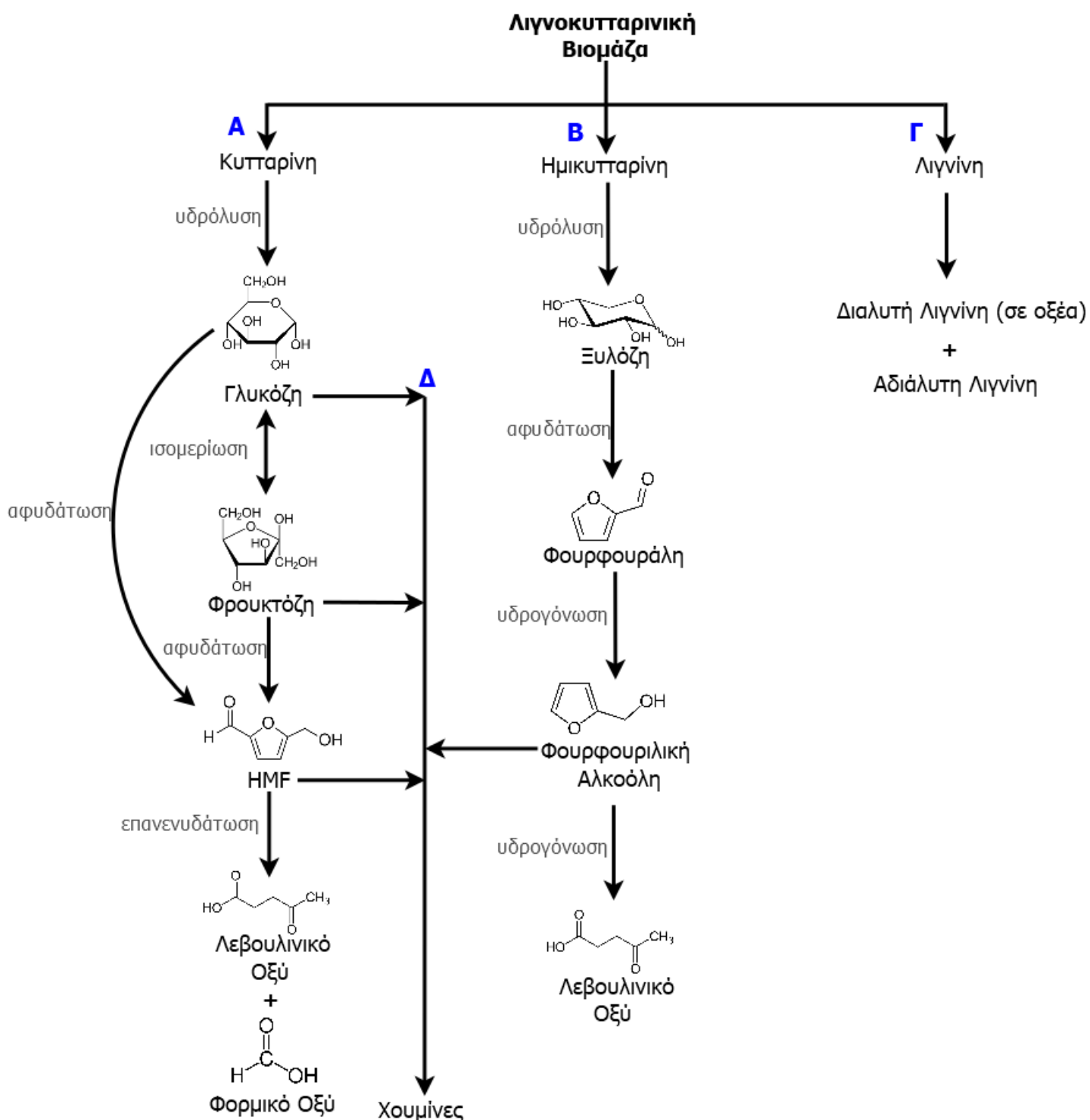
Όπου: t είναι ο χρόνος της αντίδρασης σε *min*, T_H η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η αντίδραση σε °C, T_R η θερμοκρασία αναφοράς σε °C (συνήθως 100 °C) και pH η οξύτητα του υδατικού διαλύματος υπό τη μορφή συγκέντρωσης οξέος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για την προεπεξεργασία ορισμένων ειδών βιομάζας, όπως το ενσίρωμα καλαμποκιού, απαιτούνται *CFS* μεταξύ 1 και 2, ενώ για την παραγωγή λεβουλνικού οξέος όπου οι συνθήκες είναι εντονότερες, απαιτούνται *CFS* μεγαλύτεροι του 3 [12, 22].

Τη λιγνοκυτταρινική βιομάζα απαρτίζουν, κατά κύριο λόγο, τρία συστατικά: η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Σύμφωνα με την αναφορά [23], η κυτταρίνη συνιστά ένα φυσικό πολυμερές που συναντάται σε αφθονία στη φύση, και το οποίο αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτικών κυττάρων. Το πολυμερές αυτό, αποτελούμενο σε πολλές περιπτώσεις κυρίως από μονομερή D-γλυκόζης συνδεδεμένα με β-1,4 δεσμό, παρουσιάζει χημική και βιοχημική σταθερότητα. Αναφορικά με την ημικυτταρίνη, μπορεί να δοθεί ο ορισμός ως το μη κυτταρινικό πολυμερές που απαρτίζει το κυτταρικό τοίχωμα, με δομικό συστατικό τα ξυλάνια [23]. Τέλος, η λιγνίνη αποτελεί τον δεύτερο σε αφθονία πολυσακχαρίτη στη φύση και αποτελείται από φαινυλοπροπανοϊκά μονομερή.

Τα τρία αυτά συστατικά, ακολουθούν διαφορετικές χημικές ατραπούς κατά την έκθεσή τους σε όξινες συνθήκες, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3. Η κυτταρίνη (διαδρομή

A), υδρολύεται αρχικά προς γλυκόζη. Η γλυκόζη, με την ισομεριωμένη μορφή της, φρουκτόζη αφυδατώνονται προς 5-υδροξυμεθυλοφουρφοϋράλη (**HMF**), η οποία επανενυδατώνεται για να σχηματίσει ισομοριακή ποσότητα λεβουλινικού και φορμικού οξέος. Αναφορικά με την ημικυτταρίνη (διαδρομή B), υδρολύεται προς ξυλόζη, η οποία κατόπιν υφίσταται αφυδάτωση προς φουρφοϋράλη. Ύστερα, λαμβάνουν χώρα δύο διαδοχικές υδρογονώσεις, μία προς φουρφοϋριλική αλκοόλη και μία προς λεβουλινικό οξύ. Η χημική διαδρομή που ακολουθεί η λιγνίνη (διαδρομή Γ), περιλαμβάνει την υδρόλυση ενός μέρους της σε διαλυτή λιγνίνη, τμήμα το οποίο δε θα αποτελέσει αντικείμενο εξέτασης στην παρούσα μελέτη. Σημειώνεται, ακόμη, πως λαμβάνουν χώρα πολλές παράπλευρες χημικές αντιδράσεις (διαδρομή Δ) με πρώτες ύλες τη γλυκόζη, τη φρουκτόζη, την υδροξυμεθυλοφουρφοϋράλη και την φουρφοϋριλική αλκοόλη. Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών, ενδιάμεσα και μη, είναι πολυάριθμα, με ορισμένες πηγές να κάνουν λόγο για περισσότερα από 100 [24]. Τα προϊόντα αυτά, τείνουν να αντιδρούν μεταξύ τους και να σχηματίζουν σκουρόχρωμα, αδιάλυτα κατά κύριο λόγο σε νερό και οξέα, κατάλοιπα τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ομαδοποιημένα ως χουμίνες [10, 25]. Ο σχηματισμός των χουμινών είναι γενικώς ανεπιθύμητος, αφού μειώνει τις αποδόσεις των αντιδράσεων προς λεβουλινικό οξύ [22].

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως και η διαδρομή A, και η διαδρομή B καταλήγουν δυνητικά σε τελικό προϊόν λεβουλινικό οξύ. Αυτό θεωρητικά θα σήμαινε πως το ~50 – 80% της βιομάζας θα μπορούσε να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή του οξέος. Σημειώνεται, ωστόσο, πως στην πράξη είναι αδύνατη η συμπαραγωγή λεβουλινικού οξέος από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη ταυτόχρονα [22]. Αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς που επιφέρουν την παραγωγή του οξέος σε κάθε περίπτωση. Για αυτόν, λοιπόν, τον λόγο η ημικυτταρίνη σε αυτή τη μελέτη θα μετατρέπεται τελικώς σε φουρφοϋράλη.



Σχ. 1.3: Επισκόπηση της παραγωγής λεβουλιλικού οξέος από βιομάζα (απλοποιημένο – εξήχθη βάσει πληροφοριών των αναφ. [10, 12])

1.2.5. Βιομηχανική Παραγωγή – Διεργασία Biofine

Διάφορες βιομηχανίες έχουν επιχειρήσει την παραγωγή λεβουλιλικού οξέος από λιγνοκυτταρινική βιομάζα και άλλες πρώτες ύλες. Σύμφωνα με την αναφορά [14], η Segetis, Inc. το 2013 εκκίνησε τη λειτουργία ενός πιλοτικού αντιδραστήρα παραγωγής λεβουλιλικού

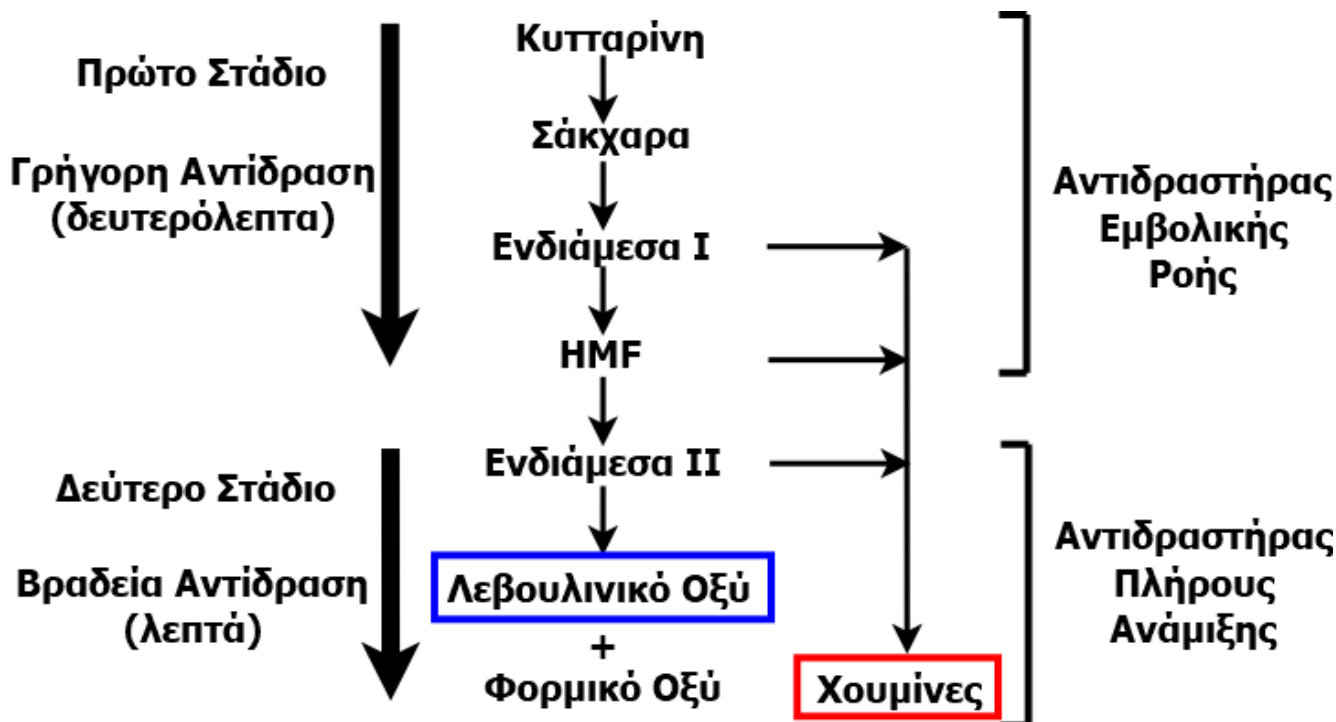
οξέος με πρώτη ύλη σιρόπι καλαμποκιού υψηλής συγκέντρωσης σε φρουκτόζη. Η πιλοτική μονάδα εγκαταστάθηκε στη Μινεσότα των ΗΠΑ και είχε τη δυνατότητα να παράξει 80 *MT* οξέος σε ετήσια βάση. Στη συνέχεια, η μονάδα τροποποιήθηκε, έτσι ώστε να αξιοποιεί ως πρώτη ύλη ένα ευρύ φάσμα λιγνοκυτταρινικής βιομάζας με σκοπό να παράξει παράγωγα λεβουλινικού οξέος όπως λεβουλινικές κετάλες. Η εταιρία αυτή συγχωνεύθηκε με την GFBiochemicals και έκτοτε παράγει λεβουλινικό οξύ και παράγωγα αυτού.

Η ιταλική GFBiochemicals, όμως, θεωρείται πρωτοπόρος του κλάδου [14]. Το 2006 ανακοίνωσε το πρώτο σχέδιο εμπορικής παραγωγής λεβουλινικού οξέος, αξιοποιώντας και εξελίσσοντας μια μέθοδο γνωστή ως διεργασία Biofine. Το 2015 ξεκίνησε τη βιομηχανική του παραγωγή στην πόλη Καζέρτα της Ιταλίας, όντας η μεγαλύτερη μονάδα παραγωγής λεβουλινικού οξέος στον κόσμο, αυξάνοντας στην πλήρη δυναμικότητα των 10 *kMT/yr*, το 2017.

Στην πράξη, το λεβουλινικό οξύ σήμερα παράγεται χάρη στην πατενταρισμένη διεργασία Biofine, η οποία αποτελεί την πιο υποσχόμενη και τη μοναδική βιομηχανικά εφαρμοσμένη μέθοδο [1, 14]. Για αυτόν τον λόγο, η μέθοδος αυτή επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα μελέτη.

Η διεργασία Biofine αποτελεί μία μέθοδο υδρόλυσης δύο σταδίων, σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις [24]. Σχηματικά, η διεργασία απεικονίζεται στο Σχ. 1.4. Σύμφωνα με τη διεργασία αυτή, κυτταρινική βιομάζα τροφοδοτείται συνεχώς σε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής και λαμβάνει χώρα υδρόλυση σε θερμοκρασίες 210 – 230 °C για 13 – 25 *sec*, παρουσία οξέος με τελική συγκέντρωση 1% – 5% *κβ*. Η υδρόλυση αυτή, αποδεσμεύει σάκχαρα, τα οποία μετατρέπονται σε 5-υδροξυμεθυλοφουρουράλη. Η ιλύς τροφοδοτείται σε συνεχή ρυθμό σε έναν αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, όπου και παραμένει για 15 – 30 *min*. Οι συνθήκες στον δεύτερο αντιδραστήρα είναι σχετικά ηπιότερες, με τη θερμοκρασία λειτουργίας να κυμαίνεται από 195 έως 215 °C. Εκεί λαμβάνει χώρα μετατροπή της υδροξυμεθυλοδουρουράλης σε ισομοριακή ποσότητα λεβουλινικού και φορμικού οξέος.

Λαμβάνοντας τις μέσες τιμές των ανωτέρω ευρών, υπολογίζεται ο *CFS* σύμφωνα με την Εξ. 1 και προκύπτει πως για την υδρόλυση στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής ισούται με 2,2, ενώ για τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης είναι περίπου 4. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω σχετικά με την όξινη προεπεξεργασία της βιομάζας και την παραγωγή του λεβουλινικού οξέος.



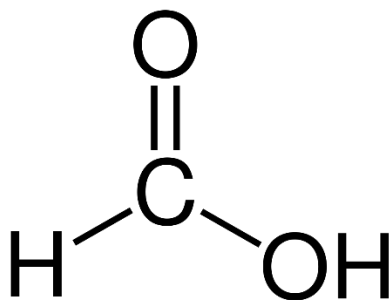
Σχ. 1.4: Μετατροπή της κυτταρίνης σε λεβουλινικό οξύ (κυρίως προϊόν), φορμικό οξύ (παραπροϊόν) και χουμίνες (ανεπιθύμητο παραπροϊόν) κατά τη διεργασία Biofine [24]

Η θεωρητική απόδοση της παραγωγής λεβουλινικού οξέος από εξόζες είναι 64,4%, ωστόσο η πραγματική απόδοση που επιτυγχάνεται μέσω των διαφόρων διεργασιών συνήθως περιορίζεται στο 50 – 60% της θεωρητικά υπολογισμένης [12]. Η απόδοση αυτή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος της βιομάζας, τη διάταξη και το μέγεθος των αντιδραστήρων, καθώς και τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων που ενδέχεται να ευνοούν είτε την παραγωγή λεβουλινικού οξέος, είτε των χουμινών.

Η διεργασία Biofine πετυχαίνει περιορισμό της παραγωγής χουμινών, με αποτέλεσμα η απόδοση της μετατροπής κυτταρίνης σε λεβουλινικό οξύ, να είναι 70 – 80% του θεωρητικού μεγίστου [24]. Αυτό αντιστοιχεί σε μια μετατροπή του περίπου 50% της μάζας των εξοζών σε λεβουλινικό οξύ, με το ~20% να μετατρέπεται σε φορμικό οξύ και το 30% να μετατρέπεται σε χουμίνες. Αναφορικά με τη μετατροπή των πεντοζών σε φουρφουράλη, η πραγματική μετατροπή είναι περίπου το 70% του θεωρητικού μεγίστου 72,7%, το οποίο ισούται με ~50% μετατροπή κατά μάζα, θεωρώντας πως η υπολειπόμενη ποσότητα μετατρέπεται σε χουμίνες.

1.3. Φορμικό Οξύ

Όπως αναφέρθηκε, κατά την παραγωγή λεβουλνικού οξέος αναπόφευκτα παράγεται και φορμικό οξύ. Σύμφωνα με την αναφορά [23], το φορμικό ή μεθανοϊκό ή μυρμηκικό οξύ είναι το πρώτο μέλος της ομόλογης σειράς των καρβοξυλικών οξέων. Στη φύση απαντάται ως αμυντικός μηχανισμός σε εκκρίσεις εντόμων, κυρίως στα μυρμήγκια, από όπου και έλαβε την ονομασία του.



Σχ. 1.5: Μοριακή δομή φορμικού οξέος

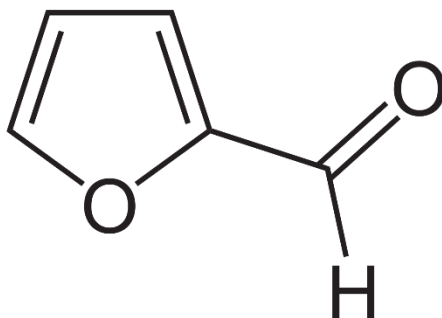
Μέχρι τη δεκαετία του 1960 θεωρούνταν ένα χημικό μέτριο βιομηχανικού ενδιαφέροντος, ώσπου εμφανίστηκε ως παραπροϊόν της παραγωγής οξικού οξέος από την οξείδωση υδρογονανθράκων. Έκτοτε η παραγωγή του συνεχώς αυξάνει, ξεπερνώντας τους 800 *kMT* σε ετήσια βάση [26]. Με το φορμικό οξύ να βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα βιομηχανιών, όπως σε βιομηχανίες μυκητοκτόνων, βαφών, φαρμάκων και καουτσούκ, αλλά και βυρσοδευεία, αναμένεται αύξηση της παγκόσμιας αγοράς τα επόμενα χρόνια [26, 27]. Το φορμικό οξύ πωλείται εμπορικά με καθαρότητα 85% κβ, ενώ η τιμή πώλησής του διαμορφώνεται στα 0,65 €/kg [28].

Αναφορικά με τις ιδιότητές του, το φορμικό οξύ είναι ένα άχρωμο, εξαιρετικά διαβρωτικό οξύ με έντονη, αποπνικτική οσμή [23]. Είναι πλήρως αναμίξιμο με το νερό, την ακετόνη, τους αιθέρες, την αιθανόλη και τη μεθανόλη σε οποιοσδήποτε αναλογίες. Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του για τούτη τη μελέτη, είναι το αζεότροπο που εμφανίζει με το νερό σε σύσταση 77,5% κβ οξέος., σύσταση η οποία εμφανίζει εξάρτηση από την πίεση [29].

1.4. Φουρφουράλη

Οι πεντόζες μετατρέπονται σε φουρφουράλη κατά την ανωτέρω διεργασία, οπότε κρίνεται σκόπιμη μια σύντομη αναφορά στις ιδιότητες και τα οικονομικά της στοιχεία. Σύμφωνα με την αναφορά [30] η φουρφουράλη έλαβε την ονομασία της από τη χώνεψη του

πίτουρου (λατινικά *furfur* = πίτουρο), η οποία ήταν και μία από τις πρώτες μεθόδους παραγωγής της σε εργαστηριακή κλίμακα στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Η πρώτη βιομηχανική παραγωγή της ήλθε σχεδόν έναν αιώνα αργότερα από την εταιρία Quaker Oats στην Αϊόβα των ΗΠΑ, η οποία κατάφερε να παράξει αρκετούς τόνους φουρφουράλης σε μηνιαία βάση, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη φλοιούς βρώμης.



Σχ. 1.6: Μοριακή δομή φουρφουράλης

Σήμερα, η μοναδική βιομηχανική μέθοδος παραγωγής της φουρφουράλης είναι μέσω όξινης κατεργασίας των πεντοζών, ανάλογη με αυτήν που περιγράφεται παραπάνω. Το 60 – 70% της παραγόμενης φουρφουράλης μετατρέπεται σε φουρφουριλική αλκοόλη, προϊόν με πολλαπλές βιομηχανικές εφαρμογές [30]. Η υπόλοιπη ποσότητα χρησιμοποιείται κυρίως ως παράγοντας εκχύλισης, διαλύτης και χημικό ενδιάμεσο. Το μέγεθος της αγοράς της φουρφουράλης για το 2021 διαμορφώθηκε στα 522 MM\$, ενώ αναμένεται αύξηση της ζήτησής της στα επόμενα χρόνια [31]. Η φουρφουράλη διατίθεται εμπορικά με ελάχιστη καθαρότητα 99% κβ, ενώ μια τυπική τιμή πώλησης μπορούν να θεωρηθούν τα 1,5 €/kg [32].

Για τη μελέτη αυτή, τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες της φουρφουράλης συνιστούν το ετερογενές αζεοτροπικό μίγμα που εμφανίζει με το νερό για σύσταση 35,5% κβ φουρφουράλη [33], καθώς και η μερική διαλυτότητάς της στο νερό.

Ορισμένες φυσικές ιδιότητες των παραπάνω ουσιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2:

Πίνακας 1.2: Φυσικές ιδιότητες λεβουλινικού και φορμικού οξέος [23], και φουρφουράλης [30]

Ιδιότητα	Ουσία		
	Λεβουλινικό Οξύ	Φορμικό Οξύ	Φουρφουράλη
Μοριακό βάρος (g/mole)	116,11	46,03	96,08
Σημείο Βρασμού	245 – 246°C	100,7°C	161,7°C
Σημείο Τήξης	37°C	8,4°C	-36,5°C
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,14	1,22	1,16
Αναμιξιμότητα /Διαλυτότητα στο Νερό	Πλήρως Αναμίξιμο 675 g/L	Πλήρως Αναμίξιμο 477 g/L	Μερικώς Αναμίξιμο 83 g/L
Αζεότροπο με το Νερό	Όχι	Ναι 77,5% κβ οξέος	Ναι 35,5% κβ φουρφ.

Η υδρόλυση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας και η αντίδραση προς λεβουλινικό οξύ, οδηγεί σε μία υδαρή ιλύ που μεταξύ άλλων περιέχει τις προαναφερθείσες ενώσεις και απαιτείται να υποστεί περαιτέρω διαχωρισμό. Μέσω της διεργασίας Biofine, αναμένεται το υδατικό τμήμα της ιλύος να περιέχει 3 – 8% κβ λεβουλινικό οξύ, 1 – 5% φορμικό οξύ και 1 – 5% φουρφουράλη [34]. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα, το φορμικό οξύ και η φουρφουράλη εμφανίζουν αζεοτροπική συμπεριφορά κατά την απόσταξή τους, γεγονός που δυσχεραίνει τον διαχωρισμό τους. Ο διαχωρισμός των ουσιών αυτών είναι γενικώς δύσκολος και αρκετά ενεργοβόρος και κοστοβόρος [35]. Για τον λόγο αυτόν, έχει μελετηθεί πληθώρα υβριδικών συστημάτων ως εναλλακτικές μέθοδοι για τον διαχωρισμό τους. Ορισμένα από αυτά είναι η εκχύλιση υγρού-υγρού με χρήση διάφορων διαλυτών, η εκχύλιση και απόσταξη παρουσία χημικών αντιδράσεων, καθώς και η απόσταξη μέσω ειδικών συσκευών όπως οι στήλες διαχωριστικού τειχίου [17, 33, 34]. Στην παρούσα μελέτη ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω σειριακών αποστάξεων σε συμβατικές αποστακτικές στήλες, που λειτουργούν με συγκεκριμένο τρόπο, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται «σπάσιμο» του αζεότροπου σε κάθε περίπτωση.

1.5. Επιλογή Πρώτης Ύλης

Πρώτη ύλη στην υπό εξέταση περίπτωση για την παραγωγή του λεβουλινικού οξέος είναι η βιομάζα. Κρίνεται σκόπιμο, επομένως, να αναφερθεί πρώτιστα η κατηγοριοποίηση στην οποία αυτή υπόκειται. Ένας από τους τρόπους με τους οποίους κατηγοριοποιείται η βιομάζα, είναι σε τρεις γενιές, ως εξής [10]:

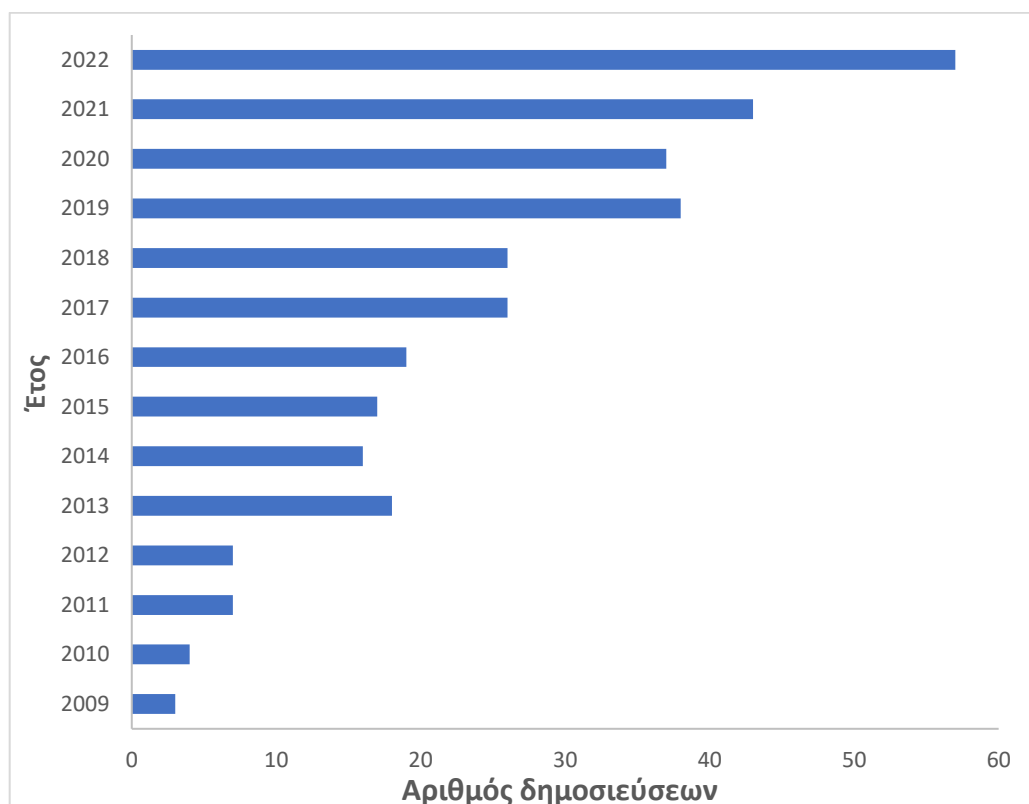
- α. Πρώτης γενιάς βιομάζα, η οποία προέρχεται από καλλιέργειες τροφίμων, όπως η ζάχαρη, καλλιέργειες αμυλούχων φυτών καθώς και τα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη.
- β. Δεύτερης γενιάς βιομάζα, η οποία προέρχεται από καλλιέργειες μη βρώσιμων προϊόντων, όπως το ξύλο, τα οργανικά απορρίμματα και ειδικές καλλιέργειες βιομάζας. Οι περισσότεροι τύποι βιομάζας αυτής της γενιάς απαρτίζουν αυτό που βιβλιογραφικά συναντάται ως «λιγνοκυτταρινική βιομάζα».
- γ. Τρίτης γενιάς βιομάζα, η οποία προέρχεται από άλγη.

Όπως περιγράφεται στην αναφορά [24], πρώτη ύλη για τη Διεργασία Biofine μπορεί δυνητικά να αποτελέσει οποιαδήποτε πηγή λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, επομένως στην εν λόγω προσέγγιση δίνεται βάρος σε πηγές βιομάζας δεύτερης γενιάς. Στις μελέτες που αναφέρονται στην εν λόγω δημοσίευση λαμβάνονται υπόψη υποθετικές πρώτες ύλες από ενεργειακές καλλιέργειες ξυλείας και ποών, πλούσιες σε κυτταρίνη (> 40 – 50% κβ). Ωστόσο μεταγενέστερες δημοσιεύσεις σχετιζόμενες με την παραγωγή λεβουλινικού οξέος και εν γένει την υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχων παρουσιάζουν εμφανώς χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε κυτταρίνη στις πρώτες ύλες τους (25 – 40% κβ) [1, 10, 25]. Σύμφωνα με αυτές, μεταξύ άλλων πηγές λιγνοκυτταρινικής βιομάζας αποτελούν τα εξής: μαλακά και σκληρά στελέχη ξύλων, υπολείμματα ξυλείας και καλλιεργειών τροφίμων, άχυρο, ιλύς χαρτιού, βγάσση ζαχαροκάλαμου κ.ά.

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται το εγχείρημα της εγκατάστασης της μονάδας στον ελλαδικό χώρο, επομένως επιβάλλεται να ληφθούν υπόψη οι ιδιαιτερότητες της ελληνικής κλωρίδας στην επιλογή της πρώτης ύλης. Η Ελλάδα αποτελεί, μετά την Ισπανία και την Ιταλία, την τρίτη μεγαλύτερη ελαιοπαραγωγό χώρα στην Ευρώπη, με σύνολο 11,6 εκ. καλλιεργήσιμων στρεμμάτων και περισσότερα από 170 εκ. ελαιόδενδρα διαφόρων ειδών [36]. Τα δέντρα αυτά απαιτούν κλάδευση σε ετήσια βάση, σε μια εκτενή χρονική περίοδο που ποικίλει ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας, τις καιρικές συνθήκες, τη γονιμότητα του εδάφους κ.ά., αλλά εκτείνεται σε γενικές γραμμές από την περίοδο μετά τη συγκομιδή (συνήθως μέσα φθινοπώρου) έως τέλη Μαρτίου για τους μεγαλύτερους βλαστούς, ακόμη και τους καλοκαιρινούς μήνες για τους λεπτότερους βλαστούς [37]. Αναφορικά με την ποσότητα

των υπολειμμάτων κλάδευσης των ελαιόδενδρων (ΥΚΕ), υπολογίζονται στα 100 – 200 kg/στρ σε ετήσια βάση [38], ενώ εκτιμάται πως για κάθε 1 kg παραγόμενου ελαιολάδου, παράγονται 3 kg ΥΚΕ [39]. Τα υπολείμματα αυτά, δεν μπορούν να αφηθούν στο έδαφος των καλλιεργήσιμων εκτάσεων μετά το κλάδεμα, καθώς αναπτύσσονται φυτικά παράσιτα που είναι δυνητικά επιζήμια για τα ελαιόδενδρα [38]. Για αυτόν τον λόγο, συνήθη πρακτική αποτελεί η επί τόπου καύση των ΥΚΕ αφού ολοκληρωθούν οι διαδικασίες κλαδέματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση αερολυμάτων, σε βαθμό που η καύση των ΥΚΕ να θεωρείται η κύρια αιτία εκπομπής αερολυμάτων στις μεσογειακές χώρες κατά τη χειμερινή περίοδο [40].

Από τα παραπάνω, καθίσταται σαφές πως η αναζήτηση μιας εναλλακτικής λύσης στην απομάκρυνση των ΥΚΕ από τους χώρους καλλιέργειας είναι αναγκαία. Προτείνεται, επομένως, η αξιοποίηση ενός μέρους των ΥΚΕ προς παραγωγή λεβουλικού οξέος. Η χρήση των υπολειμμάτων αυτών ως πρώτη ύλη σε βιοδυλιστήρια εμφανίζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, γεγονός που υποδεικνύεται και από την πληθώρα σχετικής βιβλιογραφίας, ιδίως την τελευταία δεκαετία, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 1.7 [38, 41–43].



Σχ. 1.7: Δημοσιεύσεις σχετικές με τα βιοδυλιστήρια επεξεργασίας ΥΚΕ («olive tree pruning biorefinery») την περίοδο 2009 – 2022 [44]

Ένα ζήτημα που προκύπτει στη μοντελοποίηση των παραπάνω, είναι η σύσταση της βιομάζας. Η βιομάζα αυτή αποτελείται από φύλλα και μικρά έως μεγάλα κλαδιά, με αποτέλεσμα τα ποσοστά των επιμέρους συστατικών που την απαρτίζουν να παρουσιάζουν εμφανείς διαφορές ακόμη και για δείγματα από την ίδια καλλιέργεια [38]. Η φυσική αυτή ετερογένεια αποτυπώνεται και στη διαφορά μεταξύ των επιμέρους συστάσεων που συναντώνται βιβλιογραφικά, όπως γίνεται αντιληπτό από τον Πίνακα 1.3. Τα συστατικά ενδιαφέροντος για τα οποία παρατίθενται τα σχετικά ποσοστά, είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη, η τέφρα και οι λοιπές ουσίες. Παρατηρείται ακόμη πως οι συστάσεις αυτές δεν έχουν άθροισμα 100%, λόγω της διαφοράς του τρόπου διεξαγωγής των μετρήσεων κατά περίπτωση και παράλειψης διαφόρων ενώσεων ή σσονος σημασίας (όπως ακετυλοενώσεις, ουσίες ξένων σωμάτων κ.ά.).

Πίνακας 1.3: Σύσταση υπολειμμάτων κλάδευσης ελαιόδενδρων (% κατά βάρος επί ξηρής βάσης)

Βιβλιογραφική Πηγή	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη	Τέφρα	Λοιπές ουσίες
Suzmozas et. al. (2019) [45]	23,1	18,4	20,4	4,8	14,1
Romero-García et. al. (2016) [42]	26,0	17,4	20,1	8,4 ^α	25,6
Contreras et. al. (2020) [46]	21,6	14,5	17,7	3,9	28,6
Galetti et. al. (2012) [1]	39,4 ^β	16,1	19,1	5,6	–
Toledano et. al. (2013) [47]	36,6	25,0	18,4	0,17	18,0
Μέση τιμή	29,3	18,3	19,1	5,0	17,2

^αΣυμπεριλαμβάνεται το ποσοστό ουσιών ξένων σωμάτων

^βΣυμπεριλαμβάνεται ποσοστό διαλυτών

Η σύσταση τροφοδοσίας στην εν λόγω εργασία επιλέγεται ως μία μέση τιμή των ανωτέρω συστατικών, όπως περιγράφεται στον Πίνακα 1.3. Ελλείψει περαιτέρω στοιχείων σχετικά με τις ιδιότητες των λοιπών ενώσεων που απαρτίζουν τη βιομάζα τροφοδοσίας, πραγματοποιούνται οι εξής παραδοχές: θεωρείται πως ένα μέρος των ενώσεων αυτών είναι διαλυτό, ένα μέρος αποτελούν διάφορες πρωτεΐνες, ενώ το υπολειπόμενο τμήμα λαμβάνει μεταχείριση στον προσομοιωτή σαν να είναι νερό. Ο τρόπος με τον οποίο εισάγεται το μίγμα αυτό στον προσομοιωτή είναι ως ένα «Stock Mixture», αποτελούμενο από τις επιμέρους καθαρές ενώσεις, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 1.8:

	Ingredient Name	Source DB	Pure Comp?	Mass %
1	Ash	SuperPro	<input checked="" type="checkbox"/>	5,0000
2	Cellulose	SuperPro	<input checked="" type="checkbox"/>	29,3000
3	Hemicellulose	SuperPro	<input checked="" type="checkbox"/>	18,3000
4	Lignin	SuperPro	<input checked="" type="checkbox"/>	19,1000
5	Proteins	SuperPro	<input checked="" type="checkbox"/>	2,8000
6	Solubles	SuperPro	<input checked="" type="checkbox"/>	5,5000
7	Water	DIPPR	<input checked="" type="checkbox"/>	20,0000

Σχ. 1.8: Σύσταση τροφοδοσίας των ΥΚΕ ως «Stock Mixture»

1.6. Βασικές Εξισώσεις Υπολογισμού Κόστους

Η διαστασιολόγηση και η κοστολόγηση του εξοπλισμού πραγματοποιείται μέσω του SuperPro Designer™. Η εξίσωση αναγωγής λόγω πληθωρισμού, η οποία ανάγει τις τιμές αγοράς του εξοπλισμού από παλαιότερη χρονική περίοδο, σε σημερινές τιμές, παρουσιάζεται ακολούθως [48]:

$$P_c = P_p \cdot \left(\frac{I_c}{I_p} \right) \quad (\text{Εξ. 2})$$

Όπου: P_c είναι η τροποποιημένη σημερινή τιμή αγοράς του εξοπλισμού, P_p το αρχικό κόστος εξοπλισμό σε παλαιότερη χρονική περίοδο και I_c και I_p είναι οι δείκτες πληθωρισμού για τη σημερινή και την παλαιότερη χρονική περίοδο, αντιστοίχως.

Επιπλέον, για τον υπολογισμό του κόστους των διαφόρων συσκευών για διάφορα μεγέθη των χαρακτηριστικών τους διαστάσεων, χρησιμοποιείται ο κανόνας των έξι δεκάτων ($n = 0,6$):

$$PC_p = PC_c \cdot \left(\frac{q_p}{q_c} \right)^n \quad (\text{Εξ. 3})$$

Όπου: PC_p και PC_c είναι το κόστος αγοράς της υπό εκτίμηση συσκευής και της συσκευής βάσης, αντίστοιχα, ενώ q_p και q_c είναι τα χαρακτηριστικά μεγέθη της υπό εκτίμηση συσκευής και της συσκευής βάσης, αντιστοίχως. Ο εκθέτης n , διαφέρει σε κάθε συσκευή

και οι τιμές του για τα διάφορα στοιχεία εξοπλισμού αντλούνται από τη βάση δεδομένων του SuperPro Designer™.

Οι διάφοροι οικονομικοί δείκτες που χρησιμοποιούνται στην παρακάτω ανάλυση, υπολογίστηκαν μέσω των εξισώσεων:

$$\text{Μικτά Κέρδη} = \text{Συνολικά Έσοδα} - (\text{Λειτουργικά Έξοδα} - \text{Τοκοχρεολύσια}) \quad (\text{Εξ. 4})$$

$$\text{Μικτό Περιθώριο Κέρδους (\%)} = \frac{\text{Μικτά Κέρδη}}{\text{Συνολικά Έσοδα}} \cdot 100\% \quad (\text{Εξ. 5})$$

$$\text{Καθαρά Έσοδα} = \text{Μικτά Κέρδη} - \text{Φόρος} + \text{Απόσβεση} \quad (\text{Εξ. 6})$$

$$\text{Απόδοση Επένδυσης (ROI \%)} = \frac{\text{Καθαρά Έσοδα}}{\text{Συνολική Αρχική Επένδυση}} \cdot 100\% \quad (\text{Εξ. 7})$$

Περιγραφή Διεργασίας Παραγωγής Λεβουλινικού Οξέος

2.1. Γενικά Στοιχεία

Η μοντελοποίηση της παραγωγής του λεβουλινικού οξέος έχει πραγματοποιηθεί μέσω του SuperPro Designer™ (v.12), το οποίο αποτελεί ένα από τα πιο σύγχρονα λογισμικά προσομοίωσης για σχεδιασμό βιοδιεργασιών. Το θερμοδυναμικό μοντέλο που έχει επιλεγεί είναι το NRTL και ο τροποποιημένος νόμος του Raoult, για τους αναγκαίους υπολογισμούς. Περισσότερες πληροφορίες για το θερμοδυναμικό μοντέλο, το όριο ανεκτικότητας και άλλες πληροφορίες σχετικές με τη μοντελοποίηση, μπορούν να αναζητηθούν στα σχετικά Παραρτήματα Α.4. - Α.5. Για την καλύτερη αποτύπωση των επιμέρους διεργασιών και ανάλυση του κόστους, το διάγραμμα ροής χωρίζεται σε πέντε περιοχές (flowsheet sections), ως ακολούθως:

- Προεπεξεργασίας και αντίδρασης προς λεβουλινικό οξύ (περιοχή 100 – μαύρο)
- Διαχωρισμού στερεών-υγρών (περιοχή 200 – ερυθρό)
- Διαχωρισμού λεβουλινικού οξέος (περιοχή 300 – ιώδες)
- Διαχωρισμού φορμικού οξέος (περιοχή 400 – κυανό)
- Διαχωρισμού φουρφουράλης (περιοχή 500 – πορτοκαλί)

Εντός των παρενθέσεων παρατίθεται ο αριθμός κωδικοποίησης του εξοπλισμού και των ρευμάτων στην εκάστοτε περιοχή, ενώ το χρώμα υποδεικνύει τον χρωματισμό των συσκευών σε κάθε περιοχή για την ευκολότερη οπτική αποκωδικοποίησή τους. Αναπόσπαστα τμήματα του διαγράμματος ροής αποτελούν οι πίνακες ρευμάτων, οι οποίοι συνοδεύουν όλα τα σχήματα σε κάθε περιοχή.

Οι συνθήκες λειτουργίας των συσκευών επιλέγονται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητοί κατά περίπτωση στόχοι. Με εξαίρεση την περιοχή 200, όλες οι συνθήκες λειτουργίας μόνον επιτυγχάνουν τον σχεδιαστικό τους σκοπό, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οικονομικοί παράγοντες

2.2 Προεπεξεργασία και αντίδραση προς λεβουλνικό οξύ (περιοχή 100)

Όπως αποτυπώνεται στο Σχ. 2.1, τα ΥΚΕ εισέρχονται αρχικά σε χώρο αποθήκευσης στερεών ελεγχόμενης υγρασίας (P-0 / SB-101), όπου και παραμένουν για 24 h. Κατόπιν, μεταφέρονται μέσω ταινίας μεταφοράς (P-1 / BC-101) στον θραυστήρα (P-2 / GR-101) όπου και συνθλίβονται έως τελικού μεγέθους μεταξύ 0.5 με 1 cm. Το μέγεθος αυτό απαιτείται έτσι ώστε να λάβουν χώρα οι βέλτιστες αποδόσεις στις αντιδράσεις που ακολουθούν [24]. Τα αλεσμένα, πλέον, ΥΚΕ αναμιγνύονται με ένα ρεύμα ανακύκλωσης (το οποίο θα αναλυθεί μετέπειτα) σε έναν προσαρμοσμένο αναμείκτη (P-3 / MX-101), έτσι ώστε η τελική περιεκτικότητα σε νερό να είναι 70% wt. Το προκύπτον μίγμα αναμιγνύεται με την απαιτούμενη ποσότητα διαλύματος θειικού οξέος 92% wt, μέχρι τελικής συγκέντρωσης 3% wt σε θειικό οξύ.

Στη συνέχεια, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 2.2, η πίεση του μίγματος αυξάνει μέσω αντλητικού μηχανισμού (P-6 / PM-102) έως τελικής τιμής 26 bar, ενώ δύο εναλλάκτες θερμότητας (P-7 / HX-101 και P-8 / HX-102) αυξάνουν τη θερμοκρασία του στους 215°C. Η θέρμανση του ρεύματος αυτού επιτυγχάνεται μέσω ενός ρεύματος ανακύκλωσης (θα αναλυθεί μετέπειτα) και ατμού υψηλής πίεσης. Το προθερμασμένο μίγμα εισάγεται ακολούθως στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής (P-9 / PFR-101), όπου και παραμένει για 12s στις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που προαναφέρθηκαν. Εκεί λαμβάνει χώρα πληθώρα αντιδράσεων, όπως η, πρακτικά, πλήρης υδρόλυση της ημικυτταρίνης, η μερική μετατροπή της κυτταρίνης σε εξόζες, η μετατροπή των εξοζών σε HMF και η δευτερογενής μετατροπή της HMF σε λεβουλνικό οξύ, σε μικρό βαθμό. Οι αντιδράσεις αυτές, καθώς και οι αντίστοιχες μετατροπές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του αντιδραστήρα εμβολικής ροής

Αντίδραση - Στοιχειομετρία	Μετατροπή
Υδρόλυση Ημικυτταρίνης (Στοιχειομετρία μάζας) 162 Ημικυτταρίνη + 18 Νερό → 2 Οξικό Οξύ + 27 Εξόζες + 151 Πεντόζες	99%
Υδρόλυση Κυτταρίνης (Στοιχειομετρία μάζας) 162 Κυτταρίνη + 18 Νερό → 180 Εξόζες	75%
Εξόζες προς HMF (Στοιχειομετρία mole) 1 Εξόζες → 1 HMF + 3 Νερό	95%
Πεντόζες προς Φουρφουράλη (Στοιχειομετρία mole) 1 Πεντόζες → 1 Φουρφουράλη + 3 Νερό	95%
HMF προς Λεβουλνικό Οξύ (Στοιχειομετρία mole) 1 HMF + 2 Νερό → 1 Λεβουλνικό Οξύ + 1 Φορμικό Οξύ	10%

Εν συνεχεία, το μίγμα εισάγεται σε δοχείο εκτόνωσης (flash tank / P-10 / V-101), όπου και μειώνεται η πίεση σε ~14 bar, με αντίστοιχη θερμοκρασία περί τους 195°C. Οι ατμοί από την παραπάνω εκτόνωση περιέχουν κυρίως νερό, μια σημαντική ποσότητα φουρφουράλης, καθώς και μια μικρή ποσότητα οξικού οξέος. Για τον λόγο αυτό συμπυκνώνονται πλήρως μέσω ενός συμπυκνωτή (P-11 / HX-103), με ψυκτικό μέσο νερό και χρησιμοποιούνται εκ νέου σε μετέπειτα διεργασίες. Αναφορικά με το υγρό τμήμα που εξέρχεται του δοχείου εκτόνωσης, οδηγείται σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης. Το μίγμα παραμένει στον αντιδραστήρα για 20 min, σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, 195°C και 14 bar αντιστοιχώς. Αξίζει να σημειωθεί, πως τόσο σε αυτές τις συνθήκες, όσο και στις συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής, το μίγμα διατηρείται πλήρως στην υγρή φάση. Όμοια με προηγουμένως, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και οι αντίστοιχες μετατροπές περιγράφονται στον Πίνακα 2.2. Οι αντιδράσεις αυτές είναι, η υδρόλυση κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, ο σχηματισμός φουρφουράλης, HMF και λεβουλινικού οξέος, όπως και προηγουμένως, καθώς και ο σχηματισμός χουμινών και φορμικού οξέος.

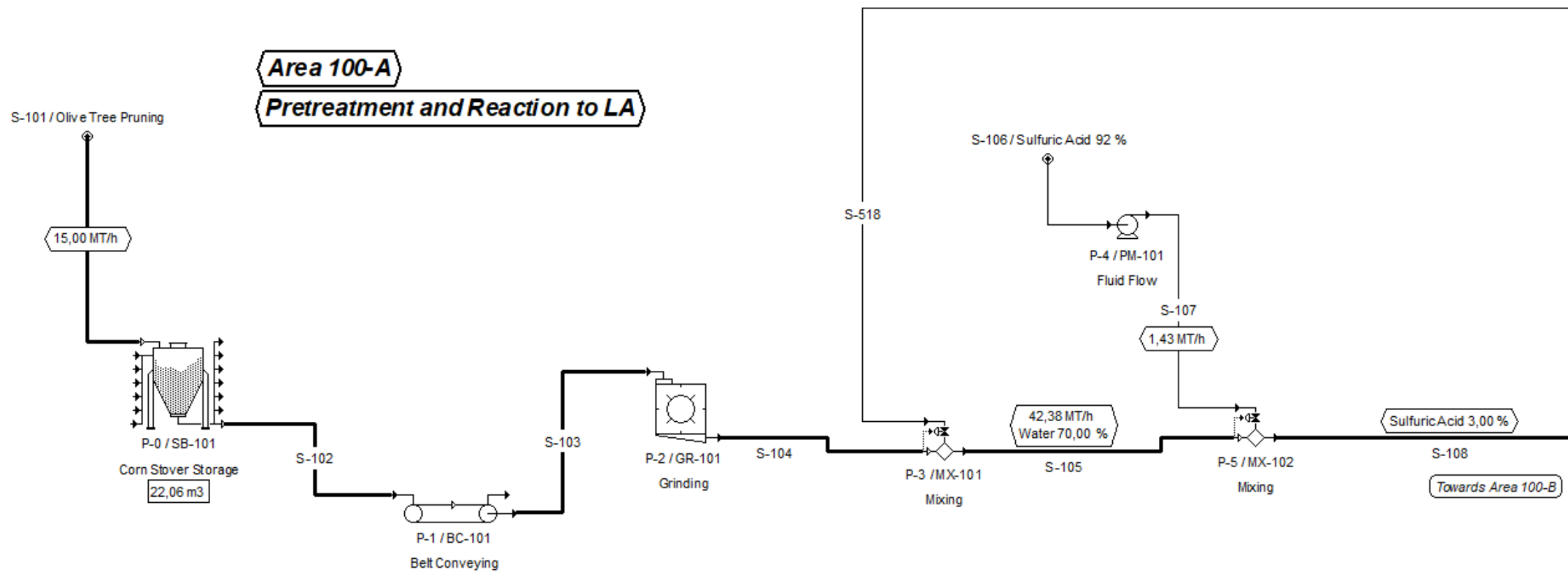
Πίνακας 2.2: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

Αντίδραση - Στοιχειομετρία	Μετατροπή
Υδρόλυση Ημικυτταρίνης (Στοιχειομετρία μάζας) 162 Ημικυτταρίνη + 18 Νερό → 2 Οξικό Οξύ + 27 Εξόζες + 151 Πεντόζες	99%
Υδρόλυση Κυτταρίνης (Στοιχειομετρία μάζας) 162 Κυτταρίνη + 18 Νερό → 180 Εξόζες	75%
Εξόζες προς HMF (Στοιχειομετρία mole) 1 Εξόζες → 1 HMF + 3 Νερό	100%
Πεντόζες προς Φουρφουράλη (Στοιχειομετρία mole) 1 Πεντόζες → 1 Φουρφουράλη + 3 Νερό	100%
HMF προς Λεβουλινικό Οξύ (Στοιχειομετρία mole) 1 HMF + 2 Νερό → 1 Λεβουλινικό Οξύ + 1 Φορμικό Οξύ	85%
Σχηματισμός Χουμινών (Στοιχειομετρία μάζας) 100 HMF → 70 Χουμίνες + 30 Διαλυτές Χουμίνες	100%
Σχηματισμός Φορμικού Οξέος (Στοιχειομετρία μάζας) 100 Φουρφουράλη → 30 Φορμικό Οξύ + 35 Χουμίνες + 35 Διαλυτές Χουμίνες	50%

Παρατηρώντας τους Πίνακες 2.1 και 2.2, διαπιστώνεται πως ορισμένες εξισώσεις είναι ισορροπημένες ως προς τη μάζα και άλλες ως προς τα γραμμομόρια. Αυτό συμβαίνει

καθώς ορισμένες εκ των ενώσεων που συμμετέχουν στις επιμέρους αντιδράσεις δεν έχουν ακριβές, καθορισμένο μοριακό βάρος. Ενώσεις που εμπίπτουν στην κατηγορία αυτή είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και οι χουμίνες. Ελλείπει περαιτέρω στοιχείων, οι ενώσεις αυτές προσεγγίζονται μέσω ισοσταθμισμένων εξισώσεων μάζας, εισάγοντας το αντίστοιχο σφάλμα στους υπολογισμούς.

Οι μετατροπές που επιλέχθηκαν για τις παραπάνω χημικές εξισώσεις απορρέουν από τη διεργασία Biofine [24], η οποία αποτελεί τη μοναδική βιομηχανικά εφαρμοσμένη μέθοδο παραγωγής λεβουλινικού οξέος [14]. Το προκύπτον ρεύμα περιέχει μεταξύ άλλων 6,7% (κβ) λεβουλινικό οξύ, 4,5% φορμικό οξύ και 1,8% φουρφουράλη, ενώ βρίσκεται σε θερμοκρασία 196°C. Το υψηλό ενεργειακό του περιεχόμενο αξιοποιείται στη προθέρμανση του ρεύματος τροφοδοσίας, μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας (P-7 / HX-101), με αποτέλεσμα να οδηγείται στην περιοχή διαχωρισμού στερών-υγρών, με θερμοκρασία 54,6 °C.

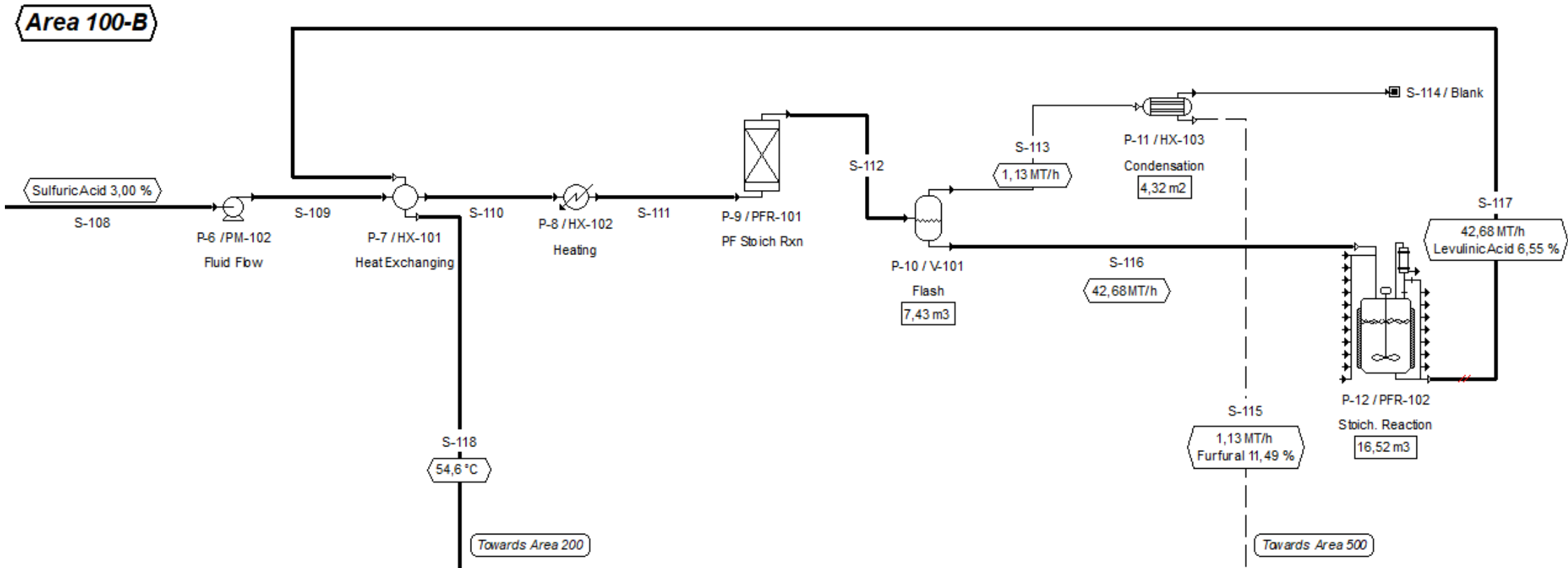


Σχ. 2.1: Περιοχή προεπεξεργασίας και αντίδρασης προς λεβουλνικό οξύ (Περιοχή 100-A) του διαγράμματος ροής

Πίνακας 2.3: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 100 (ρεύματα S-101 έως S-108)

Όνομασία Ρεύματος	S-101	S-102	S-103	S-104	S-105	S-106	S-107	S-108
Εκκίνηση	Είσοδος	P-0	P-1	P-2	P-3	Είσοδος	P-4	P-5
Προορισμός	P-0	P-1	P-2	P-3	P-5	P-4	P-5	P-6
Ιδιότητες ρεύματος								
Θερμοκρασία (°C)	25	26,11	26,11	29,4	43,9	25	25	43,6
Πίεση (bar)	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	2,11	1,01
Πυκνότητα (kg/L)	1,21	1,21	1,21	1,21	1,06	1,71	1,71	1,07
Συνολική ενθαλπία (MWh)	0,23	0,24	0,24	0,27	1,78	0,02	0,02	1,79
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	13	13,5	13,5	15,3	36,1	9,8	9,8	35,2
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	0,52	0,52	0,52	0,52	0,82	0,39	0,39	0,81
Ροές Συστατικών (MT/h)								
Τέφρα	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0	0	0,75
Κυτταρίνη	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	0	0	4,4
Ημικυτταρίνη	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	0	0	2,75
Λιγνίνη	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87	0	0	2,87
Πρωτεΐνες	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0	0	0,42
Διαλυτά	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0	0	0,83
Νερό	3	3	3	3	29,66	0,11	0,11	29,78
Οξικό Οξύ	0	0	0	0	0,12	0	0	0,12
Φορμικό Οξύ	0	0	0	0	0,59	0	0	0,59
Λεβουλινικό Οξύ	0	0	0	0	I*	0	0	I
Φουρφουράλη	0	0	0	0	I	0	0	I
Εξόζες	0	0	0	0	0	0	0	0
Πεντόζες	0	0	0	0	0	0	0	0
Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη	0	0	0	0	I	0	0	I
Θεικό Οξύ	0	0	0	0	I	1,31	1,31	1,31
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	15	15	15	15	42,37	1,43	1,43	43,8
ΣΥΝΟΛΟ (m³/h)	12,4	12,4	12,4	12,42	40,13	0,83	0,83	40,97

*I: Ίχνη του εν λόγω συστατικού σε ποσότητες συγκρίσιμες με το όριο ανεκτικότητας



Σχ. 2.2: Περιοχή προεπεξεργασίας και αντίδρασης προς λεβουλινικό οξύ (Περιοχή 100-B) του διαγράμματος ροής

Πίνακας 2.4: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 100 (ρεύματα S-109 έως S-118)

Όνομασία Ρεύματος	S-109	S-110	S-111	S-112	S-113	S-114*	S-115	S-116	S-117	S-118
Εκκίνηση	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-11	P-10	P-12	P-7
Προορισμός	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	Έξοδος	P-35	P-12	P-7	P-13
Ιδιότητες ρεύματος										
Θερμοκρασία (°C)	43,6	186	215	209	196	-	180	195,7	196,2	54,6
Πίεση (bar)	26	26	26	26	14	-	14	14	14	14
Πυκνότητα (kg/L)	1,07	0,96	0,93	0,94	0,01	-	0,9	0,96	0,94	1,06
Συνολική ενθαλπία (MWh)	1,79	7,75	9	9	0,82	-	0,22	8,2	8,2	2,23
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	35,2	152,2	176,9	176,9	623,1	-	169,4	165,1	165,1	45
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	0,81	0,85	0,87	0,89	0,45	-	0,98	0,88	0,89	0,82
Ροές Συστατικών (MT/h)										
Οξικό Οξύ	0,12	0,12	0,12	0,15	0	-	0	0,15	0,15	0,15
Τέφρα	0,75	0,75	0,75	0,75	0	-	0	0,75	0,75	0,75
Κυτταρίνη	4,4	4,4	4,4	1,1	0	-	0	1,1	0,27	0,27
Φορμικό Οξύ	0,59	0,59	0,59	0,69	0,01	-	0,01	0,68	1,92	1,92
Φουρφουράλη	I**	I	I	1,54	0,13	-	0,13	1,41	0,75	0,75
Ημικυτταρίνη	2,75	2,75	2,75	0,03	0	-	0	0,03	0	0
Εξόζες	0	0	0	0,21	0	-	0	0,21	0	0
Χουμίνες	0	0	0	0	0	-	0	0	0,61	0,61
Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη	I	I	I	2,46	0	-	0	2,46	0	0
Λεβουλνικό Οξύ	I	I	I	0,25	0	-	0	0,25	2,8	2,8
Λιγνίνη	2,87	2,87	2,87	2,87	0	-	0	2,86	2,86	2,86
Πεντόζες	0	0	0	0,13	0	-	0	0,13	0	0
Πρωτεΐνες	0,42	0,42	0,42	0,42	0	-	0	0,42	0,42	0,42
Διαλυτά	0,83	0,83	0,83	0,83	0	-	0	0,83	0,83	0,83
Θεικό Οξύ	1,31	1,31	1,31	1,31	0	-	0	1,31	1,31	1,31
Νερό	29,78	29,78	29,78	31,07	0,99	-	0,99	30,08	29,59	2,59
Διαλυτές Χουμίνες	0	0	0	0	0	-	0	0	0,41	0,41
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	43,8	43,8	43,8	43,8	1,13	-	1,13	42,67	42,67	42,67
ΣΥΝΟΛΟ (m³/h)	40,97	45,47	47,03	46,59	157,36	-	1,26	44,6	45,31	40,4

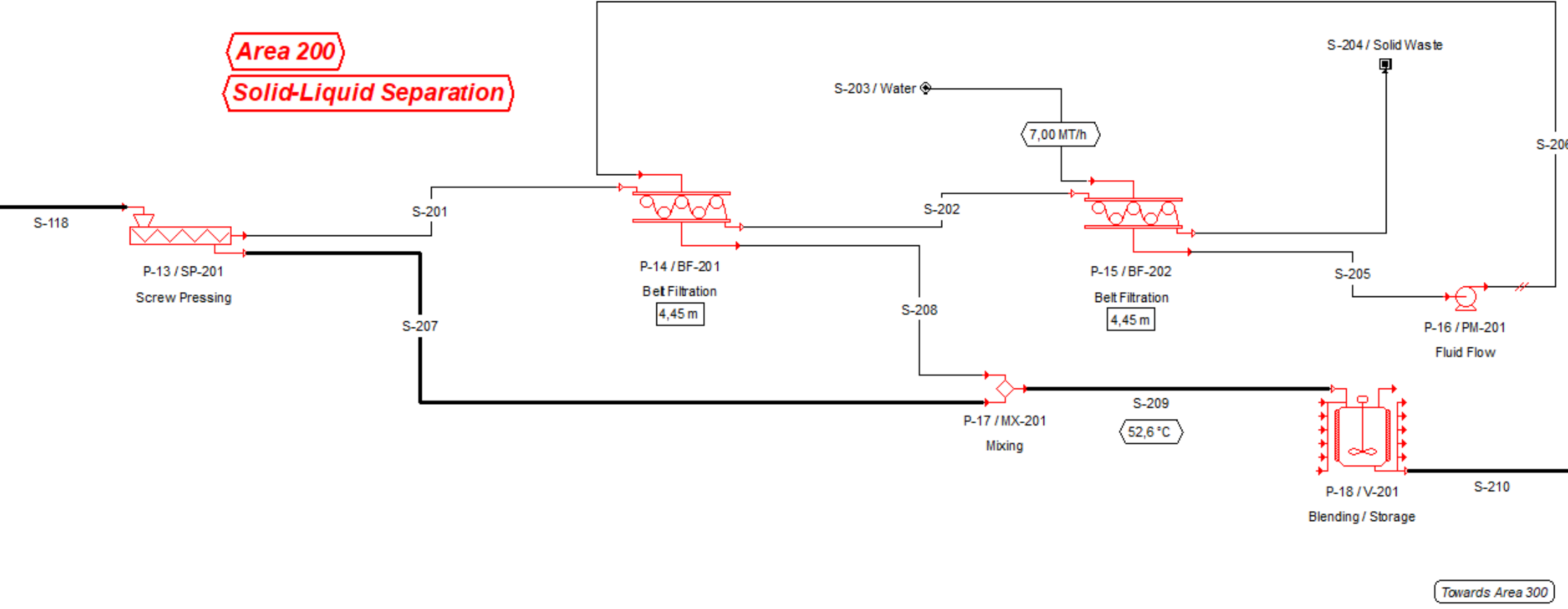
*Κενό ψευδορεύμα

**I: Ίχνη του εν λόγω συστατικού σε ποσότητες συγκρίσιμες με το όριο ανεκτικότητας

2.3. Διαχωρισμός στερεών-υγρών (περιοχή 200)

Ακολούθως, το ρεύμα S-118 οδηγείται στην περιοχή διαχωρισμού στερεών-υγρών. Σε αυτήν την περιοχή πραγματοποιείται ανάκτηση των υγρών από τα στερεά που είτε δεν αντέδρασαν, είτε παράχθηκαν στις προηγούμενες διεργασίες. Οι ουσίες ενδιαφέροντος, δηλαδή το λεβουλινικό οξύ, το φορμικό οξύ και η φουρφουράλη βρίσκονται σε υγρή μορφή στο μίγμα που καταφτάνει για διαχωρισμό. Το μίγμα αυτό διαπερνά μία κοχλιωτή πρέσα (screw press / P-13 / SP-201), στην οποία λαμβάνει χώρα ο πρώτος διαχωρισμός υγρών-στερεών (Σχ. 2.3). Παρατηρείται, ωστόσο, πως μία σημαντική ποσότητα των ουσιών ενδιαφέροντος παραμένει στην ιλύ, η οποία έχει ένα ποσοστό υγρασίας περί το 50% wt. Για τον λόγο αυτό η ιλύς εκπλένεται σε δύο διαδοχικές ταινιοφιλτρόπρεςες (belt-filter presses / P-14 / BF-201 και P-15 / BF-202). Καθαρό νερό έκπλυσης εισάγεται στη δεύτερη φιλτρόπρεσα (BF-202), της οποίας το διήθημα αξιοποιείται ως υγρό έκπλυσης στην πρώτη φιλτρόπρεσα (BF-201), όπως παρουσιάζεται στο σχετικό σχήμα. Ο λόγος που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί αυτή η διάταξη είναι η μεγιστοποίηση ορισμένων οικονομικών κριτηρίων, με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση των απωλειών σε λεβουλινικό οξύ, όπως περιγράφεται σε επόμενο κεφάλαιο (Κεφ. 3). Το διήθημα της φιλτρόπρεσας BF-201 αναμιγνύεται με το υγρό ρεύμα της κοχλιωτής πρέσας (SP-201), με το προκύπτον μίγμα να έχει ροή συστατικών: 2,7 MT/h λεβουλινικό οξύ, 1,8 MT/h φορμικό οξύ και 0,7 MT/h φουρφουράλη. Το ρεύμα αυτό οδηγείται σε δοχείο ενδιάμεσης αποθήκευσης (buffer tank / P-18 / V-201), όπου δύναται να παραμείνει για έως και 4 h, εφόσον αυτό απαιτηθεί. Αναφορικά με το στερεό υπόλειμμα / πλακούντα διήθησης που προκύπτει από τη BF-202, πραγματοποιείται η παραδοχή πως δεν επεξεργάζεται περαιτέρω και πως διατίθεται με ένα ενδεικτικό κόστος απόρριψης 20 €/MT.

Area 200
Solid-Liquid Separation



Σχ. 2.3: Περιοχή διαχωρισμού στερεών-υγρών (περιοχή 200) του διαγράμματος ροής

Πίνακας 2.5: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 200 (ρεύματα από S-201 έως S-210)

Ονομασία Ρεύματος	S-201	S-202	S-203	S-204	S-205	S-206	S-207	S-208	S-209	S-210
Εκκίνηση	P-13	P-14		P-15	P-15	P-16	P-13	P-14	P-17	P-18
Προορισμός	P-14	P-15	P-15	Έξοδος	P-16	P-14	P-17	P-17	P-18	P-19
Ιδιότητες ρεύματος										
Θερμοκρασία (°C)	54,8	46,4	25	35,4	35,4	35,4	54,8	46,4	52,6	52,6
Πίεση (bar)	14	1,01	1,01	1,01	1,01	1,21	14	1,01	1,01	1,01
Πυκνότητα (kg/L)	1,14	1,17	0,99	1,16	1,01	1,01	1,02	1,02	1,02	1,02
Συνολική ενθαλπία (MWh)	0,57	0,36	0,2	0,28	0,28	0,28	1,67	0,49	2,16	2,16
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	38,3	31,1	25,1	24,7	34,1	34,1	48	42,44	46,62	46,62
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	0,7	0,67	1	0,7	0,96	0,96	0,88	0,91	0,89	0,89
Ροές Συστατικών (MT/h)										
Οξικό Οξύ	0,03	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,12	0,03	0,15	0,15
Τέφρα	0,74	0,74	0	0,74	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Κυτταρίνη	0,27	0,27	0	0,27	0	0	0	0	0,01	0,01
Φορμικό Οξύ	0,42	0,18	0	0,08	0,1	0,1	1,5	0,34	1,84	1,84
Φουρφουράλη	0,16	0,07	0	0,03	0,04	0,04	0,59	0,13	0,72	0,72
Ημικυτταρίνη	I*	I	0	I	I	I	I	I	I	I
Χουμίνες	0,6	0,6	0	0,59	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Λεβουλικό Οξύ	0,61	0,27	0	0,12	0,15	0,15	2,19	0,49	2,68	2,68
Λιγνίνη	2,84	2,84	0	2,81	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,06
Πρωτεΐνες	0,09	0,04	0	0,02	0,02	0,02	0,33	0,07	0,4	0,4
Διαλυτά	0,18	0,08	0	0,03	0,05	0,05	0,65	0,14	0,79	0,79
Θεικό Οξύ	0,28	0,13	0	0,05	0,07	0,07	1,03	0,23	1,26	1,26
Νερό	6,41	4,61	7	5,03	6,59	6,59	23,18	8,38	31,56	31,56
Διαλυτές Χουμίνες	0,09	0,04	0	0,02	0,02	0,02	0,32	0,07	0,39	0,39
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	12,72	9,89	7	9,79	7,1	7,1	29,96	9,93	39,88	39,88
ΣΥΝΟΛΟ (m³/h)	11,18	8,47	7,04	8,43	7,06	7,06	29,23	9,77	39	39

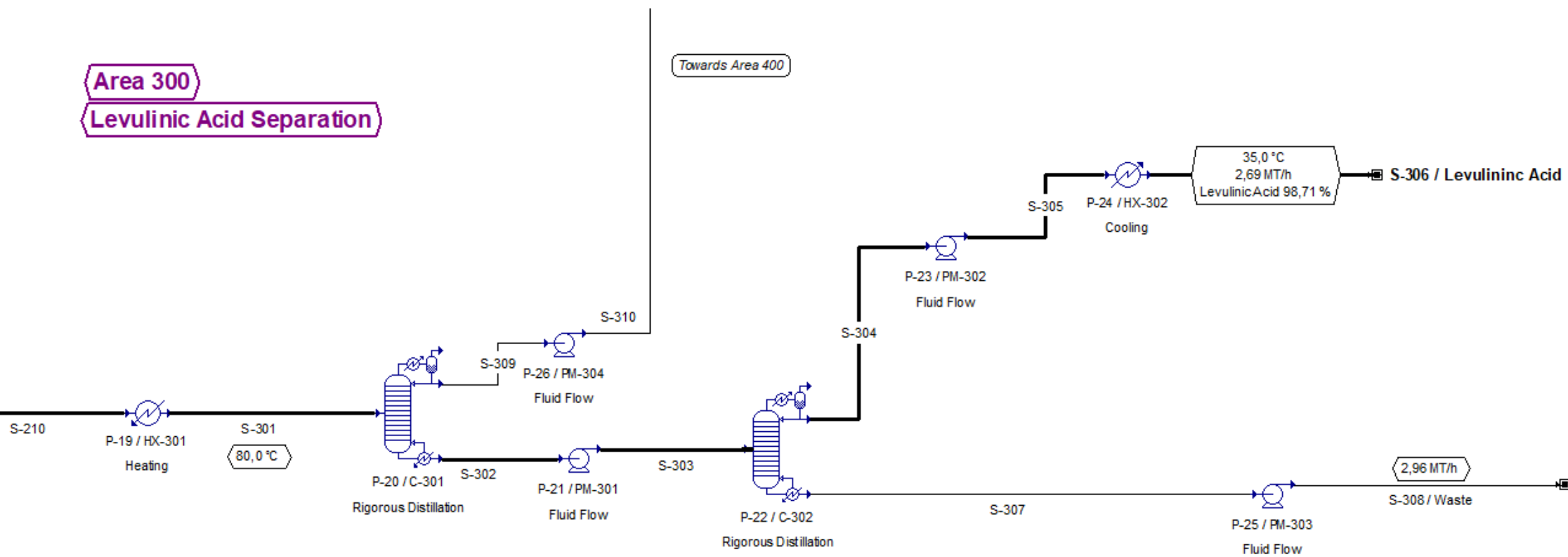
*I: Ίχνη του εν λόγω συστατικού σε ποσότητες συγκρίσιμες με το όριο ανεκτικότητας

2.4. Διαχωρισμός Λεβουλινικού Οξέος (περιοχή 300)

Στη συνέχεια, το παραπάνω υγρό ρεύμα (S-210), οδηγείται στην περιοχή διαχωρισμού λεβουλινικού οξέος, όπου και μετατρέπεται μερικώς σε λεβουλινικό οξύ εμπορικής καθαρότητας, ήτοι > 98%. Όπως παρουσιάζεται στο σχετικό τμήμα του διαγράμματος ροής (Σχ. 2.4), αρχικά λαμβάνει χώρα προθέρμανση του ρεύματος στους 80°C και κατόπιν απόσταξη σε αποστακτική στήλη (P-20 / C-301) που λειτουργεί σε πίεση μικρότερης της ατμοσφαιρικής. Οι περισσότερες πτητικές ουσίες που περιέχονται στο προς διαχωρισμό μίγμα, διαχωρίζονται ως προϊόν κορυφής (S-309), το οποίο αποτελείται κατά κύριο λόγο από νερό (92,1% κβ), καθώς και από φορμικό οξύ (5,3%) και φουρφουράλη (2,1%). Το λιγότερο πτητικό λεβουλινικό οξύ λαμβάνεται ως προϊόν πυθμένα, μαζί με τα διάφορα στερεά και μια σημαντική ποσότητα θειικού οξέος. Το μίγμα αυτό υπόκειται σε περαιτέρω διαχωρισμό σε δεύτερη αποστακτική στήλη (P-22 / C-302), από την οποία λαμβάνεται ως προϊόν κορυφής λεβουλινικό οξύ εμπορικών προδιαγραφών, αφού πρώτα διέλθει από εναλλάκτη θερμότητας (P-24 / HX-302) ώστε να αποθηκευτεί σε θερμοκρασία πλησίον των 35°C. Το προϊόν πυθμένα αποτελούμενο κυρίως από θειικό οξύ, διάφορες διαλυτές ενώσεις και στερεά, θεωρείται πως διατίθεται προς απόρριψη ως οργανικό απόρριμμα, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Το κόστος απόρριψης στην περίπτωση αυτή επιλέγεται να είναι 50€/MT, υπερδιπλάσιο από το κόστος απόρριψης του ρεύματος S-204, λόγω της ιδιαιτερότητας και της επικινδυνότητάς του. Οι ακριβείς συνθήκες λειτουργίας των αποστακτικών στηλών παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.6: Συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών – περιοχή 300

Διεργασία / Συσκευή	P-20 / C-301	P-22 / C-302
Πίεση Λειτουργίας (bar)	0,230	0,300
Αριθμός Θεωρητικών Βαθμίδων / Βαθμίδα τροφοδοσίας	6 / 3	10 / 7
Λόγος επαναροής (L/D)	0,030	0,020
Λόγος B/F	0,013	0,005
Θερμοκρασία λειτουργίας συμπυκνωτή (°C)	63	145
Θερμοκρασία λειτουργίας αναβραστήρα (°C)	135	237



Σχ. 2.4: Περιοχή διαχωρισμού λεβουλινικού οξέος (περιοχή 300) του διαγράμματος ροής

Πίνακας 2.7: Πίνακας ρευμάτων της περιοχής 300 (ρεύματα από S-301 έως S-310)

Όνομασία Ρεύματος	S-301	S-302	S-303	S-304	S-305	S-306	S-307	S-308	S-309	S-310
Εκκίνηση	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24	P-22	P-25	P-20	P-26
Προορισμός	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24	Έξοδος	P-25	Έξοδος	P-26	P-27
Ιδιότητες ρεύματος										
Θερμοκρασία (°C)	80	135,5	135,5	144,7	138,3	35,0	236,9	230,6	63,0	63,0
Πίεση (bar)	1,01	0,23	0,63	0,3	1,1	1,1	0,3	1,3	0,23	1,23
Πυκνότητα (kg/L)	1,01	1,18	1,18	1,04	0,07	1,13	1,27	0,1	0,99	0,99
Συνολική ενθαλπία (MWh)	3,29	0,4	0,4	0,21	0,21	0,05	0,36	0,36	2,41	2,41
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	70,96	61,54	61,54	68,26	68,26	14,75	105,03	105,03	60,47	60,47
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	0,89	0,49	0,49	0,54	0,53	0,44	0,44	0,44	0,96	0,96
Ροές Συστατικών (MT/h)										
Οξικό Οξύ	0,15	I*	I	I	I	I	0	0	0,15	0,15
Τέφρα	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	0
Κυτταρίνη	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	0
Φορμικό Οξύ	1,84	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0	0	1,82	1,82
Φουρφουράλη	0,72	I	I	I	I	I	0	0	0,72	0,72
Ημικυτταρίνη	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Χουμίνες	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	0
Λεβουλινικό Οξύ	2,68	2,68	2,68	2,66	2,66	2,66	0,02	0,02	0	0
Λιγνίνη	0,06	0,06	0,06	0	0	0	0,06	0,06	0	0
Πρωτεΐνες	0,4	0,4	0,4	0	0	0	0,4	0,4	0	0
Διαλυτά	0,79	0,79	0,79	0	0	0	0,79	0,79	0	0
Θειικό Οξύ	1,26	1,26	1,26	0	0	0	1,26	1,26	0	0
Νερό	31,56	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	31,55	31,55
Διαλυτές Χουμίνες	0,39	0,39	0,39	0	0	0	0,39	0,39	0	0
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	39,88	5,65	5,65	2,69	2,69	2,69	2,96	2,96	34,23	34,23
ΣΥΝΟΛΟ (m³/h)	39,61	4,8	4,8	2,58	40,13	2,39	2,33	29,5	34,6	34,6

*I: Ίχνη του εν λόγω συστατικού σε ποσότητες συγκρίσιμες με το όριο ανεκτικότητας

2.5. Διαχωρισμός Μυρμηκικού Οξέος (περιοχή 400)

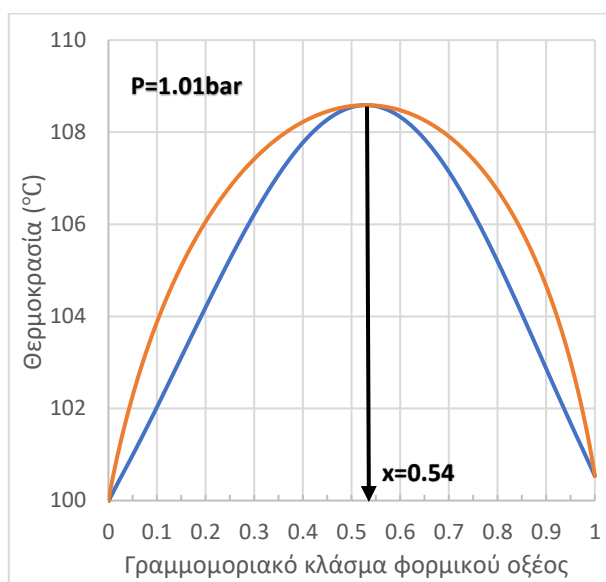
Το ρεύμα S-310 που περιέχει τις σχετικά πτητικότερες ουσίες οδηγείται σε δοχείο ενδιάμεσης αποθήκευσης (P-27 / V-401) όπου δύναται να παραμείνει για έως και 4 h, εφόσον αυτό απαιτηθεί (Σχ. 2.7). Στο δοχείο αυτό παρατηρείται ότι καταλήγει και ένα ρεύμα ανακύκλωσης (S-408), το οποίο θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω. Το ρεύμα εξόδου του δοχείου αποθήκευσης (S-401), αποτελείται κυρίως από νερό 89,4% κβ και φορμικό οξύ 8,0% και αφού υποστεί αύξηση της πίεσής του κατά 2 bar μέσω φυγοκεντρικής αντλίας (P-28 / PM-401), οδηγείται στην αποστακτική στήλη P-29 / C-401, η οποία λειτουργεί σε πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής, ήτοι 2 bar. Ως προϊόν κορυφής από αυτόν το διαχωρισμό λαμβάνεται το μεγαλύτερο μέρος του νερού (95,2% κβ) καθώς και μία σημαντική ποσότητα φουρφουράλης (2,2%). Το προϊόν πυθμένα αποτελείται κυρίως από φορμικό οξύ (75,7 %) και νερό (22,7%), για το οποίο απαιτείται περαιτέρω διαχωρισμός σε νέα αποστακτική στήλη (P-30 / C-402), έτσι ώστε να πληροί τις εμπορικές προδιαγραφές της ελάχιστης συγκέντρωσης σε φορμικό οξύ 85% κβ. Η δεύτερη σε σειρά αποστακτική στήλη αυτής της περιοχής (C-402) λειτουργεί σε συνθήκες κενού, πετυχαίνοντας ένα προϊόν κορυφής της προαναφερθείσας καθαρότητας. Οι λοιπές ουσίες που περιέχονται στο μίγμα αυτό είναι κυρίως νερό, καθώς και μικρές ποσότητες οξικού οξέος και φουρφουράλης. Το ρεύμα αυτό υπόκειται σε ψύξη μέσω εναλλάκτη (P-32 / HX-401) πριν διατεθεί προς αποθήκευση. Αναφορικά με το προϊόν πυθμένα συγκέντρωσης σε φορμικό οξύ 66,6% κβ, επιστρέφει στο δοχείο αποθήκευσης όπου αναμιγνύεται με το S-310, με στόχο την όσο το δυνατόν μικρότερη απώλεια φορμικού οξέος στη διεργασία. Οι ακριβείς συνθήκες λειτουργίας των αποστακτικών στηλών παρατίθενται στον Πίνακα 2.8.

Πίνακας 2.8: Συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών – περιοχή 400

Διεργασία / Συσκευή	P-29 / C-401	P-30 / C-402
Πίεση Λειτουργίας (bar)	2,000	0,270
Αριθμός Θεωρητικών Βαθμίδων / Βαθμίδα τροφοδοσίας	27 / 20	22 / 16
Λόγος επαναροής (L/D)	0,750	3,000
Λόγος B/F	0,045	0,600
Θερμοκρασία λειτουργίας συμπυκνωτή (°C)	120	68
Θερμοκρασία λειτουργίας αναβραστήρα (°C)	132	72

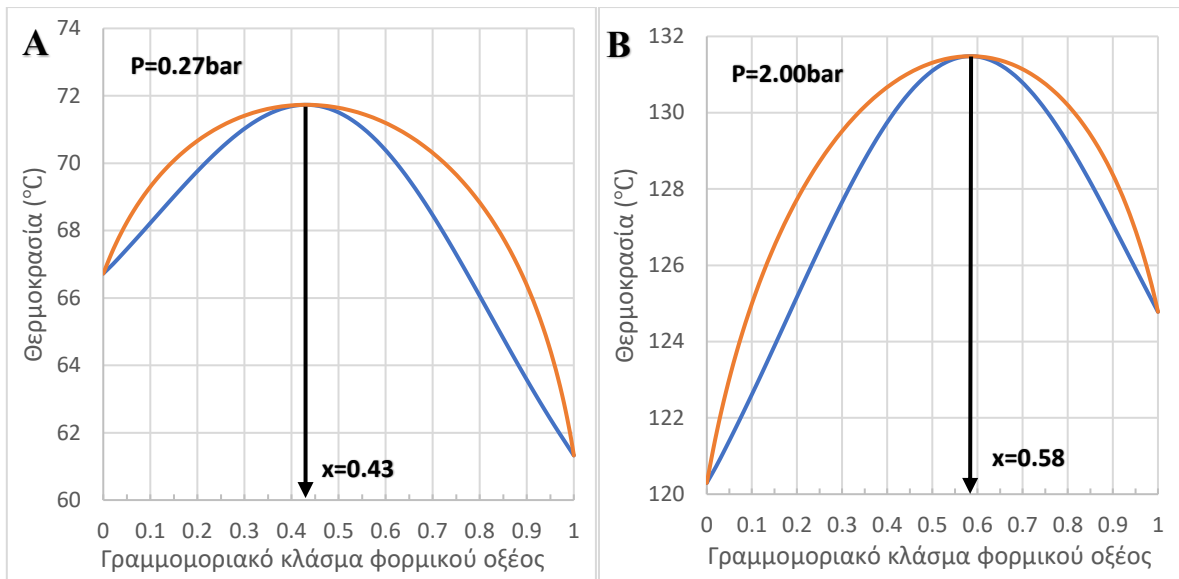
Ο λόγος για τον οποίο οι δύο αποστάξεις λαμβάνουν χώρα στις δεδομένες συνθήκες πίεσης, είναι για ξεπεραστεί η δυσκολία που εισάγει στον διαχωρισμό το αζεότροπο που παρατηρείται στο μίγμα μυρμηκικού οξέος – νερού. Όπως προαναφέρθηκε, η αζεοτροπική

σύσταση του εν λόγω μίγματος εμφανίζει εξάρτηση από την πίεση στην οποία πραγματοποιείται ο διαχωρισμός. Αξιοποιώντας αυτή την ιδιαιτερότητα, εφαρμόζεται η μέθοδος εναλλαγής πίεσης στις ανωτέρω αποστάξεις (pressure-swing distillation) [29]. Η αζεοτροπική σύσταση του μίγματος αυτού σε ατμοσφαιρική πίεση είναι περί τα 54% *mol* φορμικού οξέος, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 2.5.



Σχ. 2.5: Διάγραμμα ισορροπίας υγρής (μπλε) - αέριας (κόκκινο) φάσης για το μίγμα φορμικού οξέος νερού σε ατμοσφαιρική πίεση

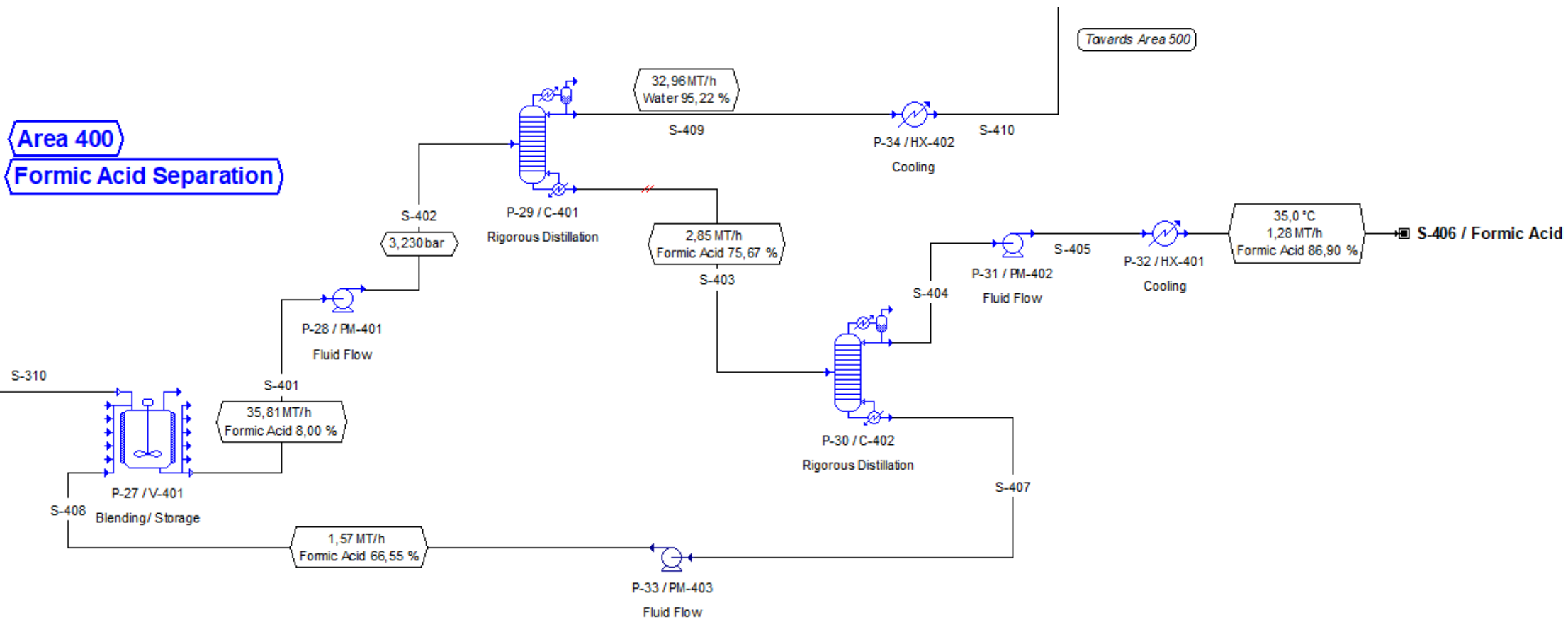
Η εξάρτηση που εμφανίζει η αζεοτροπική σύσταση από την πίεση μπορεί να παρατηρηθεί στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 2.6). Παρατηρείται πως με μια μείωση της πίεσης στα 0,270 *bar*, η αζεοτροπική σύσταση μειώνεται σε 43% *mol* φορμικού οξέος (**A**), ενώ αντίθετα με αύξηση της πίεσης στα 2 *bar*, αυξάνει και η αζεοτροπική σύσταση σε 58% *mol* φορμικού οξέος (**B**).



Σχ. 2.6: Διάγραμμα ισορροπίας υγρής (μπλε) - αέριας (κόκκινο) φάσης για το μίγμα φορμικού οξέος νερού σε πίεση 0,27 bar (A) και 2,00 bar (B)

Στην εν λόγω περίπτωση, η πρώτη αποστακτική στήλη C-401 που λειτουργεί σε αυξημένη πίεση, πετυχαίνει έναν διαχωρισμό με ρεύμα πυθμένα συγκέντρωσης 56,2% mol φορμικού οξέος. Η σύσταση αυτή, είναι υπό-αζεοτροπική στις δεδομένες συνθήκες πίεσης σύμφωνα με τα ανωτέρω. Το ρεύμα αυτό, ακολούθως, μεταβαίνει στη δεύτερη κατά σειρά αποστακτική στήλη C-402, η οποία λειτουργεί σε μειωμένη πίεση. Στις συνθήκες πίεσης της δεύτερης στήλης, ωστόσο, η παραπάνω σύσταση είναι υψηλότερη της αζεοτροπικής, με αποτέλεσμα να καθίσταται εφικτός ο περαιτέρω διαχωρισμός του φορμικού οξέος έως τελικής συγκέντρωσης 86,9% κβ. Έτσι, με τη μέθοδο εναλλαγής πίεσης πραγματοποιείται «σπάσιμο» του αζεότροπου και μπορεί να λάβει χώρα αύξηση της συγκέντρωσης του φορμικού οξέος από 5,3% κβ σε καθαρότητες υψηλότερες του 85% κβ, το οποίο αποτελεί και το εμπορικό κατώτατο όριο καθαρότητας.

Area 400
Formic Acid Separation



Σχ. 2.7: Περιοχή διαχωρισμού μυρμηκικού οξέος (περιοχή 400) του διαγράμματος ροής

Πίνακας 2.9: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 400 (ρεύματα από S-401 έως S-410)

Όνομασία Ρεύματος	S-401	S-402	S-403	S-404	S-405	S-406	S-407	S-408	S-409	S-410
Εκκίνηση	P-27	P-28	P-29	P-30	P-31	P-32	P-30	P-33	P-29	P-34
Προορισμός	P-28	P-29	P-30	P-31	P-32	Έξοδος	P-33	P-27	P-34	P-35
Ιδιότητες ρεύματος										
Θερμοκρασία (°C)	63,2	63,2	131,5	67,9	67,9	35,0	71,8	71,8	119,9	99,0
Πίεση (bar)	1,23	3,23	2	0,27	1,2	1,2	0,27	1,27	2	2
Πυκνότητα (kg/L)	0,99	0,99	1,03	1,13	1,13	1,17	1,09	1,09	0,95	0,96
Συνολική ενθαλπία (MWh)	2,49	2,49	0,28	0,06	0,06	0,03	0,09	0,09	4,49	3,7
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	59,91	59,91	83,8	39,52	39,52	20,19	47,68	47,68	117,29	96,65
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	0,95	0,95	0,66	0,59	0,59	0,58	0,67	0,67	0,99	0,98
Ροές Συστατικών (MT/h)										
Οξικό Οξύ	0,15	0,15	0	0	0	0	0	0	0,14	0,14
Φορμικό Οξύ	2,86	2,86	2,16	1,11	1,11	1,11	1,05	1,05	0,71	0,71
Φουρφουράλη	0,76	0,76	0,04	0	0	0	0,04	0,04	0,72	0,72
Λεβουλνικό Οξύ	I*	I	I	0	0	0	I	I	0	0
Νερό	32,03	32,03	0,65	0,17	0,17	0,17	0,48	0,48	31,38	31,38
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	35,8	35,8	2,85	1,28	1,28	1,28	1,57	1,57	32,96	32,96
ΣΥΝΟΛΟ (m³/h)	36,04	36,04	2,75	1,13	1,13	1,09	1,44	1,44	34,78	34,23

*I: Ίχνη του εν λόγω συστατικού σε ποσότητες συγκρίσιμες με το όριο ανεκτικότητας

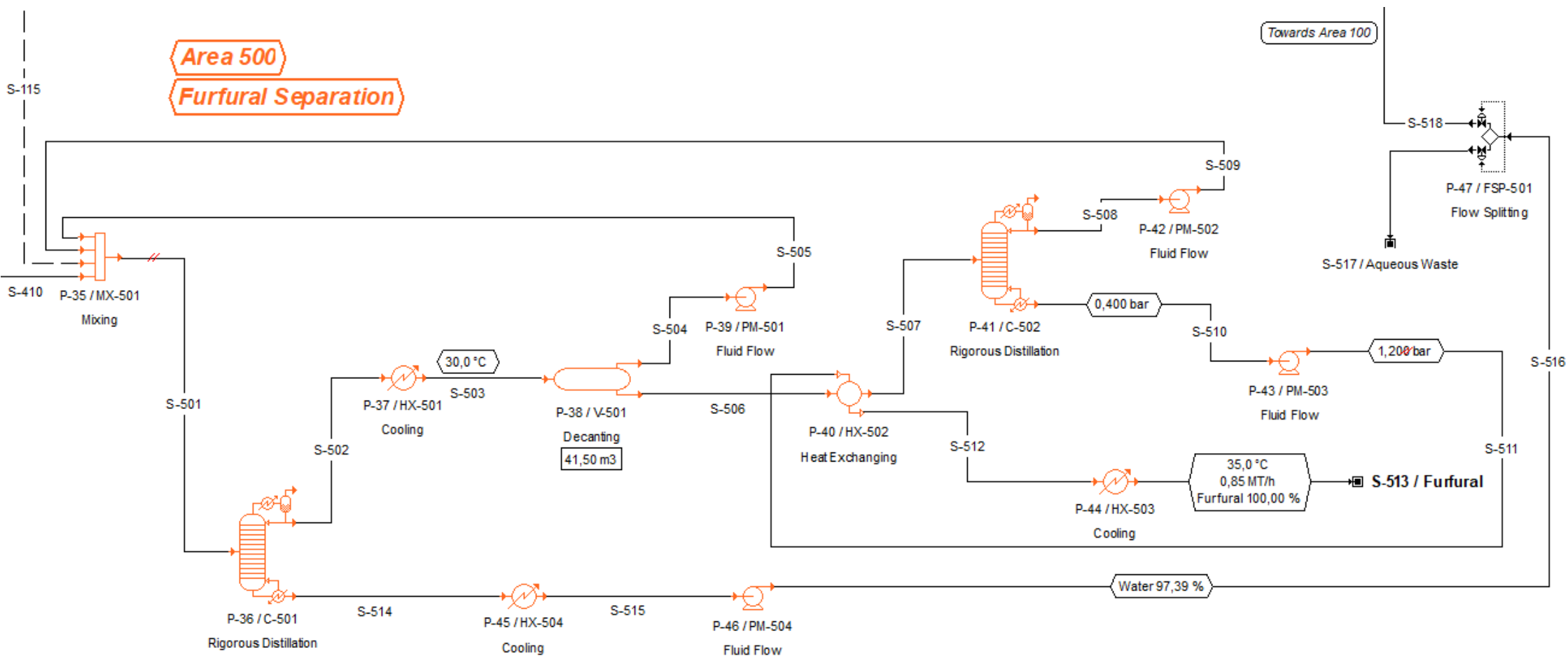
2.6. Διαχωρισμός Φουρφουράλης (περιοχή 500)

Το ρεύμα S-410, το οποίο περιέχει κυρίως νερό και φουρφουράλη (95,2% κβ και 2,2%, αντίστοιχα), αναμιγνύεται με το ρεύμα που περιέχει τους συμπυκνωμένους ατμούς του δοχείου εκτόνωσης (S-115) και είναι πλούσιο σε φουρφουράλη (11,5% κβ) μέσω του μείκτη P-35 / MX-501. Στον ίδιο μείκτη εισάγονται και δύο ακόμη ρεύματα ανακύκλωσης που θα αναλυθούν περαιτέρω στη συνέχεια. Το προκύπτον μίγμα περιέχει 4,1% κβ φουρφουράλη και διαχωρίζεται μέσω της αποστακτικής στήλης P-36 / C-501. Το απόσταγμα περιέχει 23,3% κβ φουρφουράλη, και αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία 30°C (P-37 / HX-501), οδηγείται σε δοχείο διαχωρισμού (decanter / P-38 / V-501), όπου και παραμένει για 6 h. Η ελαφρύτερη, υδατική φάση περιέχει σημαντική ποσότητα διαλυμένης φουρφουράλης (92% νερό, 8% φουρφουράλη), για αυτό και ανακυκλώνεται και επιστρέφει στον μείκτη MX-501. Η βαρύτερη, οργανική φάση που περιέχει κυρίως φουρφουράλη και νερό (92% και 6,7%, αντίστοιχα), οδηγείται σε δεύτερη απόσταξη (P-41 / C-502). Το προϊόν κορυφής που περιέχει 76,9% φουρφουράλη, ανακυκλώνεται και επιστρέφει στον μείκτη MX-501, με στόχο τον περιορισμό των απωλειών σε φουρφουράλη. Το προϊόν πυθμένα της απόσταξης αυτής περιέχει φουρφουράλη σχεδόν 100% καθαρότητας, το θερμικό περιεχόμενο της οποίας αξιοποιείται στην προθέρμανση του ρεύματος S-506, μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας (P-40 / HX-502). Το προϊόν πυθμένα της πρώτης απόσταξης P-36 / C-501, περιέχει κυρίως νερό (97,4% κβ) και οδηγείται σε έναν διαχωριστή-ρυθμιστή ροής (flow splitter / P-47 / FSP-501). Εκεί, η απαιτούμενη από τη διεργασία ποσότητα νερού ανακυκλώνεται και επιστρέφει στην περιοχή 100 όπου αναμιγνύεται με τα ΥΚΕ (S-518), ενώ η πλεονάζουσα ποσότητα απορρίπτεται ως υδατικό απόρριμμα (S-517), με το χαμηλό κόστος διάθεσης των 5€/MT. Οι συνθήκες λειτουργίας των παραπάνω στηλών φαίνονται στον Πίνακα 2.10:

Πίνακας 2.10: Συνθήκες λειτουργίας αποστακτικών στηλών – περιοχή 500

Διεργασία / Συσκευή	P-36 / C-501	P-41 / C-502
Πίεση Λειτουργίας (bar)	1,013	0,400
Αριθμός Θεωρητικών Βαθμίδων / Βαθμίδα τροφοδοσίας	24 / 13	25 / 18
Λόγος επαναροής (L/D)	0,800	0,800
Λόγος B/F	0,850	0,500
Θερμοκρασία λειτουργίας συμπυκνωτή (°C)	98	74
Θερμοκρασία λειτουργίας αναβραστήρα (°C)	100	130

Όπως προαναφέρθηκε, το μίγμα φουρφουράλη-νερό παρουσιάζει ένα ετερογενές αζεότροπο για σύσταση 35,5% κβ φουρφουράλη [33], επομένως απαιτείται και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στην περίπτωση του φορμικού οξέος, ένα σχεδιαστικό τέχνασμα για να «σπάσει» το αζεότροπο και να επιτευχθεί ο επιθυμητός διαχωρισμός. Στην εν λόγω διεργασία, πραγματοποιείται διαχωρισμός του μίγματος, μέσω της αποστακτικής στήλης C-501, έως τελικής συγκέντρωσης του ρεύματος κορυφής 23,3% κβ φουρφουράλη, η οποία αποτελεί υπό-αζεοτροπική σύσταση. Ωστόσο, το μίγμα φουρφουράλη-νερό, δεν είναι πλήρως αναμίξιμο για όλες τις αναλογίες των δύο συστατικών. Βιβλιογραφικά αναφέρεται πως παρουσιάζεται ένα πλατό διαλυτότητας, για συγκεντρώσεις φουρφουράλης σε νερό μεγαλύτερες των 100 g L^{-1} [49], πέρα από το οποίο εμφανίζεται διφασικό σύστημα. Το μίγμα αυτό δύναται να διαχωριστεί και να σχηματίσει μία υδατική και μία οργανική φάση, εφόσον αφηθεί σε δοχείο διαχωρισμού με τον κατάλληλο χρόνο παραμονής [50]. Σημειώνεται πως το προϊόν κορυφής της πρώτης αποστακτικής στήλης, S-502, ψύχεται μέσω του εναλλάκτη HX-501 με στόχο τη μείωση της διαλυτότητας της φουρφουράλης στο νερό. Με την ψύξη αυτή, επιτυγχάνεται μείωση της διαλυτότητας περίπου στο μισό – από $\sim 155 \text{ g L}^{-1}$ στους 97°C , σε $\sim 81 \text{ g L}^{-1}$ στους 30°C [51]–. Η προκύπτουσα οργανική φάση, τελικώς περιέχει 92% κβ φουρφουράλη, συγκέντρωση μεγαλύτερη της αζεοτροπικής. Στο μίγμα αυτό, εύκολα η συγκέντρωση της φουρφουράλης αυξάνει σε εμπορικά επίπεδα, με τη χρήση της δεύτερης αποστακτικής στήλης C-502.



Σχ. 2.8: Περιοχή διαχωρισμού φουρφουράλης (περιοχή 500) του διαγράμματος ροής

Πίνακας 2.11: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 500 (ρεύματα από S-501 έως S-509)

Όνομασία Ρεύματος	S-501	S-502	S-503	S-504	S-505	S-506	S-507	S-508	S-509
Εκκίνηση	P-35	P-36	P-37	P-38	P-39	P-38	P-40	P-41	P-42
Προορισμός	P-36	P-37	P-38	P-39	P-35	P-40	P-41	P-42	P-35
Ιδιότητες ρεύματος									
Θερμοκρασία (°C)	71,8	97,7	30,0	30,0	30,0	30,0	85,5	74,1	74,1
Πίεση (bar)	1,27	1,01	1,01	1,01	2,01	1,01	1,01	0,4	1,2
Πυκνότητα (kg/L)	1,09	0,98	1,03	1	1	1,14	1,08	1,07	1,07
Συνολική ενθαλπία (MWh)	0,09	0,7	0,21	0,19	0,19	0,02	0,06	0,02	0,02
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	47,68	84,13	25,76	28,63	28,63	12,93	37,99	38,62	38,62
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	0,67	0,87	0,86	0,95	0,95	0,44	0,47	0,54	0,54
Ροές Συστατικών (MT/h)									
Οξικό Οξύ	0,16	0,02	0,02	0	0	0,02	0,02	0,02	0,02
Φορμικό Οξύ	0,71	I	I	0	0	I	I	I	I
Φουρφουράλη	1,67	1,66	1,66	0,46	0,46	1,2	1,2	0,35	0,35
Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη	I*	0	0	0	0	0	0	0	0
Λεβουλινικό Οξύ	I	0	0	0	0	0	0	0	0
Νερό	37,82	5,45	5,45	5,36	5,36	0,09	0,09	0,09	0,09
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	40,37	7,13	7,13	5,83	5,83	1,3	1,3	0,45	0,45
ΣΥΝΟΛΟ (m³/h)	41,65	7,25	6,96	5,81	5,81	1,15	1,21	0,42	0,42

*I: Ίχνη του εν λόγω συστατικού σε ποσότητες συγκρίσιμες με το όριο ανεκτικότητας

Πίνακας 2.12: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 500 (ρεύματα από S-510 έως S-518)

Όνομασία Ρεύματος	S-510	S-511	S-512	S-513	S-514	S-515	S-516	S-517	S-518
Εκκίνηση	P-41	P-43	P-40	P-44	P-36	P-45	P-46	P-47	P-47
Προορισμός	P-43	P-40	P-44	Έξοδος	P-45	P-46	P-47	Έξοδος	P-3
Ιδιότητες ρεύματος									
Θερμοκρασία (°C)	130,4	130,4	40,0	35,0	100,2	48,0	48,0	48,0	48,0
Πίεση (bar)	0,4	1,2	1,2	1,2	1,01	1,01	1,41	1,41	1,41
Πυκνότητα (kg/L)	1,04	1,04	1,14	1,14	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99
Συνολική ενθαλπία (MWh)	0,05	0,05	0,02	0,01	3,83	1,83	1,83	0,32	1,51
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	54,03	54,03	15,61	13,61	99,11	47,47	47,47	47,47	47,47
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	0,45	0,45	0,4	0,4	1	0,99	0,99	0,99	0,99
Ροές Συστατικών (MT/h)									
Οξικό Οξύ	0	0	0	0	0,15	0,15	0,15	0,03	0,12
Φορμικό Οξύ	0	0	0	0	0,72	0,72	0,72	0,13	0,59
Φουρφουράλη	0,85	0,85	0,85	0,85	I*	I	I	I	I
Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη	0	0	0	0	I	I	I	I	I
Λεβουλικό Οξύ	0	0	0	0	I	I	I	I	I
Νερό	I	I	I	I	32,37	32,37	32,37	5,71	26,66
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	0,85	0,85	0,85	0,85	33,24	33,24	33,24	5,86	27,37
ΣΥΝΟΛΟ (m³/h)	0,82	0,82	0,75	0,74	34,64	33,6	33,6	5,93	27,67

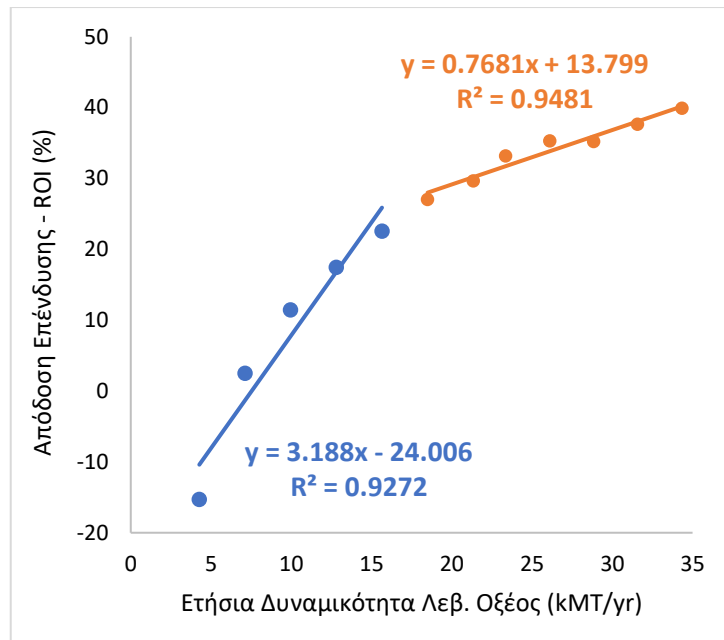
*I: Ίχνη του εν λόγω συστατικού σε ποσότητες συγκρίσιμες με το όριο ανεκτικότητας

3.1. Εξάρτηση οικονομικών παραμέτρων από τη δυναμικότητα και επιλογή δυναμικότητας της μελέτης

Καθώς, όπως προαναφέρθηκε, τα ΥΚΕ βρίσκονται σε αφθονία στον ελλαδικό χώρο και η ζήτηση σε λεβουλινικό οξύ τείνει να αυξηθεί στα επόμενα χρόνια, ένα ζήτημα που προκύπτει είναι η επιλογή της δυναμικότητας της μονάδας. Για τον λόγο αυτόν, κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστεί μια προκαταρκτική μελέτη της εξάρτησης ορισμένων παραμέτρων από τη δυναμικότητα της μονάδας. Οι παράμετροι που επιλέγονται στην παρούσα ανάλυση είναι το πάγιο κόστος, το ROI, η NPV και το μοναδιαίο κόστος παραγωγής. Τέλος, πραγματοποιείται μια προσπάθεια πρόβλεψης των δεικτών αυτών, για δεδομένες τιμές δυναμικότητας, μέσω μαθηματικών σχέσεων που προτείνονται όπου αυτό είναι δυνατόν.

Η ανάλυση αυτή, διεξάγεται με τη δημιουργία πολλαπλών προσομοιώσεων στο διάγραμμα ροής βασισμένων στο αρχικό, μη παραμετροποιημένο διάγραμμα ροής που παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα. Για την εξαγωγή όσο το δυνατόν περισσότερο αντικειμενικών αποτελεσμάτων, η ποσότητα νερού που εισάγεται στο σύστημα στην περιοχή 200 για να αναπληρώσει τις απώλειες κατά τις διάφορες διεργασίες (make-up water), επιλέγεται να έχει μεταβλητή τιμή. Η τιμή της συγκεκριμένα, καθορίζεται αυτόματα από το πρόγραμμα και είναι ίση με $26 L min^{-1}m^{-1}$ για όλες τις υπό εξέταση περιπτώσεις. Σε κάθε περίπτωση, επιπλέον, ορίζεται διαφορετική τιμή ροής τροφοδοσίας ΥΚΕ και πραγματοποιείται υπολογισμός των νέων ισοζυγίων μάζας. Πραγματοποιείται, στη συνέχεια, διαστασιολόγηση και οικονομική αξιολόγηση, όπως αναλύθηκε ανωτέρω. Σημειώνεται πως οι οικονομικές παράμετροι παραμένουν αμετάβλητες σε όλα τα παραδείγματα, ώστε να λάβει χώρα αξιολόγηση επί ίσοις όροις.

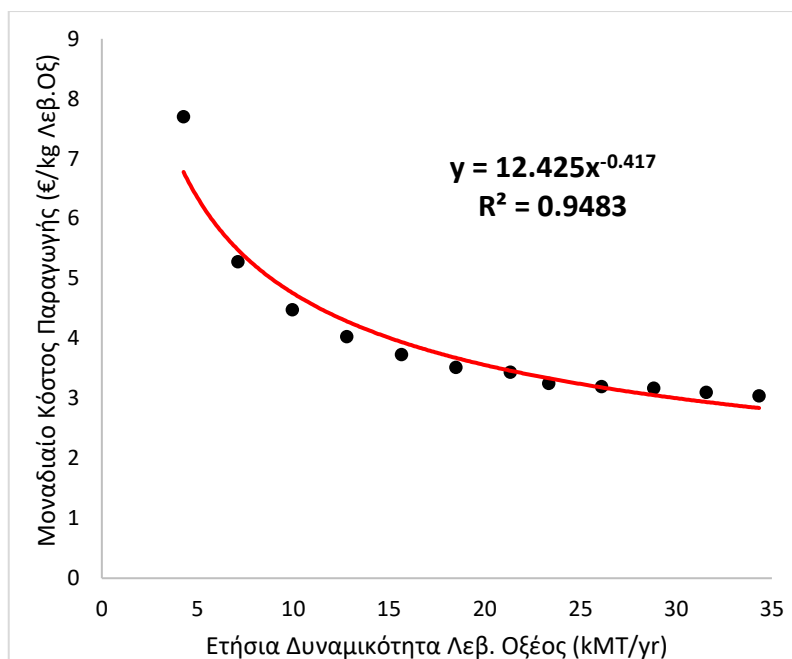
Έτσι εξετάζεται, πρώτιστα, η επίδραση της δυναμικότητας στον δείκτη ROI, όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 3.1):



Σχ. 3.1: Εξάρτηση του δείκτη ROI από την δυναμικότητα της μονάδας

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα, ο δείκτης ROI λαμβάνει οριακά θετικές τιμές για δυναμικότητες κοντά στους 8 kMT/yr. Επιπλέον, παρατηρείται πως ο δείκτης αυξάνει με σημαντικά μεγαλύτερο ρυθμό στη μπλε περιοχή του διαγράμματος, όπου αντίστοιχα παρατηρείται μεγαλύτερη κλίση, συγκριτικά με την πορτοκαλί περιοχή με τη μικρότερη κλίση. Στην περιοχή αυτή, αντίστοιχες αυξήσεις στη δυναμικότητα επιφέρουν μικρότερη αύξηση του ROI.

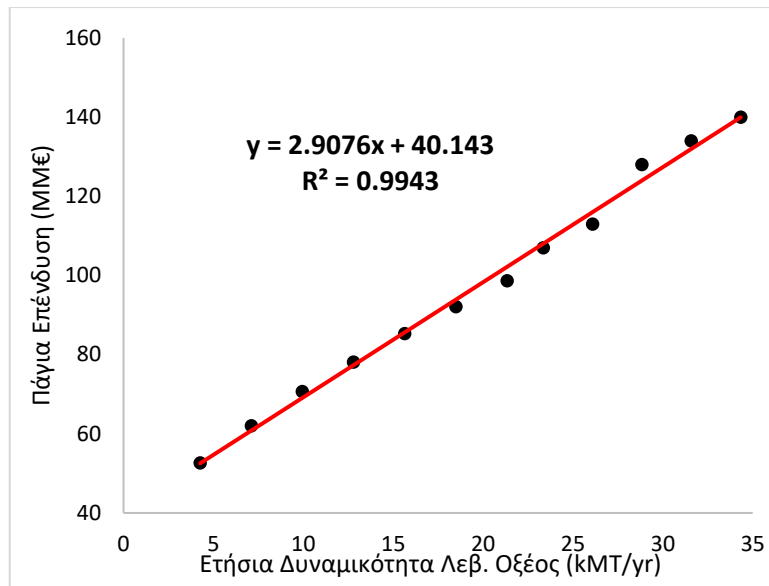
Στη συνέχεια, εξετάζεται η επίδραση της δυναμικότητας στο μοναδιαίο κόστος παραγωγής, όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 3.2):



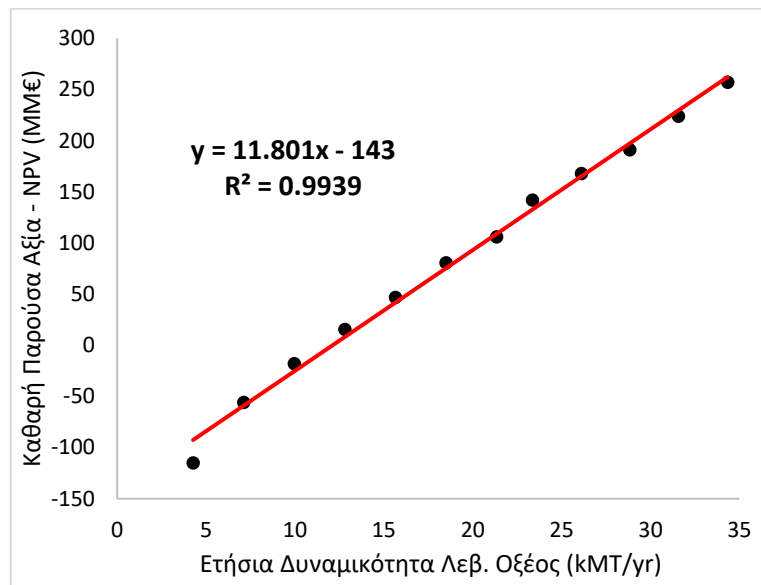
Σχ. 3.2: Εξάρτηση του μοναδιαίου κόστους παραγωγής από τη δυναμικότητα

Σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται πως το μοναδιαίο κόστος παραγωγής συνεχώς φθίνει με αύξηση της δυναμικότητας. Είναι, ακόμη, εμφανές πως για δεδομένη μεταβολή της δυναμικότητας παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του κόστους παραγωγής στην περιοχή έως 20 kMT/yr , συγκριτικά με την περιοχή με δυναμικότητες μεγαλύτερες από αυτήν, όπου η ίδια μεταβολή επιφέρει μικρότερη μείωση του κόστους. Καταχρηστικά, μπορεί να ειπωθεί πως για δυναμικότητες μεγαλύτερες των 25 kMT/yr , οι μεταβολές του κόστους είναι ανεπαίσθητες και πως η καμπύλη φαίνεται να παρουσιάζει πλατό.

Ακολούθως εξετάζεται η επίδραση που έχει η δυναμικότητα στην πάγια επένδυση και την καθαρή παρούσα αξία, όπως παρουσιάζεται στα παρακάτω σχήματα (Σχ. 3.3 και Σχ. 3.4):



Σχ. 3.3: Εξάρτηση της πάγιας επένδυσης από τη δυναμικότητα



Σχ. 3.4: Εξάρτηση της καθαρής παρούσας αξίας από τη δυναμικότητα

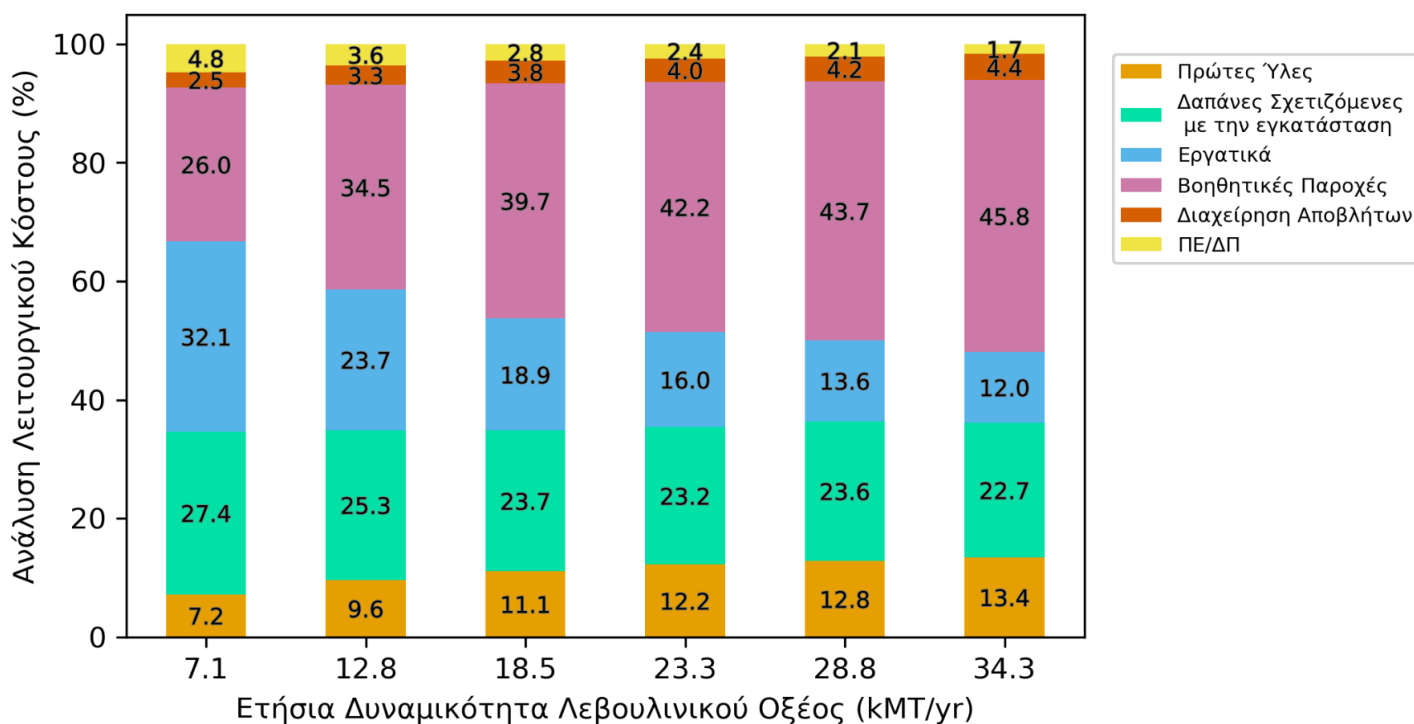
Παρατηρείται, πρώτιστα, πως τα παραπάνω σχήματα εμφανίζουν ποιοτικές ομοιότητες: αμφότερα απεικονίζουν γραμμική εξάρτηση των υπό εξέταση μεγεθών με τη δυναμικότητα για το υπό θεώρηση πεδίο ορισμού. Είναι, ακόμη, εμφανές πως η καθαρή παρούσα αξία λαμβάνει οριακά θετική τιμή για τιμές δυναμικότητας περί τα 14 kMT/yr.

Από όλα τα παραπάνω, συμπεραίνεται πως η επένδυση είναι οριακά επικερδής για δυναμικότητες μεγαλύτερες από ~14 kMT/yr, ενώ μετά τους ~25kMT/yr οι αυξήσεις της δυναμικότητας δεν επιφέρουν ικανοποιητική αύξηση της οικονομικής απόδοσης της

μονάδας. Για τους λόγους αυτούς, στην παρούσα μελέτη επιλέγεται η **ετήσια δυναμικότητα λεβουλικού οξέος** να είναι ίση με **21, 3 kMT/yr**, παραγόμενη από 15 MT/h ΥΚΕ.

3.2. Εξάρτηση ποσοστιαίας σύστασης στοιχείων λειτουργικού κόστους από τη δυναμικότητα

Στην παραπάνω ανάλυση παραλήφθηκε η επίδραση της δυναμικότητας στην τιμή του λειτουργικού κόστους της μονάδας, καθώς υπεισέρχεται εμμέσως σε ορισμένους από τους οικονομικούς δείκτες. Αυτό που παρουσιάζει, ωστόσο, ενδιαφέρον και κρίνεται σκόπιμο να αναλυθεί, είναι η μεταβολή της συνεισφοράς των επιμέρους στοιχείων που απαρτίζουν το μίγμα του λειτουργικού κόστους, όπως το κόστος των βοηθητικών παροχών, τις δαπάνες που σχετίζονται με την εγκατάσταση, το κόστος των πρώτων υλών, τα έξοδα ποιοτικού ελέγχου και διασφάλισης ποιότητας (ΠΕ/ΔΠ) κ.ά. Αυτή, λοιπόν, η ανάλυση απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 3.5).



Σχ. 3.5: Ανάλυση λειτουργικού κόστους για διαφορετικές δυναμικότητες υπό μορφή στοιβαγμένου ραβδογράμματος

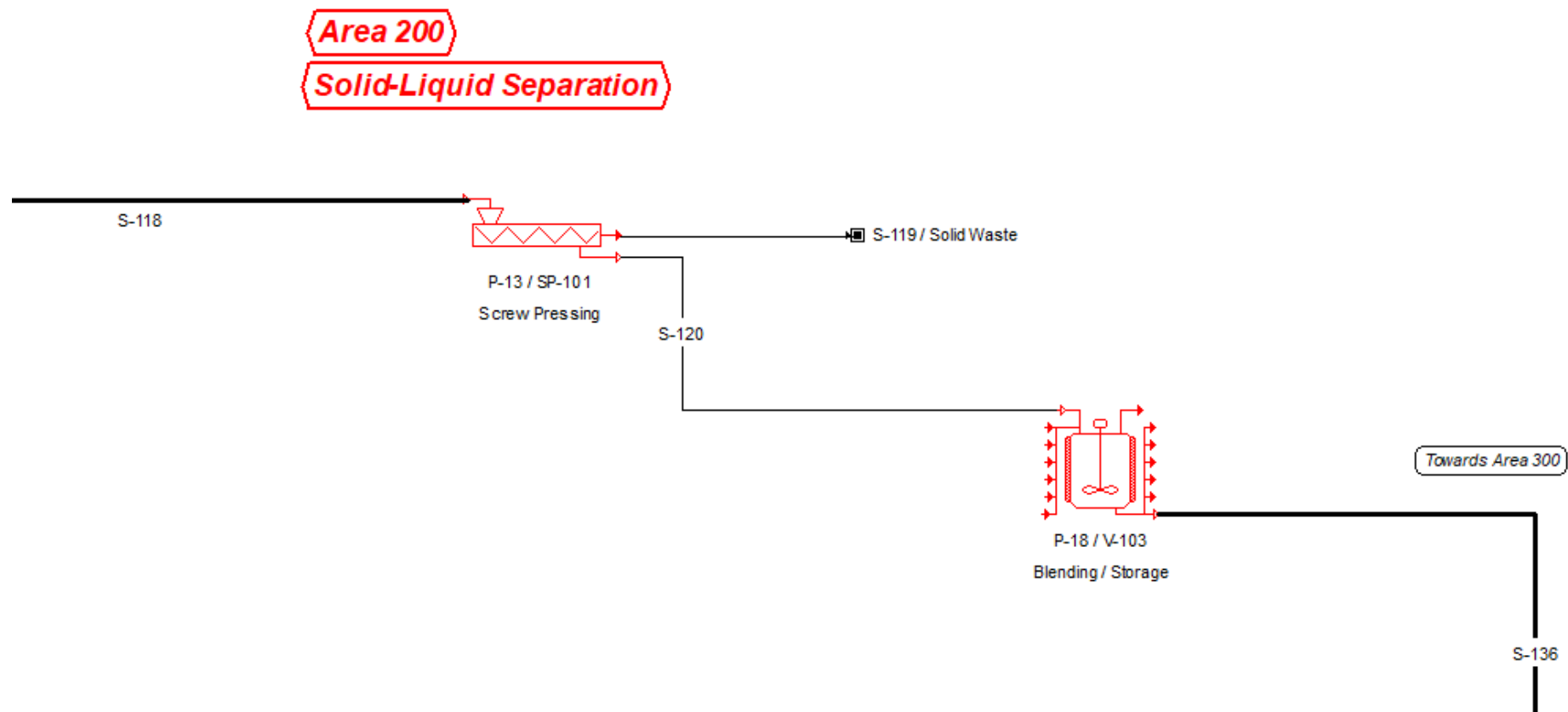
Στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό πως σχεδόν σε όλες τις επιλεγείσες δυναμικότητες (πλην των 7,1 kMT/yr), το μεγαλύτερο μέρος των λειτουργικών εξόδων συνιστά το κόστος που αφορά τις βοηθητικές παροχές. Το κόστος αυτό, μάλιστα, ολοένα και αυξάνει με αύξηση της δυναμικότητας. Παρόμοια αυξητική συμπεριφορά παρουσιάζει

και το ποσοστό τους κόστους των πρώτων υλών και των εξόδων για τη διαχείριση των αποβλήτων, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο καθώς οι υπό επεξεργασία ποσότητες συνεχώς αυξάνουν. Στον αντίποδα, το κόστος των εργατικών, των δαπανών που σχετίζονται με την εγκατάσταση και τα έξοδα ποιοτικού ελέγχου και διασφάλισης ποιότητας, παρουσιάζουν ποσοστιαία πτωτική τάση με αύξηση της δυναμικότητας.

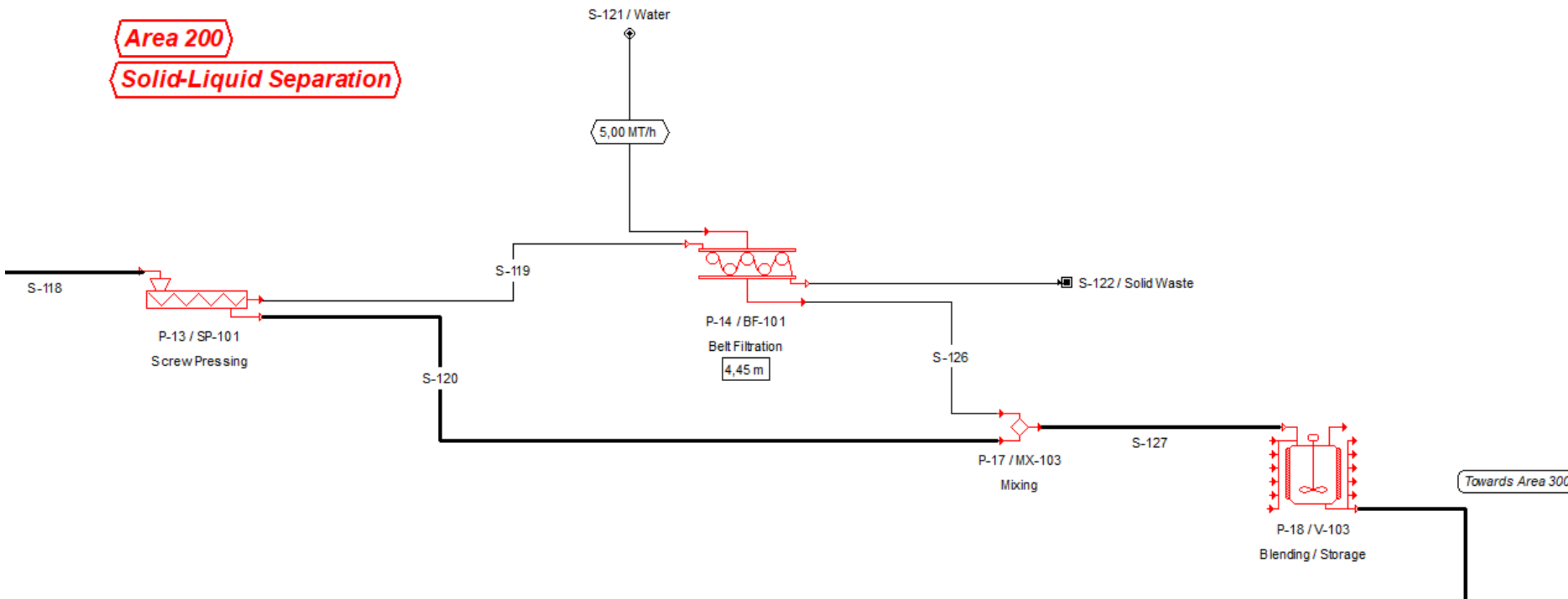
3.3. Σύνθεση και παραμετρική ανάλυση διεργασιών διαχωρισμού στερεών-υγρών

Η διασύνδεση και η επιλογή των συσκευών στην περιοχή 200, όπου διαχωρίζεται το υγρό από το στερεό μίγμα, συνιστά αποτέλεσμα μιας ανάλυσης σύνθεσης διεργασιών, που παρουσιάζεται στην παρούσα ενότητα. Στην ανάλυση αυτή, μελετώνται διαφορετικές διατάξεις και συσκευές διαχωρισμού, με ή χωρίς ρεύματα ανακύκλωσης, δημιουργώντας διαφορετικές διατάξεις της μονάδας βασισμένες στο διάγραμμα ροής που εξήχθη και με τις κατάλληλες τροποποιήσεις, όπως περιγράφηκε και σε προηγούμενη ενότητα. Η ποσότητα νερού έκπλυσης σε κάθε περίπτωση είναι η ίδια (5 MT/h). Στις διαφορετικές διατάξεις λαμβάνει χώρα εκ νέου επίλυση των ισοζυγίων μάζας, διαστασιολόγηση των συσκευών και οικονομική αξιολόγηση.

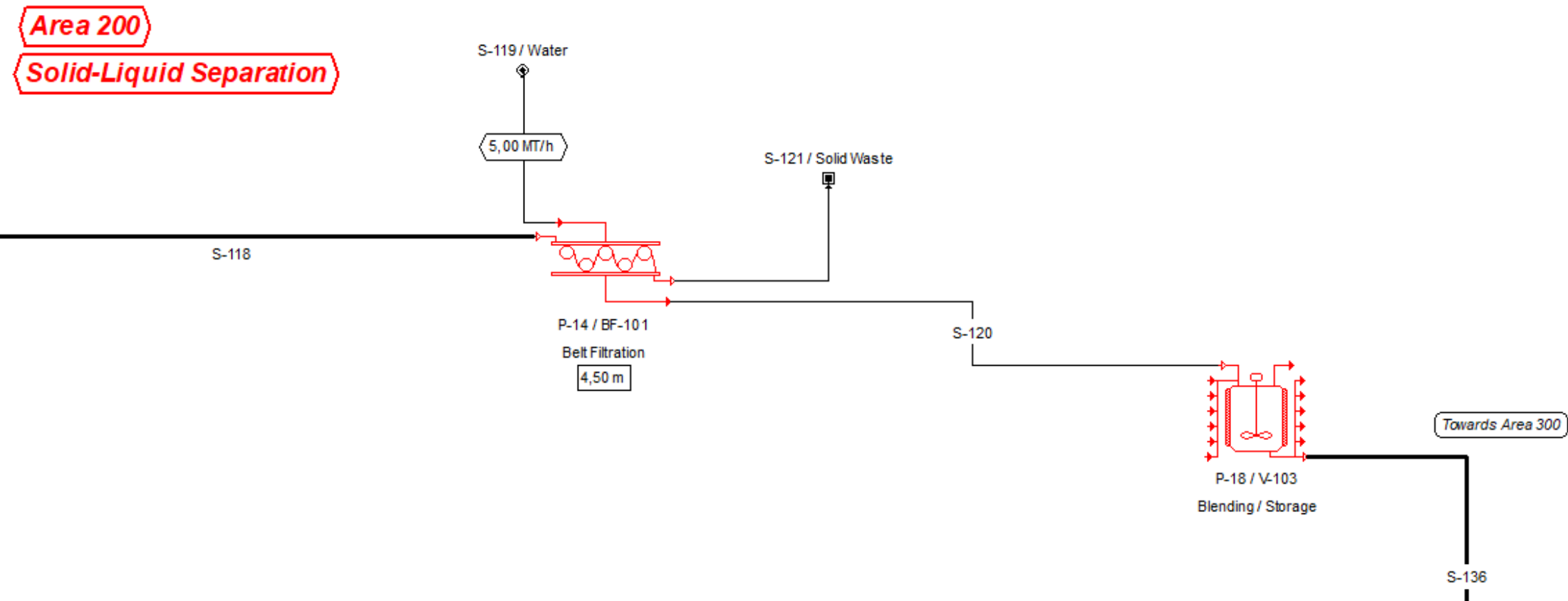
Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση είναι κοχλιωτές πρέσες ή/και ταινιοφιλτρόπρεςες. Το ποσοστό στερεών στο στερεό υπόλειμμα (cake) για τις κοχλιωτές πρέσες ορίζεται σε 35% wt, ενώ για τις ταινιοφιλτρόπρεςες σε 45% wt. Οι διάφορες διατάξεις αξιολογούνται βάσει του κριτηρίου ROI, ενώ παρατίθεται και η ποσότητα του λεβουλινικού οξέος που χάνεται στο στερεό υπόλειμμα. Ακολούθως παρουσιάζονται οι 6 διατάξεις που εξετάστηκαν (Σχ. 3.6 – 3.11).



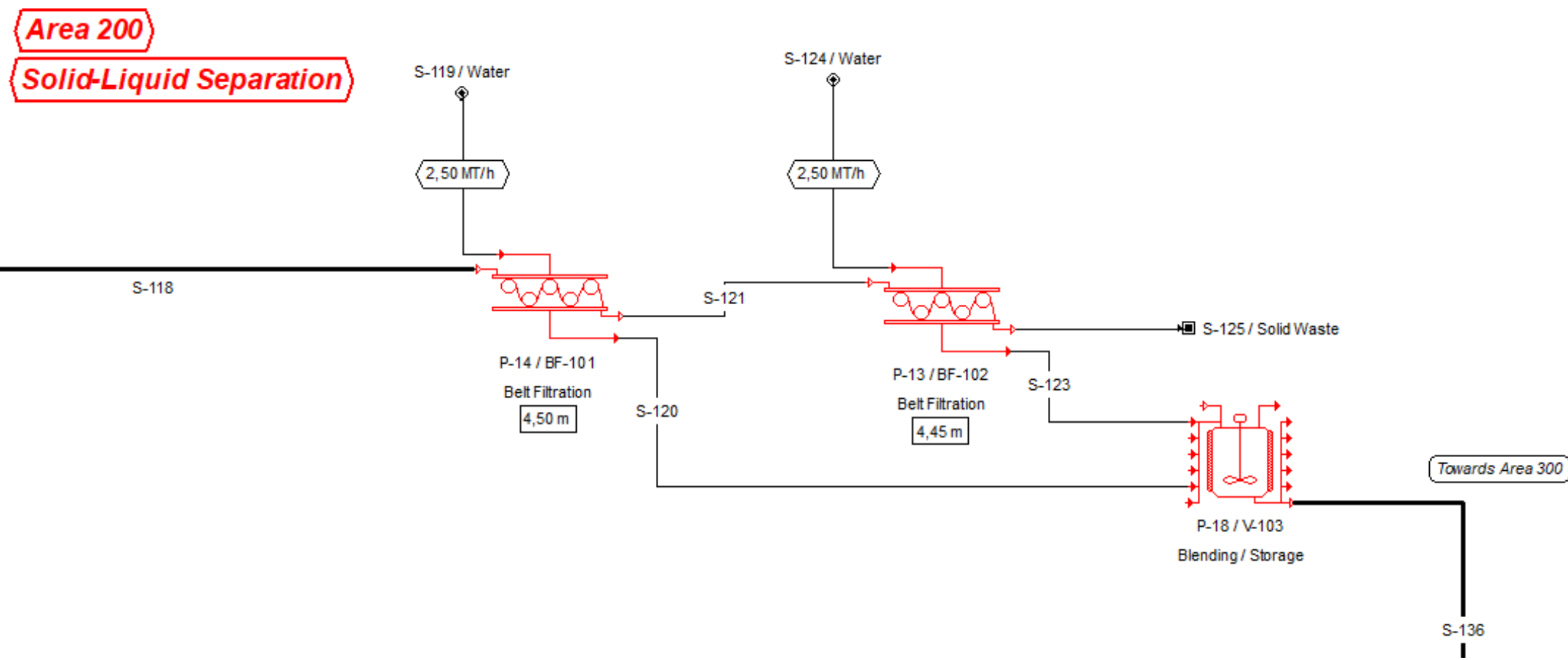
Σχ. 3.6: 1^η διάταξη διαχωρισμού στερεών-υγρών, αποτελούμενη από κοχλιωτή πρέσα (K)



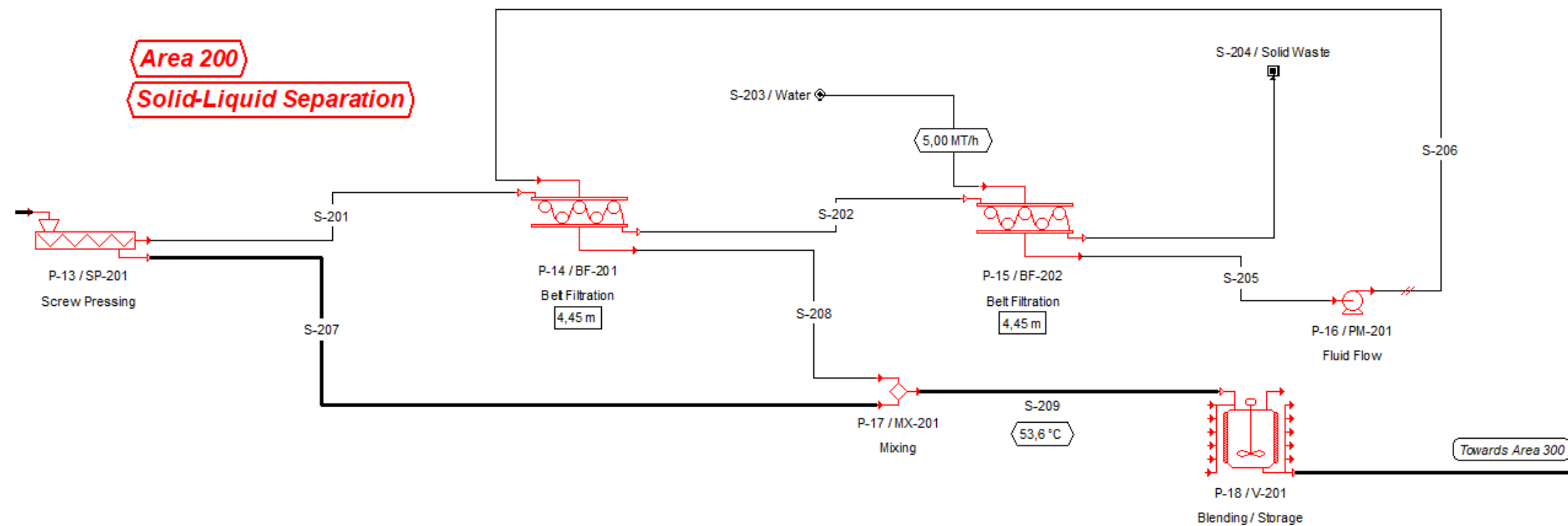
Σχ. 3.7: 2^η διάταξη διαχωρισμού στερεών-υγρών, αποτελούμενη από μία κοχλιωτή πρέσα και μία ταινιοφιλτρόπρεσα (KT)



Σχ. 3.8: 3^η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από μία ταινιοφιλτρόπρεσα (T)

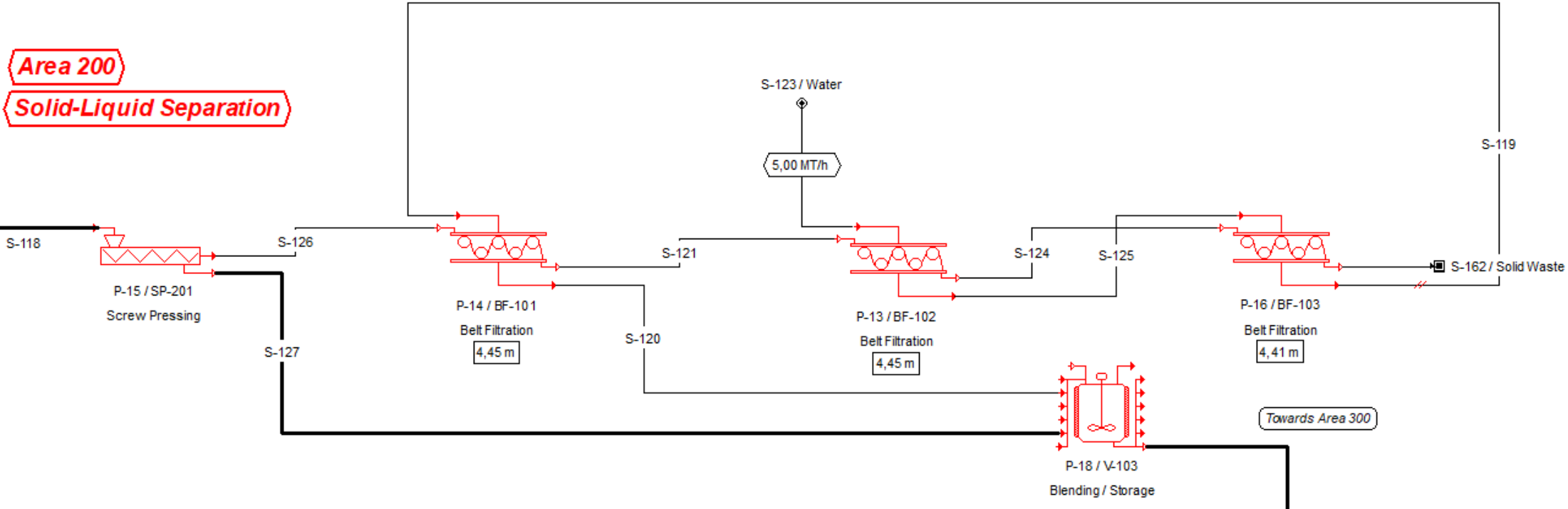


Σχ. 3.9: 4^η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από δύο ταινιοφιλτράρες (ΤΤ)

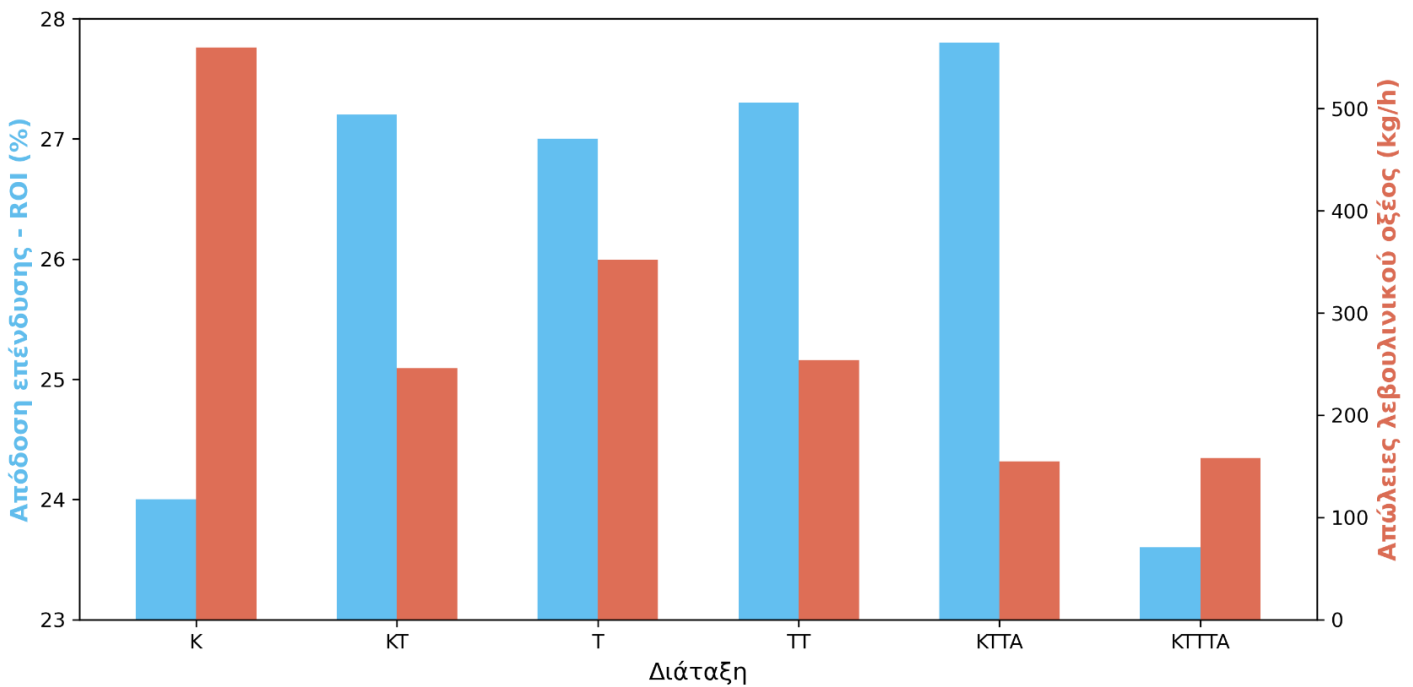


Σχ. 3.10: 5η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από μία κοχλιωτή πρέσα και δύο ταινιοφιλτρόπρεςες με ανακύκλωση (ΚΤΤΑ)

Area 200
Solid-Liquid Separation



Σχ. 3.11: 6^η διάταξη διαχωρισμού στερεών υγρών-στερεών, αποτελούμενη από μία κοχλιωτή πρέσα και τρεις ταινιοφιλτράρες με ανακύκλωση (ΚΤΤΑ)



Σχ. 3.12: Συγκριτικό διάγραμμα των έξι διατάξεων διαχωρισμού στερεών-υγρών

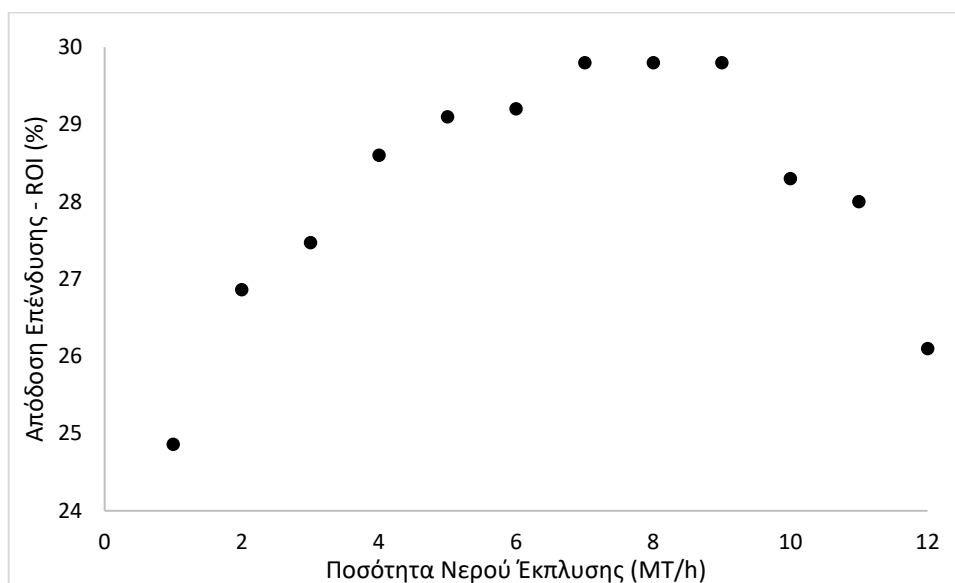
Εκ πρώτης όψης στο παραπάνω σχήμα παρατηρείται η επιρροή του είδους της διάταξης στην απόδοση της επένδυσης, αφού η τιμή του ROI κυμαίνεται από ~23% έως ~28% για τις διάφορες διατάξεις. Κατά κανόνα, ακόμη, καθίσταται εμφανές πως οι διατάξεις με μικρότερες απώλειες λεβουλινικού οξέος, παρουσιάζουν μεγαλύτερες ποσοστιαίες τιμές του δείκτη ROI. Εξάιρεση στον κανόνα αυτόν, αποτελεί η διάταξη **KTTTA**, κατά την οποία ενώ παρατηρείται ελαχιστοποίηση των απωλειών σε λεβουλ. οξύ, ο αντίστοιχος δείκτης ROI έχει σημαντικά χαμηλή τιμή. Με κριτήρια επιλογής τη μεγιστοποίηση του δείκτη ROI και την ελαχιστοποίηση των απωλειών λεβουλινικού οξέος, η διάταξη **KTTA** φαίνεται να είναι η περισσότερο συμφέρουσα, για αυτό και επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί στο βασικό διάγραμμα ροής.

Όπως προαναφέρθηκε, ωστόσο, η ποσότητα νερού που εισάγεται στις ανωτέρω διατάξεις είναι 5 MT/h. Η ποσότητα αυτή δεν επιλέχθηκε με συστηματικό τρόπο, ενώ αναμένεται να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την οικονομία ολόκληρης της εγκατάστασης, καθώς: όσο αυξάνει η ποσότητα του νερού έκπλυσης, συμπαρασύρεται μεγαλύτερη ποσότητα ουσιών ενδιαφέροντος από την ιλύ, οπότε ελαχιστοποιούνται οι απώλειές τους. Η αύξηση του νερού, όμως, επιφέρει και μείωση της συγκέντρωσης των ουσιών αυτών στους διαχωρισμούς που ακολουθούν, καθώς αυξάνει η ποσότητα του διαλύτη. Υπάρχει, επομένως, ανταγωνιστική επίδραση των παραπάνω στην οικονομία της επένδυσης, και

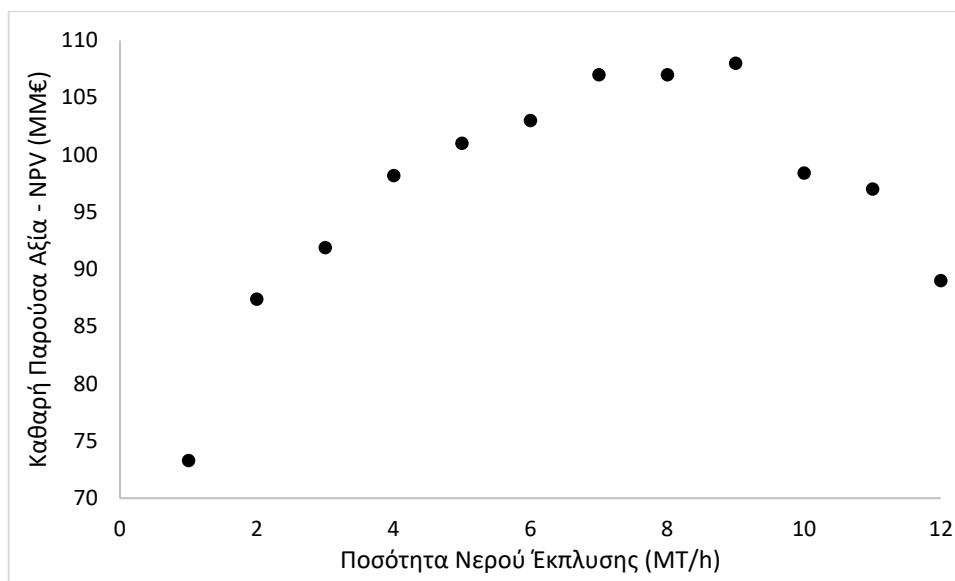
κρίνεται αναγκαίο να πραγματοποιηθεί παραμετρική ανάλυση για τον προσδιορισμό της περισσότερο συμφέρουσας τιμής της ποσότητας νερού.

Για την πραγμάτωση της ανάλυσης δοκιμάζεται ένα εύρος τιμών από 1 έως και 12 MT νερό / h, το οποίο εισάγεται μέσω του ρεύματος S-203 στη διάταξη ΚΤΤΑ. Όπως και σε προηγούμενες αναλύσεις, για κάθε περίπτωση λαμβάνει χώρα επανυπολογισμός των ισοζυγίων και εκ νέου διαστασιολόγηση των συσκευών και οικονομική αξιολόγηση. Σημειώνεται πως για ορισμένες ποσότητες νερού χρειάστηκε μικρο-διόρθωση ορισμένων παραμέτρων στις αποστακτικές στήλες που ακολουθούν, έτσι ώστε να τηρούνται εν πάση περιπτώσει τα εμπορικά όρια καθαρότητας. Για τη σύγκριση των επιμέρους περιπτώσεων, επιλέγεται να εξεταστεί η επίδραση που έχει η ποσότητα νερού στον δείκτη ROI και την καθαρή παρούσα αξία, στην ποσότητα του λεβουλ. οξέος που χάνεται στο στερεό απόρριμμα, καθώς και στη συγκέντρωση του προκύπτοντος υγρού μίγματος που οδηγείται προς διαχωρισμό στην περιοχή 300 (ρεύμα S-210).

Τα αποτελέσματα των παραπάνω παρουσιάζονται μέσω των ακόλουθων σχημάτων:

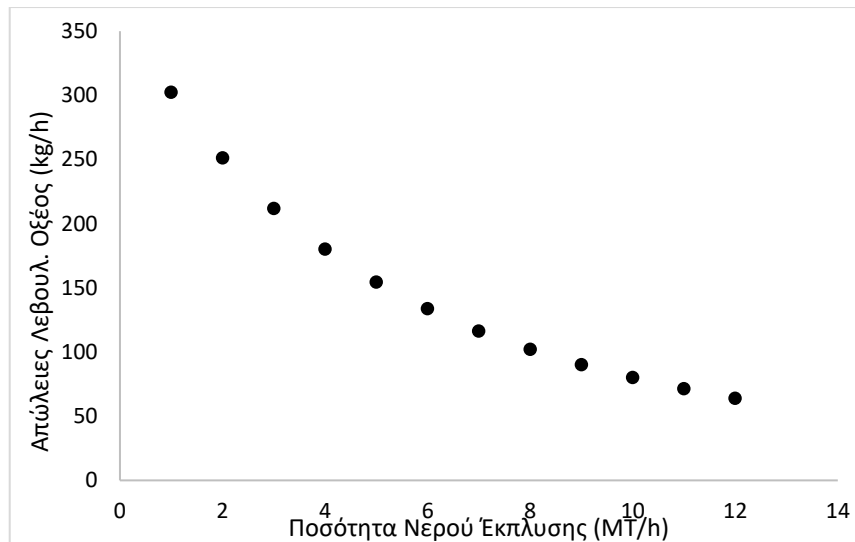


Σχ. 3.13: Εξάρτηση του δείκτη ROI από την ποσότητα νερού έκπλυσης

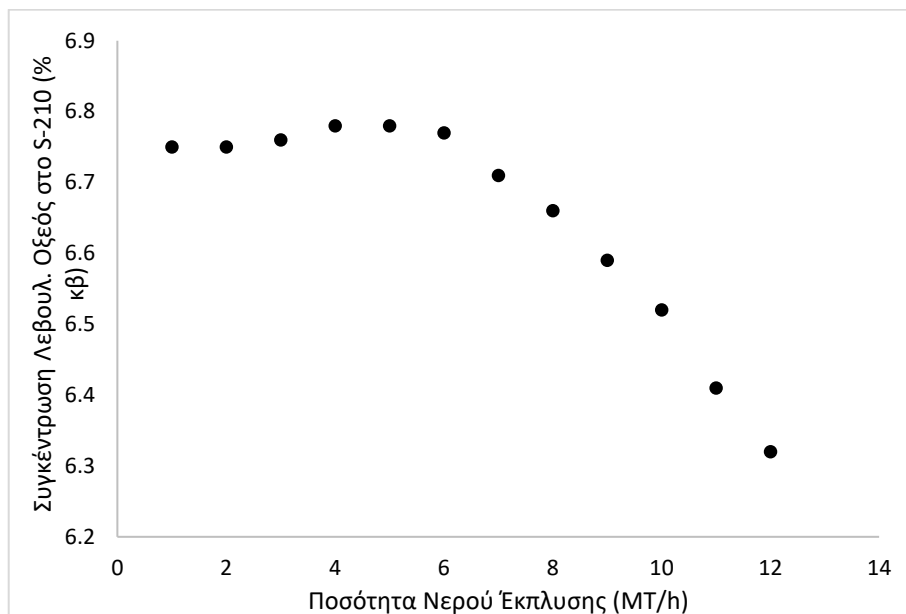


Σχ. 3.14: Εξάρτηση του NPV από την ποσότητα νερού έκπλυσης

Στα παραπάνω σχήματα παρατηρείται, αρχικά, ποιοτική ομοιότητα μεταξύ της διεύθεσης των σημείων στην περίπτωση του ROI και του NPV. Σε αμφότερα τα σχήματα, παρατηρείται αυξητική τάση των τιμών των κριτηρίων έως την περιοχή από 7 έως 9 *MT/h*. Στην περιοχή αυτή φαίνεται να εμφανίζουν μέγιστο οι τιμές των δύο κριτηρίων, ενώ για ποσότητες νερού μεγαλύτερες των 9 *MT/h*, παρατηρείται πτωτική τους τάση. Στη συνέχεια εξετάζεται η επίδραση της ποσότητας νερού στις απώλειες σε λεβουλ. οξύ μέσω των στερεών αποβλήτων, καθώς και το πώς επηρεάζεται η συγκέντρωση του λεβουλ. οξέος στο ρεύμα S-210.



Σχ. 3.15: Εξάρτηση των απωλειών σε λεβουλ. οξύ από την ποσότητα νερού έκπλυσης



Σχ. 3.16: Εξάρτηση της συγκέντρωσης λεβουλ. οξέος στο ρεύμα S-210 από την ποσότητα νερού έκπλυσης

Αναφορικά με τις απώλειες σε λεβουλιτικό οξύ στο ρεύμα των στερεών, παρατηρείται πως με αύξηση της ποσότητας νερού, η ποσότητα του χαμένου λεβουλιτικού οξέος μειώνεται. Παρατηρείται, ακόμη, πως το μέγεθος αυτό φθίνει με τρόπο που προσεγγίζει ασυμπτωτικά τον οριζόντιο άξονα. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του λεβουλ. οξέος στο ρεύμα S-210, παρατηρείται πως για ποσότητες νερού έκπλυσης έως τους 6 *MT/h*, η συγκέντρωση δεν εμφανίζει αξιόλογες μεταβολές. Πέραν του σημείου τούτου, όμως, παρατηρείται πτωτική τάση της συγκέντρωσης.

Με όσα ειπώθηκαν παραπάνω, **επιλέγεται η ποσότητα του νερού έκπλυσης να είναι ίση με 7 MT/h** , κυρίως λόγω των υψηλών τιμών των οικονομικών δεικτών.

Οικονομική Αξιολόγηση

Ο λεπτομερής σχεδιασμός των συσκευών, καθώς και η οικονομική αξιολόγηση πραγματοποιούνται μέσω των αντίστοιχων εργαλείων που διαθέτει το SuperPro Designer™. Για τις επιμέρους παραμέτρους που αξιοποιούνται στην κοστολόγηση των διαφόρων συσκευών, αντλούνται στοιχεία από την, επικαιροποιημένη για το 2022, βάση δεδομένων του SuperPro Designer™. Για χωροταξικούς λόγους, ο λεπτομερής σχεδιασμός των συσκευών και η ανάλυση χρηματοροών επιλέγεται να παρατεθούν στο σχετικό Παράθεμα (Α.1 και Α.2).

Οι οικονομικές παράμετροι που ορίζονται από τον χρήστη για την πραγμάτωση της οικονομικής αξιολόγησης, παρατίθενται ακολούθως (Πίνακας 4.1):

Πίνακας 4.1: Τιμές διαφόρων οικονομικών παραμέτρων

Παράμετρος	Τιμή
Έτος ανάλυσης	2022
Έτος εκκίνησης κατασκευής	2022
Περίοδος κατασκευής	30 μήνες
Περίοδος εκκίνησης	4 μήνες
Διάρκεια ζωής έργου	15 έτη
Ετήσιος πληθωρισμός	4%

Τα έσοδα της μονάδας προέρχονται από την πώληση του βασικού προϊόντος και των παραπροϊόντων. Πραγματοποιείται η παραδοχή πως όλη η ποσότητα των προς διάθεση προϊόντων πωλείται στην προκαθορισμένη τιμή, καθώς και ότι η δυναμικότητα της μονάδας παραμένει αμετάβλητη για όλη τη διάρκεια ζωής της. Οι τιμές πώλησης των προϊόντων, παρατίθενται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Τιμές πώλησης προϊόντος και παραπροϊόντων

Ουσία	Τιμή πώλησης (€/MT)	Βιβλ. Αναφορά
Λεβουλινικό οξύ	4.000	[12, 52]
Φορμικό οξύ	650	[28]
Φουρφουράλη	1.500	[32]

Αναφορικά με το κόστος των πρώτων υλών (πλην των ΥΚΕ) και των βοηθητικών παροχών, αντλείται από τη βάση δεδομένων του SuperPro Designer™ και παρατίθεται ακολούθως (Πίνακας 4.3):

Πίνακας 4.3: Κόστος μονάδας πρώτων υλών και βοηθητικών παροχών

Α' ύλη / Βοηθ. Παροχή	Τιμή (€/MT)
ΥΚΕ	60
Θειικό οξύ	110,64
Ατμός χαμηλής πίεσης	24
Ατμός υψηλής πίεσης	30
Νερό διεργασιών	3
Ψυκτικό νερό	0,05

Για το κόστος των ΥΚΕ, πραγματοποιείται η παραδοχή πως απομακρύνονται από τα σημεία συλλογής και διανύουν μια μέση απόσταση 150 km μέχρι να καταφτάσουν στη μονάδα. Λαμβάνοντας υπόψη πως η μέση τιμή τονοχλιομέτρου διαμορφώνεται στα ~0,113 €/tkm [53], απλώς το κόστος μεταφοράς των ΥΚΕ υπολογίζεται στα 16,95 €/MT. Με την προσέγγιση πως η τιμή πώλησής τους προς τη μονάδα είναι αυξημένη κατά 43,05 €/MT, το συνολικό τους κόστος ανέρχεται στα 60 €/MT. Το κόστος αυτό, βρίσκεται σε σχετική συμφωνία με δημοσιεύσεις που πραγματοποιήθηκαν για τμήμα του ελλαδικού χώρου και προσδιορίζουν την τιμή του κόστους συγκομιδής ΥΚΕ μεταξύ 44,5 έως 63,7 €/MT ξ.β. [54, 55].

Πίνακας 4.4: Εκτίμηση παγίου κόστους εγκατάστασης (τιμές σε € 2022)

A. Συνολικό Άμεσο Κόστος Εγκατάστασης – (Total Plant Direct Cost / TPDC)	
1. Κόστος Αγοράς Εξοπλισμού	16.852.000
2. Μεταφορά Εξοπλισμού	5.190.000
3. Σωληνώσεις Διεργασιών	5.898.000
4. Όργανα Εποπτείας και Ρύθμισης	6.741.000
5. Μονώσεις	506.000
6. Ηλεκτρολογικά	1.685.000
7. Δαπάνες Σχετιζόμενες με τις Κτηριακές Εγκαταστάσεις	3.322.000
8. Βελτίωση Οικοπέδου	2.528.000
9. Εγκαταστάσεις Βοηθητικών Παροχών	6.741.000
TPDC	49.462.000
B. Συνολικό Έμμεσο Κόστος Εγκατάστασης – (Total Plant Indirect Cost / TPIC)	
10. Έξοδα Μηχανικών	12.365.000
11. Κατασκευή	17.312.000
TPIC	29.677.000
C. Συνολικό Κόστος Εγκατάστασης (Total Plant Cost / TPC = TPDC+TPIC)	

TPC **79.139.000**

D. Αμοιβή Αναδόχου και Απρόβλεπτα (CFC)

12. Αμοιβή Αναδόχου 3.957.000

13. Απρόβλεπτα 7.914.000

CFC = 12+13 **11.871.000**

E. Πάγιο Άμεσο Κόστος (Direct Fixed Capital Cost / DFC = TPC+CFC)

DFC **91.010.000**

Αναφορικά με έξοδα που σχετίζονται με τα εργατικά, πραγματοποιείται η θεώρηση πως υπάρχει ένα είδος χειριστή, στο κόστος της εργατοώρας του οποίου συμπεριλαμβάνονται και οι δαπάνες επιστασίας και διεύθυνσης, εξ ου και η υψηλή τιμή εργατοώρας που παρατίθεται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Κόστος εργατικών

Τύπος Εργασίας	Κόστος μονάδας (€/h)	Ετήσιες Απαιτήσεις (h)	Ετήσιο Κόστος (€)
Χειριστής	69,0	185.554	12.800.000

Εν συνεχεία παρατίθενται υπό μορφή πίνακα (Πίνακας 4.6) οι ετήσιες απαιτήσεις σε πρώτες ύλες, καθώς το κόστος αυτών σε ετήσια βάση.

Πίνακας 4.6: Απαιτήσεις και κόστος πρώτων υλών σε ετήσια βάση

Πρώτη Ύλη	Τιμή Μονάδας (€)	Ετήσιες Απαιτήσεις (MT)	Ετήσιο Κόστος (€)	Ποσοστιαία Συμμετοχή (%)
ΥΚΕ	60,00	118.800	7.128.000	83,41
Θευκό Οξύ	120,0	10.408	1.249.000	14,61
Νερό Διεργασιών	3,00	56.345	169.000	1,98
Σύνολο			8.546.000	100,00

Σειρά έχει ο υπολογισμός των απαιτήσεων και του κόστους σε βοηθητικές παροχές, σε ετήσια βάση, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 4.7):

Πίνακας 4.7: Απαιτήσεις και κόστος βοηθητικών παροχών σε ετήσια βάση

Βοηθ. Παροχή	Κόστος Μονάδας (€)	Ετήσιες Απαιτήσεις	Μονάδα Αναφοράς	Ετήσιο Κόστος (€)	Ποσοστιαία Συμμετοχή (%)
Ηλ/κή Ενέργεια	0,100	16.254.545	kWh	1.625.454	5,29
Ατμός Χαμ. Πίεσης	24,0	579.090	MT	13.898.158	45,26

Ατμός Υψ. Πίεσης	30,0	360.238	MT	10.807.129	35,19
Ψυκτικό Νερό	0,050	87.501.520	MT	4.375.076	14,25
Σύνολο				30.700.000	100,00

Τέλος, παρουσιάζονται τα κόστη διαχείρισης και διάθεσης των διαφόρων αποβλήτων και απόνερων της διεργασίας στον Πίνακα 4.8:

Πίνακας 4.8: Κόστος διαχείρισης και διάθεσης αποβλήτων σε ετήσια βάση

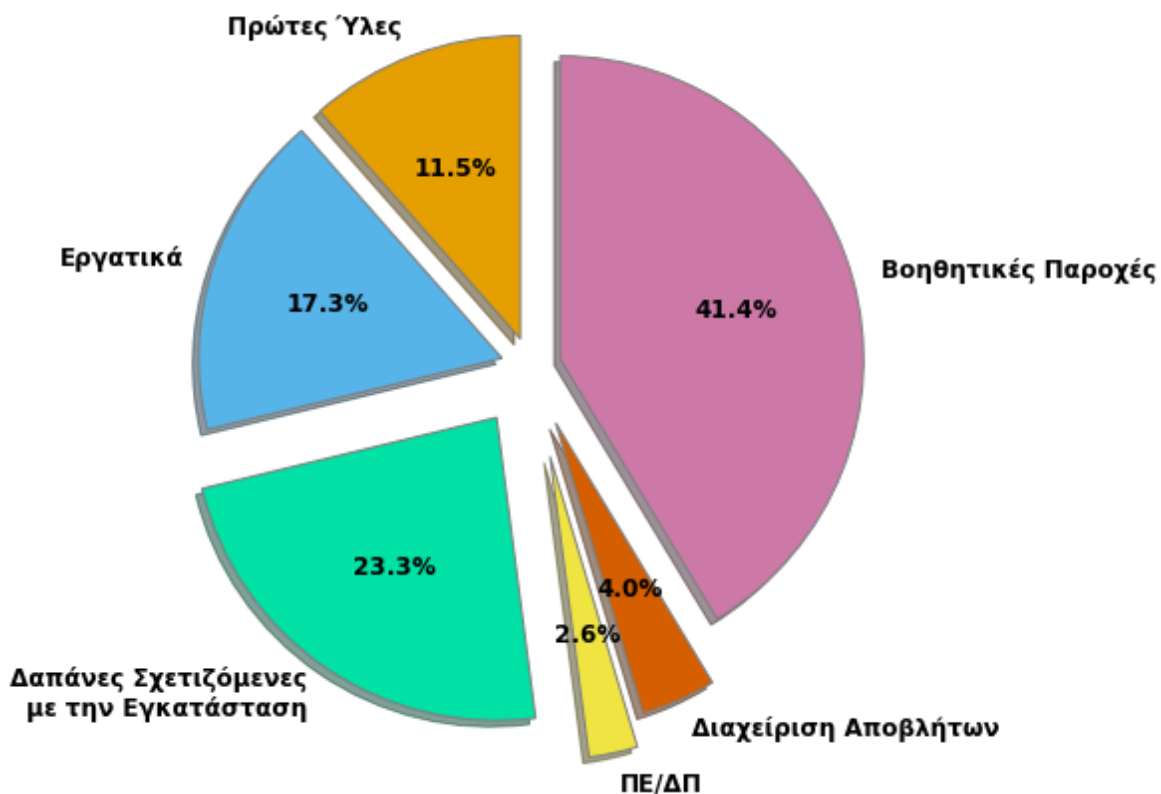
Κατηγορία Αποβλήτου	Κόστος μονάδας (€/MT)	Ετήσια Ποσότητα (MT)	Ετήσιο Κόστος (€)	Ποσοστιαία Συμμετοχή (%)
Στερεό Απόβλητο S-204	20,00	77.537	1.550.744	52,50
Υδατικό Απόβλητο S-517	5,00	46.455	232.275	7,86
Οργανικό Απόβλητο S-308	50,00	23.410	1.170.518	39,63
Σύνολο			2.950.000	100,00

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η ανάλυση του λειτουργικού κόστους με τρεις τρόπους: μέσω του Πίνακα 4.9 και των Σχημάτων 4.1 και 4.2.

Πίνακας 4.9: Ανάλυση του ετήσιου λειτουργικού κόστους

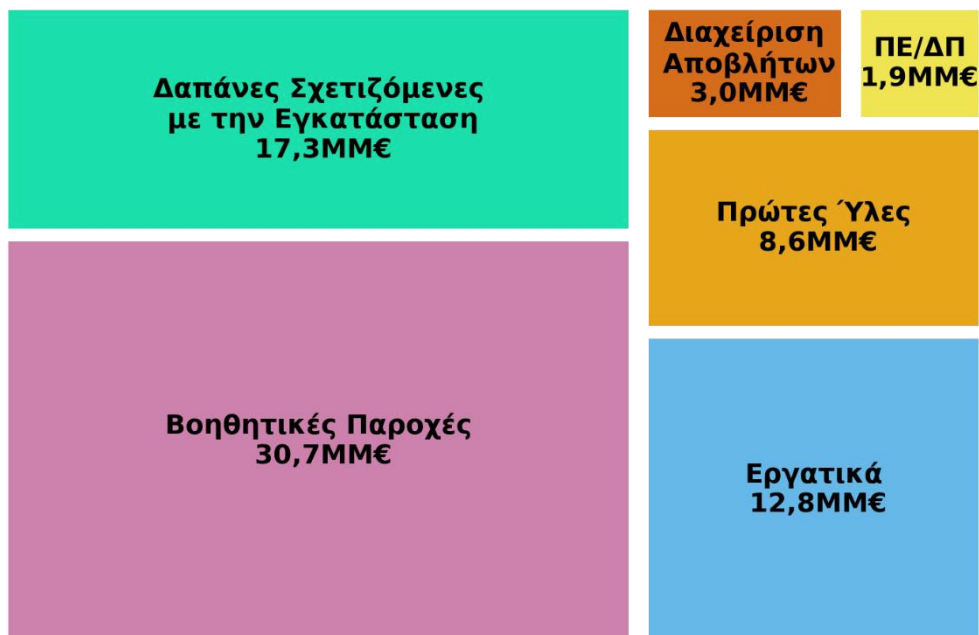
Τύπος Δαπάνης	Κόστος (€)	Ποσοστιαία Συμμετοχή (%)
Πρώτες Ύλες	8.546.000	11,52
Εργατικά	12.803.000	17,26
Δαπάνες Σχετιζόμενες με την Εγκατάσταση*	17.258.000	23,26
Ποιοτικός Έλεγχος / Διασφάλιση Ποιότητας (ΠΕ/ΔΠ)	1.920.000	2,59
Διαχείριση Αποβλήτων	2.954.000	3,98
Βοηθητικές Παροχές	30.707.000	41,39
Σύνολο	74.190.000	100,00

*Συμπεριλαμβάνεται η απόσβεση



Σχ. 4.1: Ανάλυση ετήσιου λειτουργικού κόστους υπό μορφή κυκλικού διαγράμματος

Συνολικό Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος 74,2ΜΜ€



Σχ. 4.2: Ανάλυση ετήσιου λειτουργικού κόστους υπό μορφή διαγράμματος εμφωλευμένων παραλληλεπιπέδων (treemap chart)

Από τα παραπάνω, παρατηρείται πως δεσπόζουσα θέση μεταξύ των λειτουργικών δαπανών κατέχει το κόστος των βοηθητικών παροχών. Το κόστος αυτό δικαιολογημένα είναι αυξημένο, καθώς στη μονάδα λειτουργούν αρκετές, πολυδάπανες σε ατμό, συσκευές όπως οι αποστακτικές στήλες που επιτελούν τον ρόλο του διαχωριστή των επιμέρους ουσιών. Επιπλέον, δεν αναμενόταν υψηλό κόστος των πρώτων υλών, καθώς η κυρίαρχη πρώτη ύλη, τα ΥΚΕ, αποτελεί αγροτικό απόρριμμα και το κόστος της είναι ευτελές.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται μία εκτίμηση της κερδοφορίας της επένδυσης, μέσω ορισμένων οικονομικών δεικτών (Πίνακας 4.10):

Πίνακας 4.10: Κερδοφορία βάσει ορισμένων οικονομικών αποτελεσμάτων και δεικτών

A.	Πάγιο Άμεσο Κόστος	91.010.000€
B.	Κεφάλαιο Κίνησης	5.001.000€
C.	Κόστος Εκκίνησης Λειτουργίας (Startup Cost)	4.550.000€
D.	Συνολικό Κόστος Επένδυσης (A+B+C)	100.600.000€
E.	Συντελεστές εσόδων	
	S-306 (Κύριο Προϊόν)	21.340.501 kg/yr
	S-513 (Παραπροϊόν)	6.737.471 kg/yr
	S-406 (Παραπροϊόν)	8.784.885 kg/yr
F.	Έσοδα	
	S-306 (Έσοδα από Κύριο Προϊόν)	85.362.005€/yr
	S-513 (Έσοδα από παραπροϊόν)	10.106.206€/yr
	S-406 (Έσοδα από παραπροϊόν)	5.710.175€/yr
	Συνολικά έσοδα	101.200.000€/yr
G.	Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος (AOC)	
	AOC	74.200.000€/yr
H.	Μοναδιαίες Τιμές	
	Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής	3,48€/kg λεβ. οξέος
	Μοναδιαία Έσοδα Παραγωγής	4,74€/kg λεβ. οξέος
I.	Ακαθάριστο Κέρδος (F-G)	26.992.000€/yr
J.	Φορολογία (25%)	6.748.000€/yr
K.	Καθαρό Κέρδος (I-J + Απόσβεση)	28.890.000€/yr
	Μικτό Περιθώριο Κέρδους	26,68%
	ROI	28,73%
	Χρόνος Αποπληρωμής	3,48 yr

Τα σημαντικότερα αποτελέσματα που εξήχθησαν παραπάνω παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.11:

Πίνακας 4.11: Περιληπτική παρουσίαση σημαντικότερων αποτελεσμάτων οικονομικής αξιολόγησης

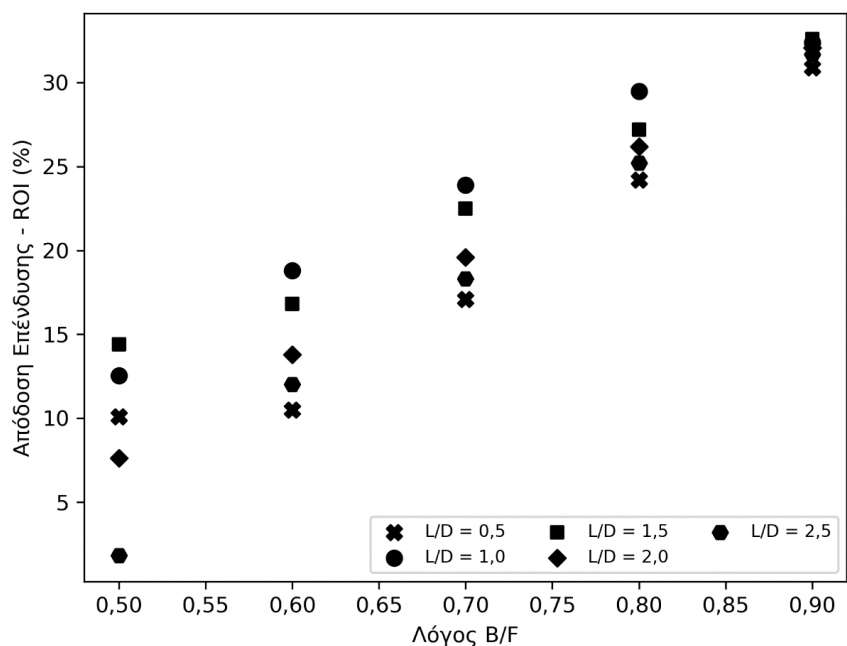
Συνολική Κεφαλαιακή Επένδυση	100.600.000€
Συνολικό Λειτουργικό Κόστος	74.200.000€/yr
Έσοδα – Κύριο Προϊόν	85.400.000€/yr
Άλλα έσοδα	15.800.000€/yr
Συνολικά Έσοδα	101.200.000€/yr
Ετήσια Δυναμικότητα Λεβουλινικού Οξέος	21.300 MT /yr
Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής	3,48€/kg λεβ. οξέος
Μοναδιαία Έσοδα Παραγωγής	4,74€/kg λεβ. οξέος
Μικτό Περιθώριο Κέρδους	26,68%
Απόδοση Επένδυσης - ROI	28,73%
Χρόνος Αποπληρωμής	3,48yr
Εσωτερικός Ρυθμός Επιστροφής (μετά φόρων) - IRR (after taxes)	20,20%
Καθαρή παρούσα αξία - NPV	101.500.000€

Παραμετρική Βελτιστοποίηση, Ενεργειακή Αξιοποίηση Αποβλήτων και Ανάλυση Ευαισθησίας

5.1. Παραμετρική Βελτιστοποίηση

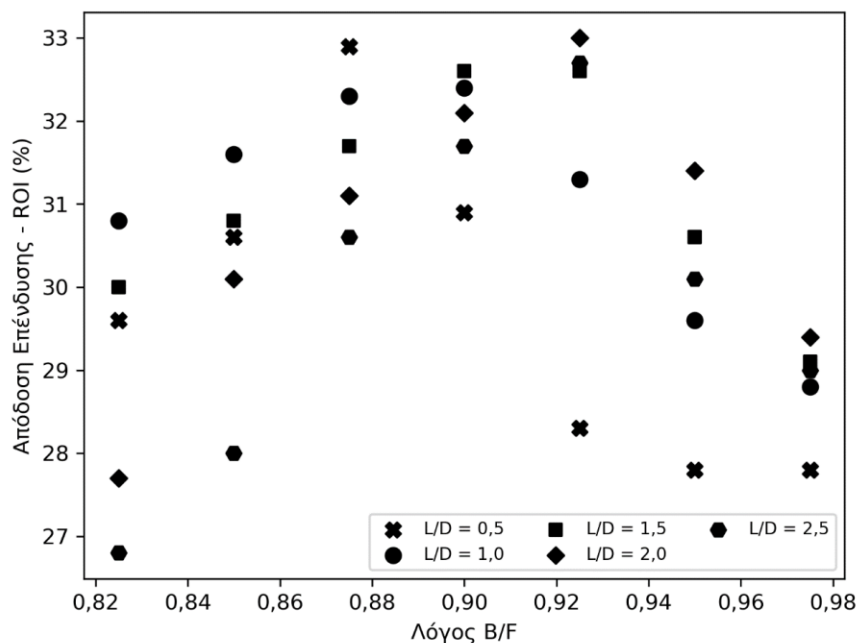
Ακολούθως, παρατίθεται η παραμετρική βελτιστοποίηση που πραγματοποιήθηκε. Τα τμήματα στα οποία επικεντρώνεται η ανάλυση αυτή, είναι οι περιοχές 300, 400 και 500, δηλαδή οι διεργασίες που αφορούν τον διαχωρισμό του λεβουλινικού οξέος, του φορμικού οξέος και της φουρφουράλης. Οι αποστακτικές στήλες που χρησιμοποιούνται για τους διαχωρισμούς των συστατικών αυτών, καταναλώνουν τη συντριπτική πλειοψηφία των ποσοτήτων απαιτούμενου ατμού υψηλής και χαμηλής πίεσης. Οι συνθήκες λειτουργίας τους αναμένεται να επιδέχονται περαιτέρω βελτίωση, αφού όπως προαναφέρθηκε δεν επιλέχθηκαν με συστηματικό τρόπο.

Οι σχεδιαστικές μεταβλητές που επιλέγεται να μεταχειρισθούν στην ανάλυση είναι ο λόγος B/F και ο λόγος επαναρροής L/D. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Πραγματοποιείται, αρχικά, «σάρωση» ενός σχετικά μεγάλου εύρους τιμών της μεταβλητής B/F. Για κάθε τιμή της μεταβλητής αυτής, εξετάζεται ένα ευρύ πλήθος τιμών της μεταβλητής L/D. Για κάθε συνδυασμό των παραπάνω, πραγματοποιείται επανυπολογισμός ισοζυγίων, εκ νέου διαστασιολόγηση των συσκευών και οικονομική ανάλυση και καταγράφονται οι δείκτες ενδιαφέροντος. Εντοπίζεται, κατόπιν, η περιοχή στην οποία εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές οι οικονομικοί δείκτες και πραγματοποιείται εκ νέου «σάρωση» σε στενότερα όρια για τις παραπάνω μεταβλητές. Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου προσδιοριστούν με ικανοποιητική ακρίβεια οι τιμές των σχεδιαστικών μεταβλητών. Ενδεικτικά παρατίθεται η διαδικασία προσδιορισμού των βέλτιστων τιμών λειτουργίας για την πρώτη αποστακτική στήλη (C-501) στο στάδιο διαχωρισμού της φουρφουράλης. Τα αποτελέσματα της πρώτης «σάρωσης» παρατίθενται στο Σχ. 5.1. Το εύρος τιμών του λόγου B/F που εξετάζεται είναι από 0,5 έως και 0,9, καθώς για τιμές εκτός αυτών των ορίων δεν παρατηρείται σύγκλιση. Ακόμη, επιλέγονται πέντε τιμές του λόγου επαναρροής για κάθε περίπτωση.



Σχ. 5.1: Απόδοση επένδυσης ως συνάρτηση του λόγου B/F ($0,5 \leq B/F \leq 0,9$) για πέντε τιμές του λόγου επαναροής της στήλης C-501

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται πως οι μέγιστες τιμές του δείκτη ROI παρουσιάζονται για τιμές του λόγου B/F σε μια περιοχή πλησίον του 0,90. Η δεύτερη σάρωση, επομένως, πραγματοποιείται πλησίον αυτής της τιμής, και τα αποτελέσματά της παρατίθενται ακολούθως (Σχ. 5.2):



Σχ. 5.2: Απόδοση επένδυσης ως συνάρτηση του λόγου B/F ($0,82 \leq B/F \leq 0,98$) για πέντε τιμές του λόγου επαναροής της στήλης C-501

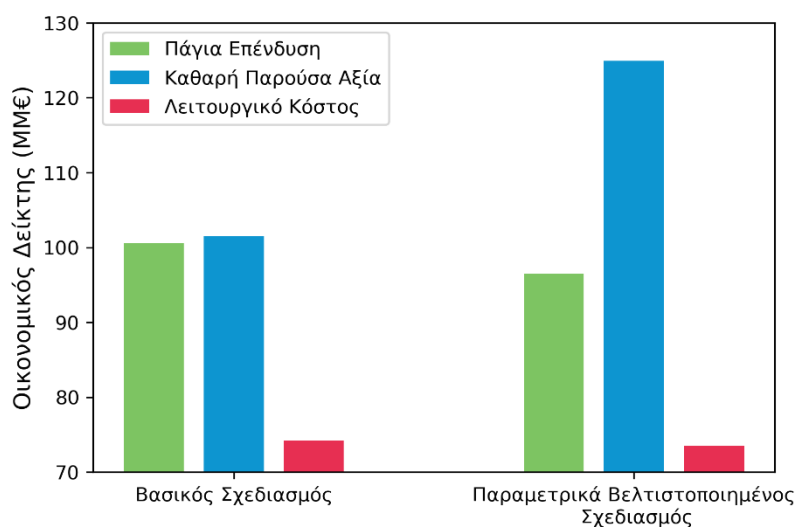
Από τα παραπάνω παρατηρείται πως ο δείκτης ROI παρουσιάζει μέγιστη τιμή για $B/F = 0,925$ και $L/D = 2,00$, οι οποίες αποτελούν και τις νέες συνθήκες λειτουργίας. Η διαδικασία, αυτή, έχει ως εκκίνηση τη στήλη C-301 και συνεχίζει προς την κατεύθυνση που οδηγούνται τα ρεύματα του διαγράμματος ροής, καταλήγοντας στη στήλη C-501, επαναλαμβάνοντας όλα τα παραπάνω. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.1) παρατίθενται οι νέες συνθήκες λειτουργίας σε αντιπαράθεση με τις συνθήκες λειτουργίας του βασικού σεναρίου.

Πίνακας 5.1: Συνθήκες λειτουργίας βασικού και βελτιστοποιημένου σχεδιασμού

Διεργασία / Συσκευή	Βασικός Σχεδιασμός		Βελτιστοποιημένος Σχεδιασμός	
	B/F	L/D	B/F	L/D
P-20 / C-301	0,013	0,030	0,013	0,020
P-22 / C-302	0,005	0,020	0,005	0,050
P-29 / C-401	0,045	0,750	0,075	0,715
P-30 / C-402	0,600	3,000	0,600	3,000
P-36 / C-501	0,850	0,800	0,925	2,000

Σημειώνεται πως οι παραπάνω αλλαγές επιφέρουν μεταβολές στις συστάσεις των ρευμάτων. Η πιο σημαντική μεταβολή παρατηρείται στο ρεύμα S-502, η συγκέντρωση σε φουρφουράλη του οποίου αυξάνεται πλέον σε 35,5% κβ. Η σύσταση αυτή συνιστά αζεοτροπική σύσταση, με το μίγμα στη στήλη C-501 να εμφανίζει ένα ετερογενές αζεότροπο με δύο υγρές φάσεις [33].

Οι αλλαγές που επιφέρουν στους οικονομικούς δείκτες οι νέες συνθήκες λειτουργίας, παρουσιάζονται παρακάτω:

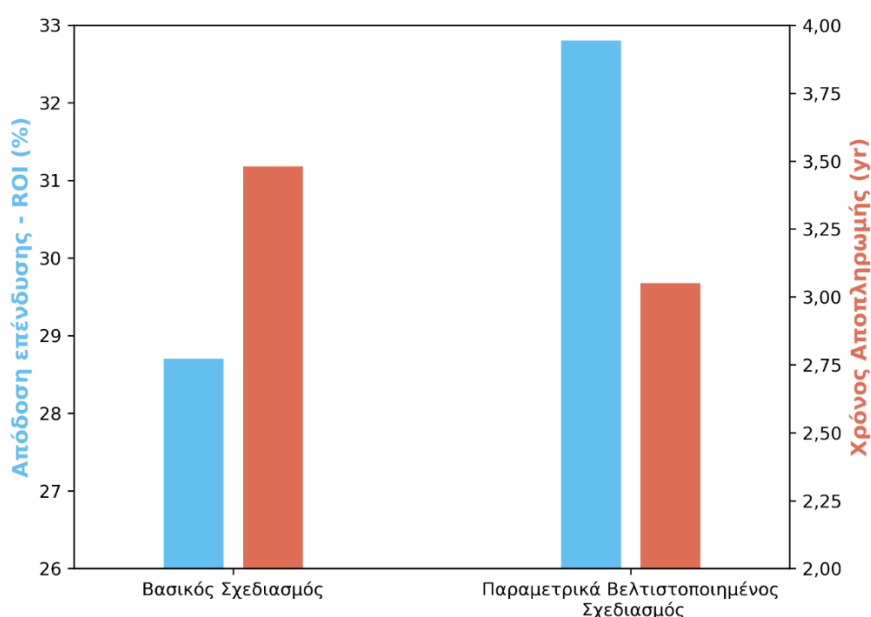


Σχ. 5.3: Σύγκριση μεταξύ του βασικού και του βελτιστοποιημένου σχεδιασμού επί οικονομικών όρων

Παρατηρώντας το Σχ. 5.3, εξάγεται το συμπέρασμα πως ο παραμετρικά βελτιστοποιημένος σχεδιασμός υπερτερεί έναντι του βασικού και στους τρεις οικονομικούς δείκτες που εξετάζονται. Πιο συγκεκριμένα, στο βελτιστοποιημένο σχεδιασμό παρατηρείται μείωση της πάγιας επένδυσης στα 96,5 MM€, σημειώνοντας διαφορά 4,1% έναντι του βασικού σχεδιασμού. Ομοίως, σημαντική είναι και η αύξηση στην καθαρή παρούσα αξία, η νέα τιμή της οποίας διαμορφώνεται στα 124,9 MM€, αυξημένη κατά 23,1%. Οικονομικά ευνοϊκή μεταβολή παρατηρείται και στο λειτουργικό κόστος, η τιμή του οποίου προσδιορίζεται στα 73,5 MM€, σημειώνοντας μικρή μείωση της τάξης του 1%.

Όπως αναμενόταν, μεταβολή παρουσιάζουν και οι μοναδιαίες τιμές εσόδων και κόστους. Συγκεκριμένα, το μοναδιαίο κόστος παραγωγής παρουσιάζει μείωση κατά περίπου 1%, ενώ τα μοναδιαία έσοδα παραγωγής εμφανίζουν αύξηση κατά περίπου 3,5%.

Τέλος, οι νέες συνθήκες λειτουργίας έχουν αντίκτυπο και στην απόδοση της επένδυσης, αλλά και στον χρόνο αποπληρωμής. Η πρώτη παρουσιάζει σχετική ποσοστιαία αύξηση κατά περίπου 14,3%, ενώ ο δεύτερος εμφανίζει μείωση κατά περίπου 12,4%. Οι αλλαγές αυτές αποτυπώνονται σχηματικά παρακάτω (Σχ. 5.4):



Σχ. 5.4: Σύγκριση της απόδοσης της επένδυσης και του χρόνου αποπληρωμής για τις δύο περιπτώσεις σχεδιασμού

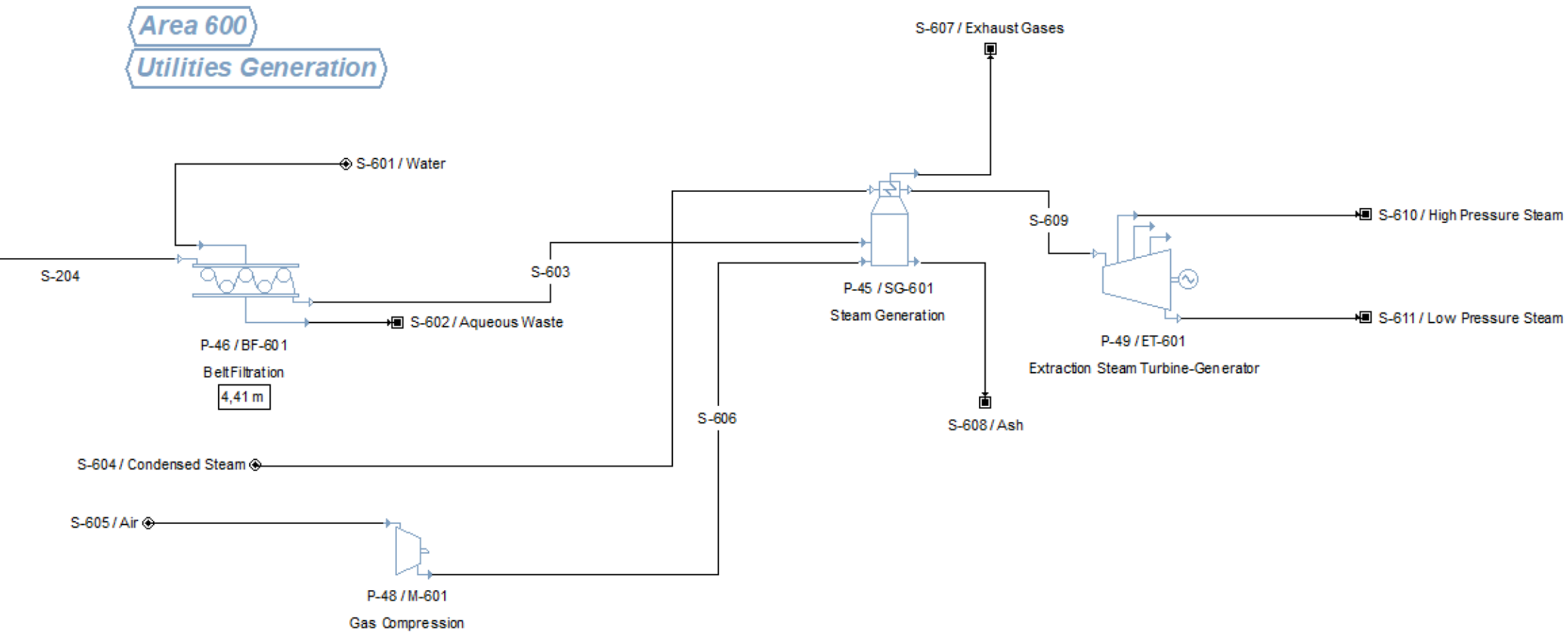
5.2. Ενεργειακή Αξιοποίηση του Ρεύματος Στερεών Αποβλήτων

Στη συνέχεια εξετάζεται ενδεχόμενη αξιοποίηση του ρεύματος στερεών αποβλήτων S-204. Το ρεύμα αυτό περιέχει, εκτός από νερό, κυρίως στερεά που δεν αντέδρασαν ή σχηματίστηκαν κατά τις προγενέστερες διεργασίες. Το μεγαλύτερο ποσοστό των στερεών αποτελείται από λιγνίνη (58,9 % κ.β. ξ.β.), η οποία μπορεί δυνητικά να αποτελέσει καύσιμο, λόγω του πλούσιου ενεργειακού της περιεχομένου [56]. Για την επίτευξη αυτού, δημιουργείται μια νέα περιοχή βοηθητικών παροχών στο διάγραμμα ροής (περιοχή 600), στην οποία υπάρχει καυστήρας-ατμολέβητας στον οποίο καίγονται τα στερεά υπολείμματα και παράγεται ατμός, καθώς και μία γεννήτρια-ατμοστρόβιλος.

Στη συσκευή αυτή, ο παραγόμενος ατμός μετατρέπεται μερικώς σε ηλεκτρική ενέργεια, αλλά και σε δύο ρεύματα ατμού, ένα υψηλής και ένα χαμηλής πίεσης, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για τις ανάγκες των διαφόρων διεργασιών. Θεωρείται, ακόμη, πως στον καυστήρα εισέρχεται τμήμα του κορεσμένου υγρού, που απορρέει από τις διάφορες διεργασίες στις οποίες συμπυκνώθηκε ο κορεσμένος ατμός. Το υγρό, αυτό, ρεύμα έχει θερμοκρασία 195°C και πίεση 14 *bar*.

Σημειώνεται, επιπλέον, πως το στερεό ρεύμα υπόκειται σε ακόμη μία έκπλυση με νερό, ώστε να απομακρυνθεί τμήμα του θειικού οξέος που περιέχεται σε αυτό. Η ύπαρξη του οξέος αυτού στην καύσιμη ύλη, προκαλεί εκπομπές επικίνδυνων οξειδίων του θείου και προβλήματα οξείδωσης στον μηχανολογικό εξοπλισμό.

Η προστιθέμενη περιοχή 600 στο διάγραμμα ροής, παρουσιάζεται ακολούθως (Σχ. 5.5).

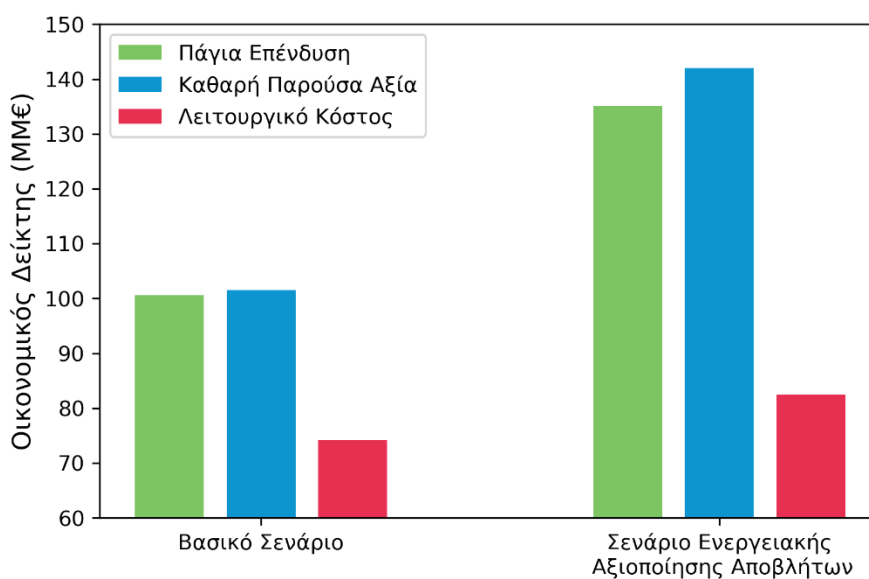


Σχ. 5.5: Περιοχή παραγωγής βοηθητικών παροχών (περιοχή 600) του διαγράμματος ροής

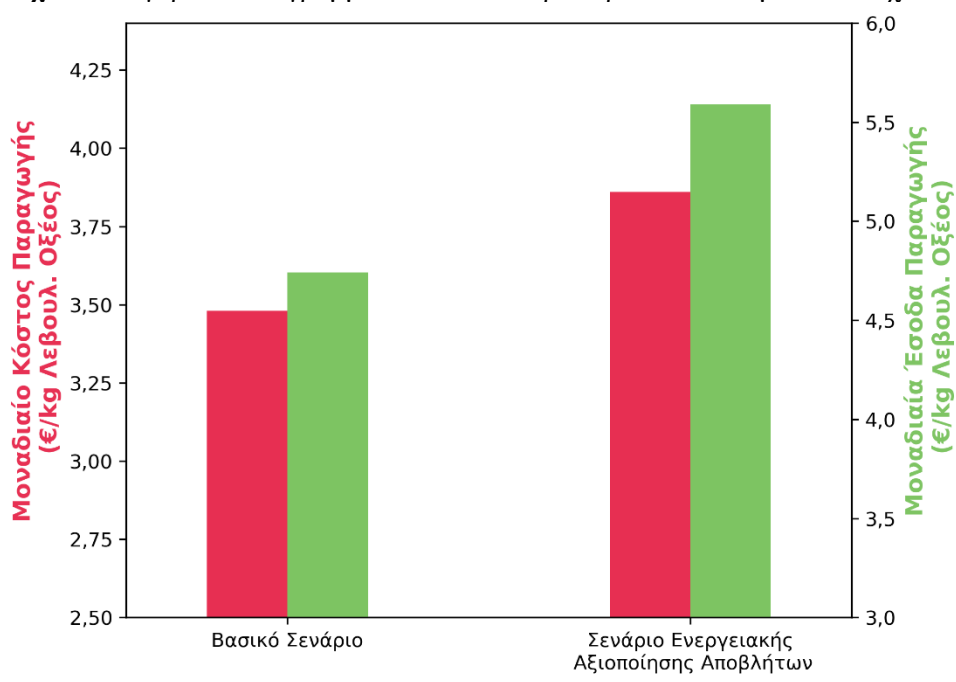
Πίνακας 5.2: Πίνακας ρευμάτων περιοχής 600 (ρεύματα S-601 έως S-611)

Όνομασία Ρεύματος	S-601	S-602	S-603	S-604	S-605	S-606	S-607	S-608	S-609	S-610	S-611
Εκκίνηση	Είσοδος	P-46	P-46	Είσοδος	Είσοδος	P-48	P-45	P-45	P-45	P-49	P-49
Προορισμός	P-46	Έξοδος	P-47	P-45	P-48	P-45	Έξοδος	Έξοδος	P-49	Έξοδος	Έξοδος
Ιδιότητες ρεύματος											
Θερμοκρασία(°C)	25	29,8	29,8	195	25	40	150	250	454	252,8	151,66
Πίεση (bar)	1,01	1,01	1,01	14	1,01	3,01	3,01	1,01	50	10	2,55
Πυκνότητα (kg/L)	0,99	1	1,16	0,01	-	-	-	2	0,01	-	-
Συνολική ενθαλπία (MWh)	0,23	0,28	0,24	47,9	0,22	0,35	6,65	0,04	55,65	19,93	27,93
Ειδική ενθαλπία (kcal/kg)	25,1	29,3	21,2	684,9	6,07	9,71	144,5	22,48	795,1	711,9	664,92
Θερμοχωρητικότητα (kcal/kg°C)	1	0,98	0,71	0,46	0,24	0,24	0,28	0,09	0,5	0,47	0,46
Ροές Συστατικών (MT/h)											
Οξικό Οξύ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Τέφρα	0	0,01	0,73	0	0	0	0	1,35	0	0	0
Κυτταρίνη	0	0	0,27	0	0	0	0	0	0	0	0
Φορμικό Οξύ	0	0,05	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0
Φουρφουράλη	0	0,02	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
Ημικυτταρίνη	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Χουμίνες	0	0,01	0,59	0	0	0	0	0	0	0	0
Λεβουλινικού Οξύ	0	0,07	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0
Λιγνίνη	0	0,03	2,78	0	0	0	0	0	0	0	0
Πρωτεΐνες	0	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
Διαλυτά	0	0,02	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
Θεικό Οξύ	0	0,03	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Νερό	8	7,84	5,19	60,23	0	0	6,84	0	60,23	24,09	36,14
Άζωτο (N_2)	0	0	0	0	24,71	24,71	24,78	0	0	0	0
Οξυγόνο(O_2)	0	0	0	0	6,57	6,57	1,88	0	0	0	0
Διοξείδιο του Άνθρακα (CO_2)	0	0	0	0	0	0	5,95	0	0	0	0
Διοξείδιο του Θείου (SO_2)	0	0	0	0	0	0	0,18	0	0	0	0
Διαλυτές Χουμίνες	0	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
ΣΥΝΟΛΟ (MT/h)	8	8,1	9,69	60,23	31,28	31,28	39,62	1,35	60,23	24,09	36,14
ΣΥΝΟΛΟ (m^3/h)	8,04	8,09	8,36	9.300	26.600	9.400	17.100	0,7	4.000	5.850	27.800

Για το τροποποιημένο διάγραμμα ροής πραγματοποιείται εκ νέου επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, καθώς και διαστασιολόγηση του εξοπλισμού και οικονομική αξιολόγηση. Ο παραγόμενος ατμός στα ρεύματα S-610 και S-611, θεωρείται πως πωλείται στην τιμή παραγωγής του, ήτοι 30 €/MT και 24 €/MT, αντίστοιχα. Ομοίως και η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια διοχετεύεται στο δίκτυο με τιμή πώλησης 0,10 €/kWh. Ορισμένα από τα αποτελέσματα της οικονομικής αξιολόγησης παρατίθενται στα ακόλουθα σχήματα συγκρινόμενα με το αρχικό, βασικό σενάριο της μη ενεργειακής αξιοποίησης των αποβλήτων.



Σχ. 5.6: Συγκριτικό διάγραμμα των δύο σεναρίων βάσει οικονομικών στοιχείων



Σχ. 5.7: Συγκριτικό διάγραμμα μοναδιαίων τιμών εσόδων και κόστους των δύο σεναρίων

Εκ πρώτης όψης, σε αμφότερα τα διαγράμματα παρατηρείται η υπεροχή του σεναρίου ενεργειακής αξιοποίησης των αποβλήτων. Αυτό μπορεί να αποτυπωθεί τόσο με την αύξηση του NPV (Σχ. 5.6), όσο και με την αύξηση των μοναδιαίων εσόδων παραγωγής (Σχ. 5.7). Παρατηρείται, ακόμη, αύξηση στον δείκτη ROI από το 28,7% για το βασικό σενάριο, στο 29,2% για το υπό εξέταση σενάριο.

Το σενάριο αξιοποίησης, ωστόσο, χωλαίνει ως τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Οι μεγάλες ποσότητες θείου που απαιτούνται για ώστε να επιβληθούν έντονες συνθήκες, κατά τη διεργασία Biofine, παραμένουν και στις κατάντη διεργασίες. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως παρά την εκτεταμένη έκπλυση με νερό, το στερεό μίγμα που χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη περιέχει μία σημαντική ποσότητα θειικού οξέος, με ροή συστατικού περίπου 20 kg/h. Ακόμη, θείο υπό τη μορφή αμινοξέων περιέχεται και στις πρωτεΐνες οι οποίες απαρτίζουν τη βιομάζα [57]. Το θείο αυτό μετατρέπεται σε οξείδια του θείου κατά την καύση [58]. Χάρην απλότητας στην εν λόγω προσέγγιση, θεωρείται πως όλο το θείο μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου κατά την καύση του εντός του καυστήρα. Εκλύονται, επομένως, σημαντικές ποσότητες του επιβλαβούς διοξειδίου του θείου, με ροή συστατικού περί τα 180 kg/h (1,4 kMT/yr). Η ποσότητα αυτή είναι απαγορευτικά υψηλή για να μπορέσει να υλοποιηθεί τέτοιος σχεδιασμός στον πραγματικό κόσμο. Επιπλέον, η ύπαρξη των παραπάνω ενώσεων επιφέρει σημαντικές διαβρώσεις στον μηχανολογικό εξοπλισμό, ακόμη και στις συσκευές που είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα [59].

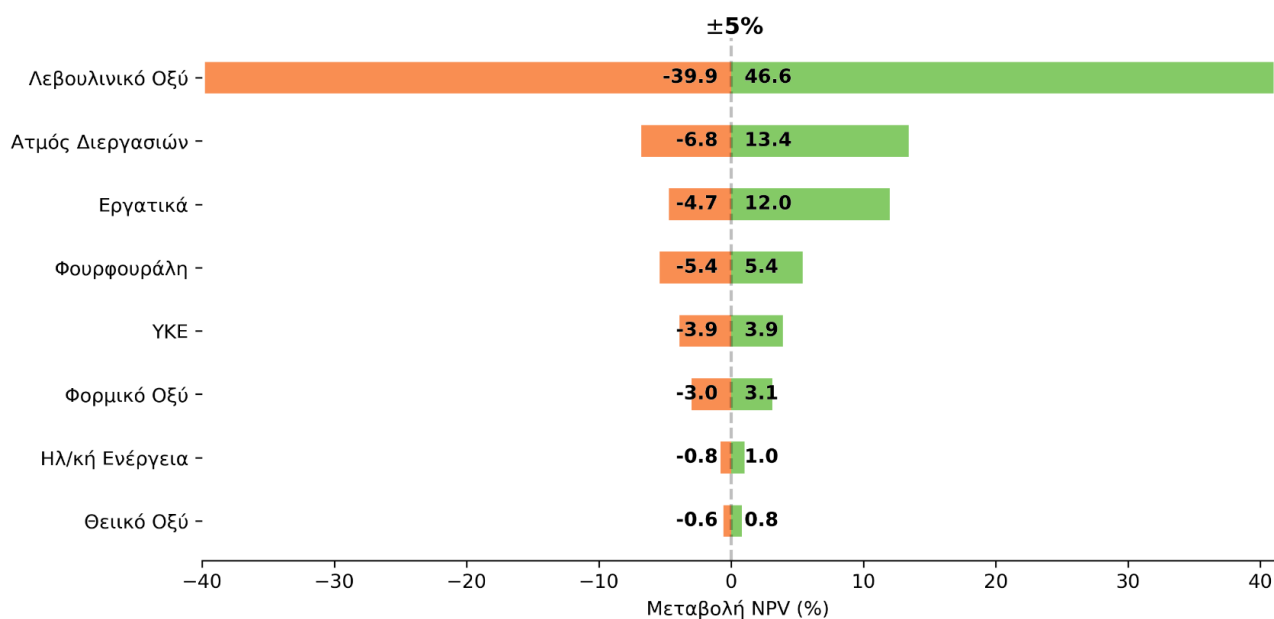
Τόσο το κόστος για τη διαχείριση των ανωτέρω εκπομπών, όσο και το κόστος πρόωρης αντικατάστασης του εξοπλισμού λόγω οξείδωσης, δεν έχει συμπεριληφθεί στην παραπάνω ανάλυση. Οι παράμετροι αυτές, δύνανται να επηρεάσουν σημαντικά τους οικονομικούς δείκτες. Από περιβαλλοντική, κυρίως, σκοπιά, το σενάριο ενεργειακής αξιοποίησης του ρεύματος των στερεών **δεν είναι υλοποιήσιμο**, για αυτό και δεν υιοθετείται στον κυρίως σχεδιασμό.

5.3. Ανάλυση Ευαισθησίας

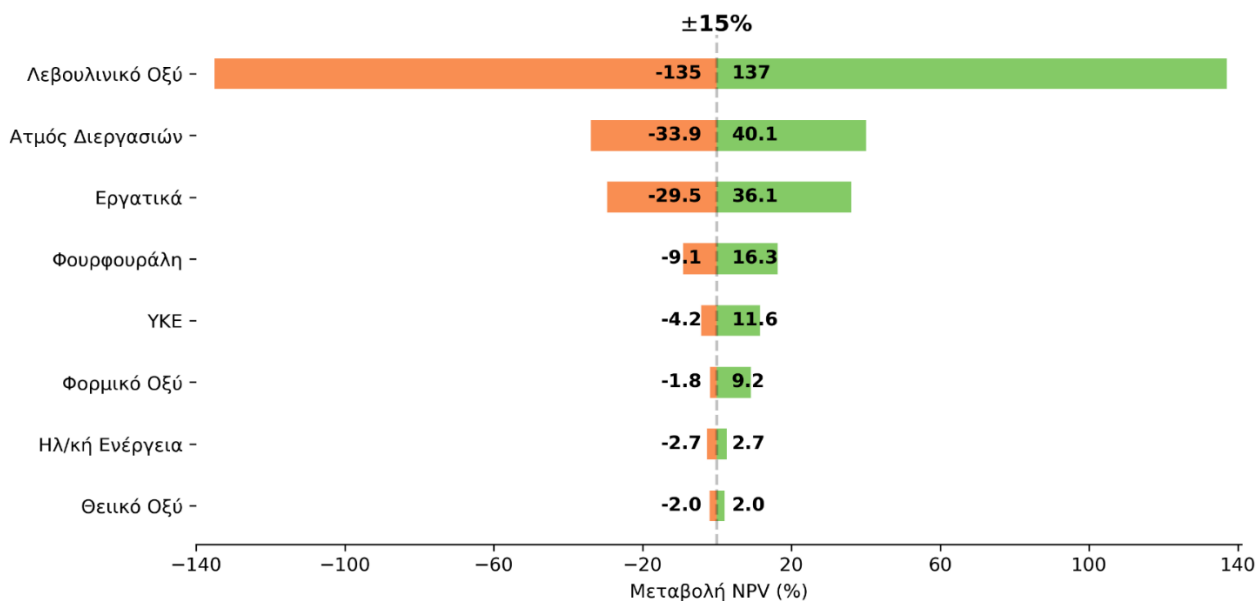
Λόγω του γεγονότος ότι υπεισέρχεται αβεβαιότητα στις τιμές που επιλέγονται αναφορικά με την πώληση των προϊόντων, την αγορά των πρώτων υλών και του λειτουργικού κόστους εν γένει, κρίνεται αναγκαίο να διερευνηθεί η επίδραση της αβεβαιότητας παραμέτρων στους οικονομικούς δείκτες. Για τον λόγο αυτόν, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας, εξετάζοντας την αβεβαιότητα στις εξής παραμέτρους:

τιμή αγοράς ΥΚΕ, ατμό υψηλής και χαμηλής πίεσης, τιμή πώλησης λεβουλινικού οξέος, εργατικά, τιμή πώλησης φουρφουράλης και φορμικού οξέος, ηλεκτρική ενέργεια και τιμή αγοράς θειικού οξέος. Η αβεβαιότητα που εξετάστηκε λάμβανε τις τιμές $\pm 5\%$, $\pm 15\%$ και $\pm 25\%$ επί των τιμών των παραπάνω παραμέτρων.

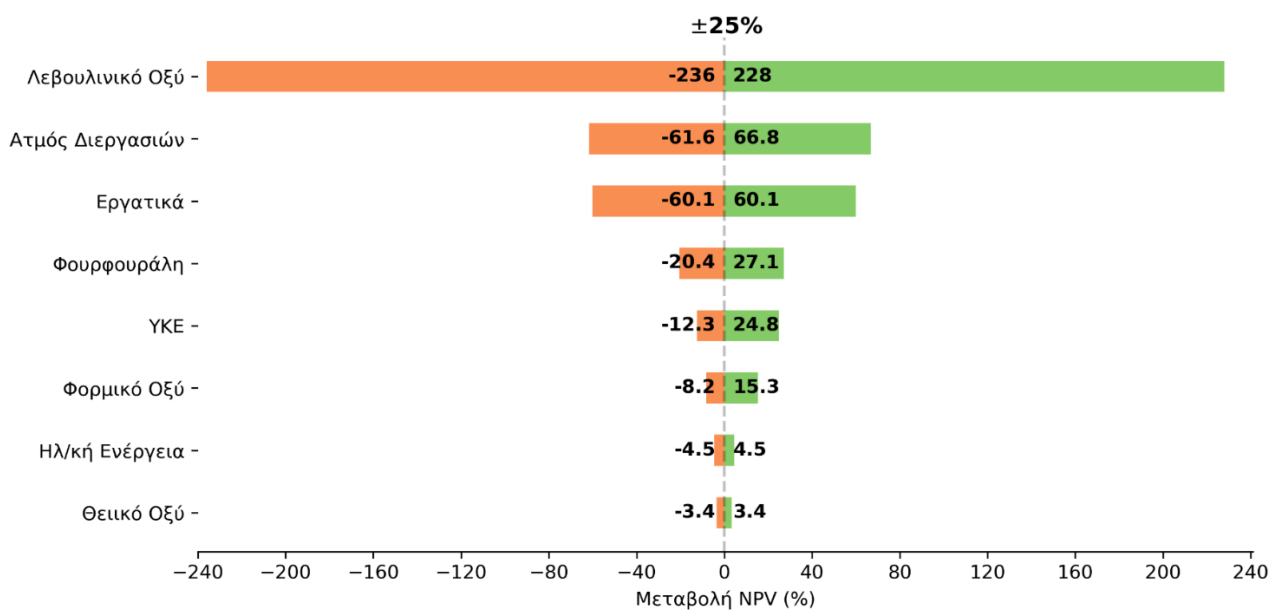
Η ανάλυση πραγματοποιείται για τρεις δυναμικότητες: μια μικρή $15,7 \text{ kMT/yr}$, μια μεσαία $23,4 \text{ kMT/yr}$ και μία μεγάλη δυναμικότητα $34,3 \text{ kMT/yr}$. Τα αποτελέσματα επιλέγονται να αποτυπωθούν μέσω γραφημάτων τυφώνα (tornado charts), ενώ ο πορτοκαλί χρωματισμός υποδεικνύει μείωση του οικονομικού δείκτη και το πράσινο χρωματισμός υποδεικνύει αντίστοιχα αύξησή του. Προφανώς όταν αυξάνει η τιμή πώλησης κάποιου προϊόντος αναμένεται, αντίστοιχα αύξηση του οικονομικού δείκτη, ενώ όταν αυξάνει η μοναδιαία τιμή στοιχείου του λειτουργικού κόστους, αναμένεται αντίστοιχα μείωση του οικονομικού δείκτη και τούμπαλιν. Τέλος, ο οικονομικός δείκτης βάσει των οποίων αξιολογείται η επίδραση της μεταβολής της κάθε παραμέτρου, επιλέγεται να είναι η καθαρή παρούσα αξία, NPV.



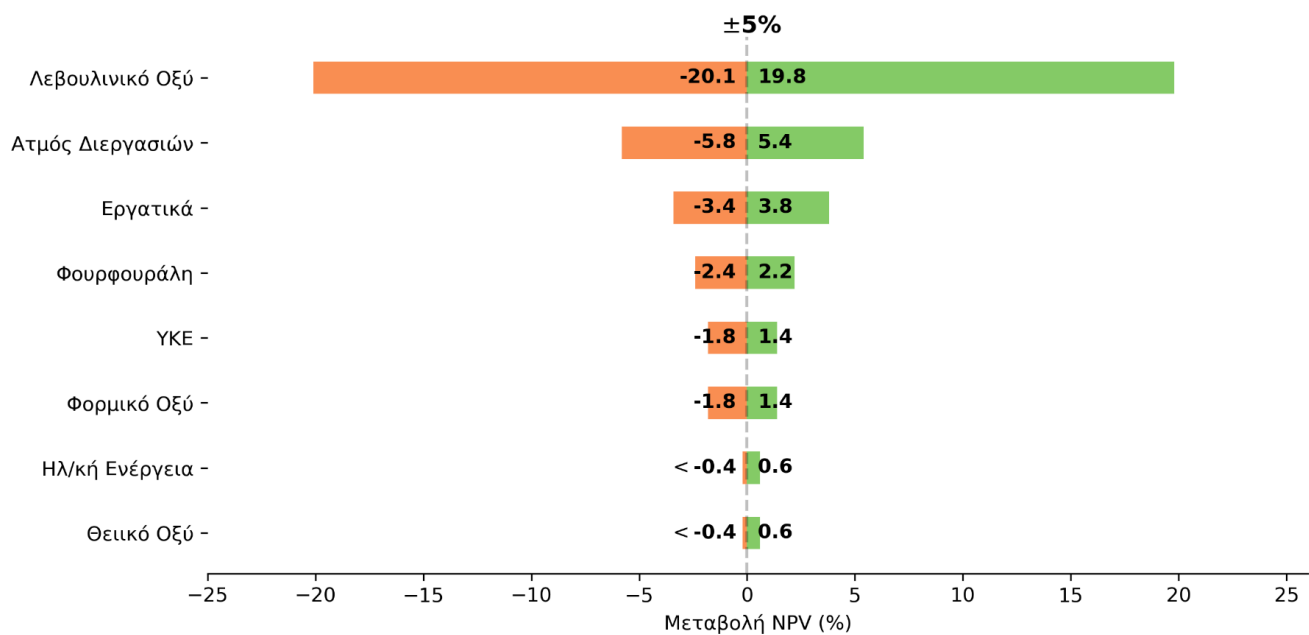
Σχ. 5.8: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 5\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα $15,7 \text{ kMT/yr}$



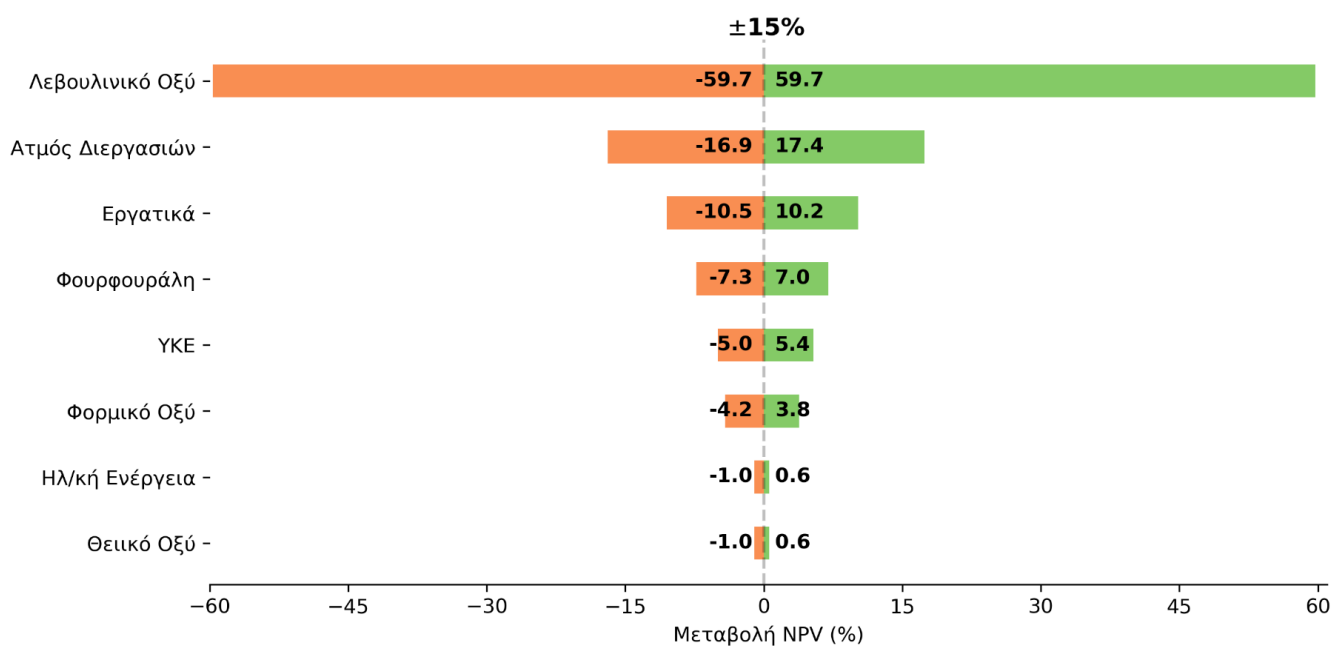
Σχ. 5.9: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 15\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 15,7 kMT/yr



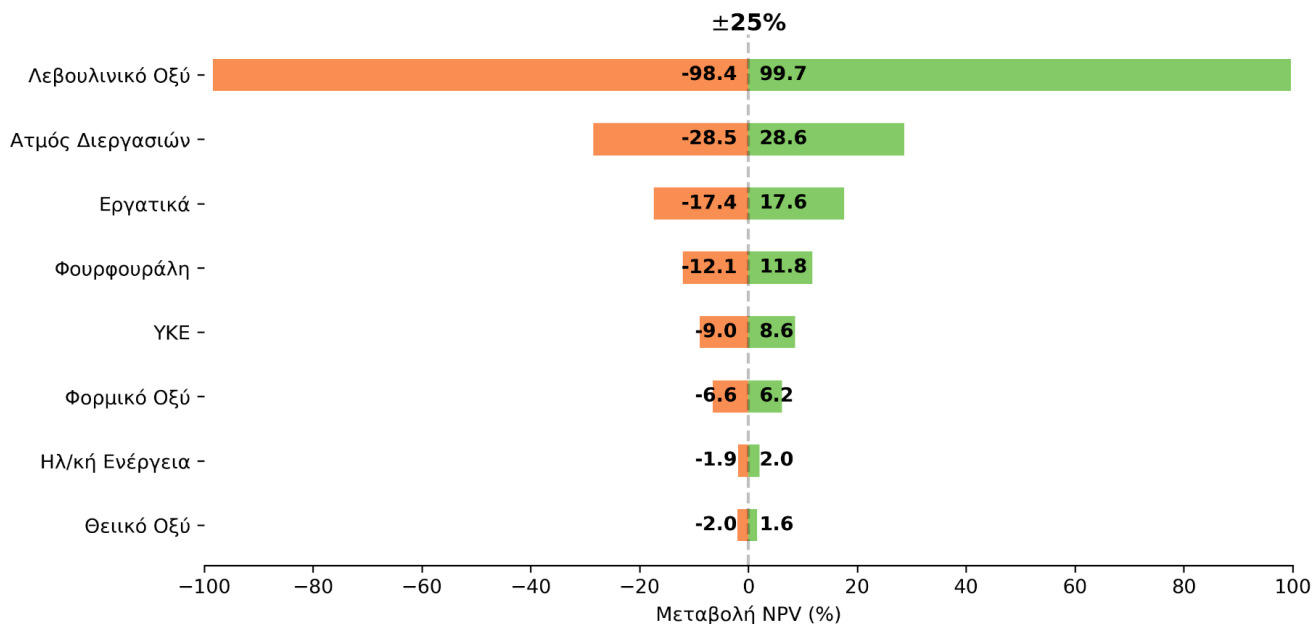
Σχ. 5.10: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 25\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 15,7 kMT/yr



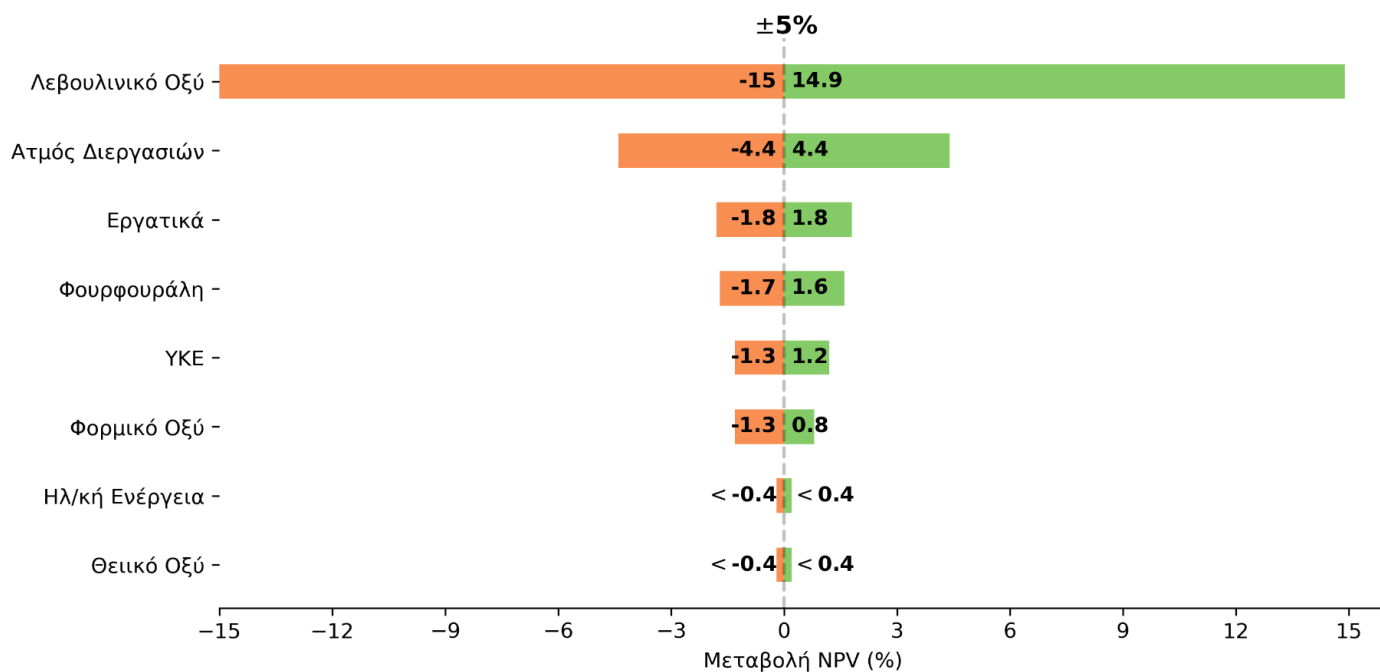
Σχ. 5.11: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 5\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 23,4 *kMT/yr*



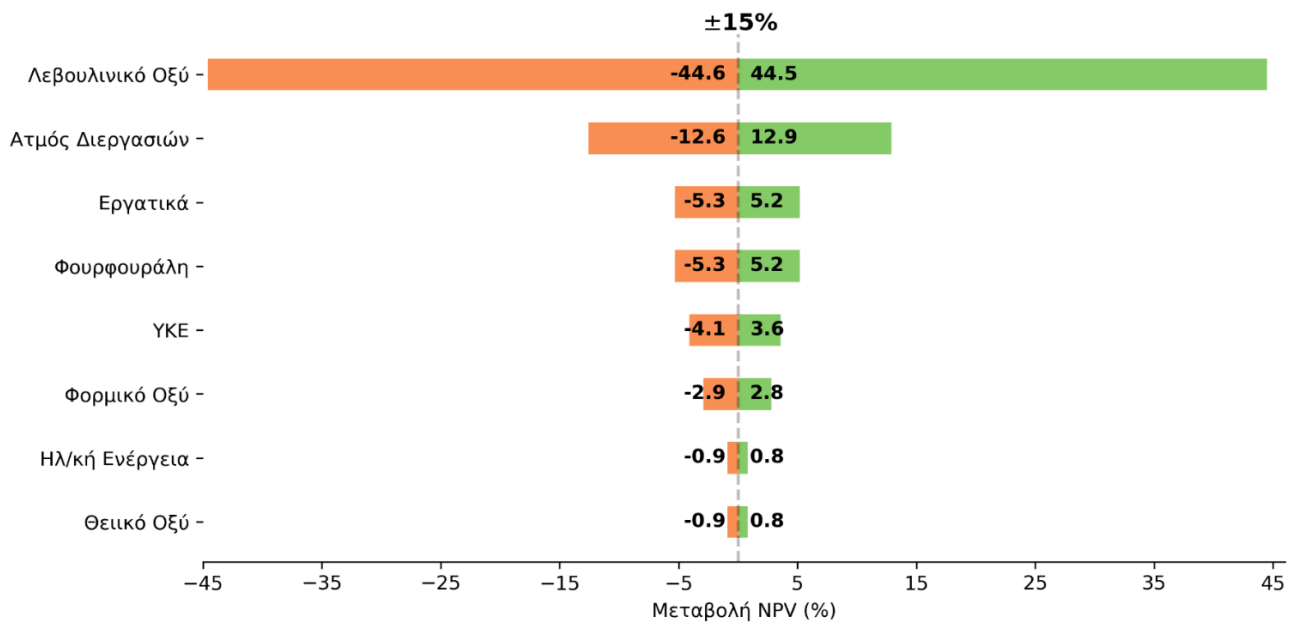
Σχ. 5.12: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 15\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 23,4 *kMT/yr*



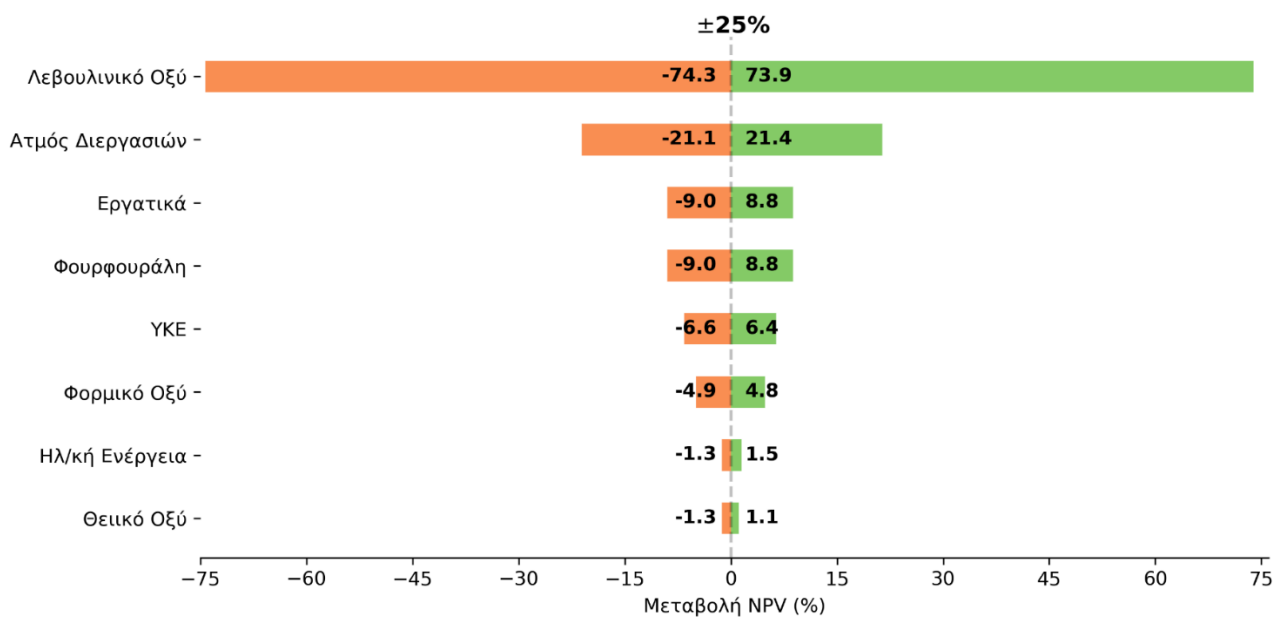
Σχ. 5.13: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 25\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 23,4 kMT/yr



Σχ. 5.14: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 5\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 34,3 kMT/yr



Σχ. 5.15: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 15\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 34,3 *kMT/yr*



Σχ. 5.16: Ποσοστιαία μεταβολή του NPV για μεταβολές $\pm 25\%$ των τιμών των στοιχείων λειτουργικού κόστους και των τιμών πώλησης των προϊόντων για δυναμικότητα 34,3 *kMT/yr*

Παρατηρώντας τα παραπάνω σχήματα, εξάγονται, αρχικά, συμπεράσματα σχετικά με το ποιες παράμετροι επηρεάζουν σημαντικότερα και ποιες λιγότερο σημαντικά το NPV. Συγκεκριμένα, κατά φθίνουσα σειρά σπουδαιότητας, όπως άλλωστε εμφανίζονται και στα παραπάνω γραφήματα, οι παράμετροι διατάσσονται ως εξής:

- Τιμή πώλησης λεβουλιτικού οξέος
- Κόστος παραγωγής ατμού

- Κόστος εργατικών
- Τιμή πώλησης φουρφουράλης
- Κόστος αγοράς ΥΚΕ
- Τιμή πώλησης φορμικού οξέος
- Κόστος αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας
- Κόστος αγοράς θειικού οξέος

Με σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες παραμέτρους, σημαντικότερη επίδραση στην καθαρή παρούσα αξία, έχει η τιμή πώλησης του λεβουλινικού οξέος με μεταβολές που αγγίζουν το ~230% στην περίπτωση της μικρής δυναμικότητας.

Γενικότερη παρατήρηση αποτελεί, ακόμη, το γεγονός πως οι διάφορες παράμετροι επηρεάζουν λιγότερο σημαντικά το NPV, καθώς η δυναμικότητα αυξάνει. Για να υποστηριχθεί η παρατήρηση αυτή, επιλέγεται με τυχαίο τρόπο μια παράμετρος και εξετάζεται η επίδραση που αυτή έχει για τρεις δυναμικότητες. Εν προκειμένω επιλέγεται το κόστος παραγωγής του ατμού για μεταβολές $\pm 15\%$. Η παράμετρος αυτή για τις τρεις δυναμικότητες (μικρή-μεσαία-μεγάλη) επιφέρει τις ακόλουθες αρνητικές ποσοστιαίες αλλαγές: $-33,4$; $-16,9$; $-12,6$. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στις θετικές ποσοστιαίες αλλαγές: $40,1$; $17,4$; $12,9$. Η συμπεριφορά, αυτή, παρατηρείται επιλέγοντας οποιαδήποτε από τις παραπάνω παραμέτρους.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, επιπλέον, υπάρχει η ένδειξη $< \pm 0,4$ αντί ακριβούς τιμής, στις περιπτώσεις της μεταβολής της τιμής της ηλεκτρικής ενέργειας και της τιμής αγοράς του θειικού οξέος. Αυτό συμβαίνει διότι οι μεταβολές αυτές επιφέρουν ανεπαίσθητες αλλαγές στο NPV, αλλαγές οι οποίες είναι συγκρίσιμες με την ακρίβεια των υπολογισμών στην εν λόγω ανάλυση, επομένως επιλέγεται να παραλειφθούν.

Τέλος, παρατηρείται μία σχεδόν συμμετρική, αλλά κατά κανόνα όχι ακριβώς συμμετρική συμπεριφορά στην επιβολή της ίδιας κατά απόλυτη τιμή μεταβολής με διαφορετικό πρόσημο. Χρησιμοποιώντας το προαναφερθέν παράδειγμα, μια μεταβολή στο κόστος παραγωγής του ατμού διεργασιών $+15\%$ για τη μεσαία δυναμικότητα, επιφέρει ποσοστιαία αλλαγή $-16,9\%$ στο NPV, ενώ μια μεταβολή -15% , επιφέρει ποσοστιαία αλλαγή $+17,4\%$. Οι τιμές αυτές βρίσκονται αρκετά κοντά, κατά απόλυτη τιμή, αλλά δεν ταυτίζονται.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

6.1. Ανακεφαλαίωση και συμπεράσματα

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο σχεδιασμός και η οικονομική αξιολόγηση μονάδας παραγωγής λεβουλινικού οξέος από μία μορφή βιομάζας που βρίσκεται σε αφθονία στην ελληνική επικράτεια, τα υπολείμματα κλάδευσης ελαιόδεντρων. Κύριο άξονα, γύρω από τον οποίον κινήθηκε ο σχεδιασμός της μονάδας, αποτέλεσε η διεργασία Biofine, η οποία αποτελεί τη μοναδική βιομηχανικά δοκιμασμένη μέθοδο παραγωγής λεβουλινικού οξέος. Για τον λόγο αυτόν, η σχεδιαστή ευχέρεια περιορίστηκε στο στάδιο αντίδρασης προς λεβουλινικό οξύ, όπου οι συσκευές και οι συνθήκες λειτουργίας είναι ως έναν βαθμό προκαθορισμένες.

Αντιθέτως, στις κατάντη διεργασίες που ακολούθησαν η πληθώρα πιθανών διατάξεων και συνθηκών λειτουργίας, κατέστησε τον σχεδιασμό της μονάδας ένα πρόβλημα σχεδιασμού ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Αναφορικά με την περιοχή 200, όπου διαχωρίζεται το υγρό από το στερεό ρεύμα, εξετάστηκαν -επί οικονομικών όρων- έξι διαφορετικές διατάξεις συσκευών διαχωρισμού με ή χωρίς ανακύκλωση ρευμάτων. Από την ανάλυση αυτή, εξήχθη το συμπέρασμα πως η περισσότερο συμφέρουσα διάταξη ήταν αυτή που συνδυάζει μία κοχλιωτή πρέσα και δύο ταινιοφιλτρόπρεςες σε σειρά με ρεύμα ανακύκλωσης. Για τούτη τη διάταξη, ακολούθησε προσδιορισμός της βέλτιστης ποσότητας νερού έκπλυσης που εισάγεται, μέσω παραμετρικής ανάλυσης, η ποσότητα του οποίου βρέθηκε ίση με 7 MT/h .

Στους διαχωρισμούς προϊόντος και παραπροϊόντων που ακολούθησαν χρησιμοποιήθηκαν, κατά κύριο λόγο, συμβατικές αποστακτικές στήλες. Το μίγμα φορμικό οξύ – φουρφουράλη – νερό εμφανίζει διπλό αζεότροπο, γεγονός που δυσχεραίνει τον διαχωρισμό του. Το φορμικό οξύ απομακρύνθηκε από το μίγμα με χρήση της μεθόδου εναλλαγής πίεσης, καθώς ήταν γνωστή η εξάρτηση που εμφανίζει η αζεοτροπική σύσταση από την πίεση. Αναφορικά με τη φουρφουράλη, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός μέσω απόσταξης έως ενός υπο-αζεοτροπικού σημείου, με το προκύπτον μίγμα να εμφανίζει δύο υγρές φάσεις: μία υδατική και μία οργανική. Η βαρύτερη, οργανική φάση μπόρεσε με σχετική ευκολία να μετατραπεί σε φουρφουράλη εμπορικής καθαρότητας. Αυτά τα δύο σχεδιαστικά τεχνάσματα επέφεραν «σπάσιμο» των αζεότροπων και κατέστησαν δυνατό τον διαχωρισμό των παραπάνω.

Ακολούθησε ανάλυση της εξάρτησης ορισμένων οικονομικών δεικτών από τη δυναμικότητα της μονάδας. Παρατηρήθηκε, πως, με την αύξηση της δυναμικότητας, η απόδοση της επένδυσης αυξάνει με φθίνοντα ρυθμό. Μέσω αυτής, επιλέχθηκε τελικώς η δυναμικότητα της μονάδας να είναι ίση με $21,3 \text{ kMT/yr}$ λεβουλινικού οξέος, ποσότητα παραγόμενη από 15 MT/h ΥΚΕ.

Εξετάστηκε, ακόμη, ενδεχόμενη ενεργειακή αξιοποίηση του ρεύματος στερεών αποβλήτων που περιέχει κυρίως λιγνίνη. Στο σενάριο αυτό, θα μπορούσε δυνητικά να παραχθεί ατμός που θα χρησιμοποιούνταν στη διεργασία, και ηλεκτρική ενέργεια που θα διατίθεντο στο δίκτυο. Η περίπτωση αυτή, ωστόσο, απορρίφθηκε για περιβαλλοντικούς, κυρίως, λόγους.

Έτσι, αφού προσδιορίστηκαν οι σχεδιαστικές παράμετροι, έλαβε χώρα η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού και η οικονομική ανάλυση. Υπολογίστηκε πως για το υπό εξέταση εγχείρημα απαιτούνται περί τα 101 MM€ , ως συνολικό κόστος επένδυσης. Το ύψος των ετήσιων ακαθάριστων εσόδων εκτιμάται 101 MM€ , ενώ το ύψος των λειτουργικών εξόδων σε ετήσια βάση ανέρχεται σε $74,2 \text{ MM€}$. Σημειώνεται πως τη μερίδα του λέοντος μεταξύ των λειτουργικών εξόδων κατέχει το κόστος των βοηθητικών παροχών. Προσδιορίστηκε, κατ' αυτόν τον τρόπο, πως τα μοναδιαία έξοδα παραγωγής είναι $3,48 \text{ €/kg}$ λεβουλ. οξέος, ενώ τα μοναδιαία έσοδα παραγωγής $4,74 \text{ €/kg}$ λεβουλ. οξέος. Η απόδοση της επένδυσης (ROI), βρέθηκε ίση με $28,7\%$, η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί ως αρκετά υψηλή. Ακόμη, ο χρόνος αποπληρωμής προσδιορίστηκε στα $3,48 \text{ yr}$, ενώ η καθαρή παρούσα αξία (NPV) σε βάθος δεκαπενταετίας, θεωρώντας έναν ετήσιο πληθωρισμό της τάξης του 4% , βρέθηκε ίση με $101,5 \text{ MM€}$.

Στη συνέχεια, εισήχθη μία αβεβαιότητα στις τιμές πώλησης των προϊόντων και στο κόστος των πρώτων υλών και των βοηθητικών παροχών, μέσω ανάλυσης ευαισθησίας για πληθώρα δυναμικοτήτων. Τα κύριο συμπέρασμα που εξήχθη είναι πως η αβεβαιότητα στην τιμή πώλησης του λεβουλινικού οξέος έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην καθαρή παρούσα αξία. Επιπλέον, διαπιστώθηκε πως η επίδραση της αβεβαιότητας στην καθαρή παρούσα αξία καθίσταται ηπιότερη, καθώς η δυναμικότητα της μονάδας αυξάνει.

Τέλος, έλαβε χώρα μια προσπάθεια παραμετρικής βελτιστοποίησης των συνθηκών λειτουργίας των αποστακτικών στηλών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρες. Με τη μέθοδο αυτή, επετεύχθη σημαντική γενικότερη βελτίωση των οικονομικών δεικτών, με τον δείκτη ROI να αυξάνει κατά $14,3\%$ και την καθαρή παρούσα αξία να αυξάνει κατά $23,1\%$. Μέσω αυτής της ανάλυσης διαπιστώθηκε, ακόμη, πως οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας στην

περιοχή διαχωρισμού της φουρφουράλης, είναι εκείνες που επιφέρουν απόσταξη έως του ετερογενούς αζεοτροπικού σημείου, παρατήρηση που βρίσκεται σε συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία [50].

6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Αξίζει να σημειωθεί πως η μονάδα της παρούσας μελέτης αξιοποιεί ένα μικρό μέρος των διαθέσιμων ΥΚΕ που υπάρχουν στον ελλαδικό χώρο, για να παράξει ποσότητα λεβουλινικού οξέος που υπερκαλύπτει τη σημερινή ζήτηση. Βασική παραδοχή, επομένως, είναι η αυξημένη ζήτηση σε λεβουλινικό οξύ στα επόμενα χρόνια. Για αυτόν τον λόγο, θα παρουσίαζε ενδιαφέρον η μελέτη μιας εγκατάστασης, η οποία θα μετέτρεπε δυνητικά το λεβουλινικό οξύ σε παράγωγα αυξημένης προστιθέμενης αξίας τα οποία έχει ανάγκη η σημερινή αγορά.

Ακόμη, θα ήταν ενδιαφέρον να εξεταστούν εναλλακτικές μέθοδοι διαχωρισμού των προϊόντων. Πέρα από τη συμβατική απόσταξη, ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει ο διαχωρισμός μέσω εκχύλισης [34, 60, 61]. Η μέθοδος αυτή θα μπορούσε δυνητικά να μειώσει σημαντικά τα λειτουργικά έξοδα της μονάδας, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του κόστους των βοηθητικών παροχών οφείλεται στον ατμό που χρησιμοποιείται στους διαχωρισμούς.

Σημαντικό ζήτημα της μονάδας κρίνεται η διαχείριση των διαφόρων αποβλήτων. Στην παρούσα μελέτη το κόστος διάθεσης και διαχείρισης των αποβλήτων επιλέχθηκε με τυχαίο τρόπο, βάσει αντίστοιχων μονάδων που βρίσκονται στη βάση δεδομένων του SuperPro Designer™. Το κόστος αυτό, επομένως, αναμένεται να παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές. Θα ήταν, επιπλέον, ακόμη πιο ενδιαφέρον από σχεδιαστικής πλευράς, η δημιουργία περιοχής ή περιοχών διαχείρισης και ενδεχομένως αξιοποίησης των αποβλήτων. Επί παραδείγματι, θα μπορούσε να ανακτηθεί το θειικό οξύ από το ρεύμα S-308, το οποίο δρα ως καταλύτης στις διάφορες διεργασίες και δεν καταναλώνεται.

Το πρόβλημα του παραπάνω σχεδιασμού, ακόμη, έχει αποτελέσει ερευνητικά πεδία βελτιστοποίησης πολλαπλών στόχων, λαμβάνοντας υπόψη οικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες [35]. Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός των βέλτιστων τιμών όλων των σχεδιαστικών μεταβλητών, σε συνδυασμό με την ικανοποίηση των σχετικών περιορισμών, θα αποτελούσε ένα εξέχον πρόβλημα μη γραμμικού προγραμματισμού.

Ενδιαφέρον, ακόμη, θα είχε ο προσδιορισμός της γεωγραφικής θέσης της μονάδας. Το πρόβλημα αυτό, θα αναγόταν σε πρόβλημα μικτού ακέραιου προγραμματισμού, ενώ θα λαμβάνονταν υπόψη πολυποίκιλοι παράγοντες, όπως: η έκταση που καλύπτουν οι καλλιέργειες ελαιόδεντρων ανά περιοχή, οι ποικιλίες ελαιόδεντρων ανά περιοχή (και η αντίστοιχη σύσταση της βιομάζας), η κατάσταση του οδικού δικτύου, η ύπαρξη ή μη σιδηροδρομικής και ακτοπλοϊκής σύνδεσης κ.ά.

Βιβλιογραφία

- [1] Maria A, Galletti R, Antonetti C, et al. *Levulinic acid from waste*. 2012.
- [2] Jiang Z, Hu D, Zhao Z, et al. Mini-review on the synthesis of furfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass. *Processes*; 9. Epub ahead of print 1 July 2021. DOI: 10.3390/pr9071234.
- [3] Lorenci Woiciechowski A, Dalmas Neto CJ, Porto de Souza Vandenberghe L, et al. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. *Bioresource Technology*; 304. Epub ahead of print 1 May 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122848.
- [4] Werpy T, Petersen G. *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. Washington, DC, USA, 2004.
- [5] Bozell JJ, Petersen GR. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry* 2010; 12: 539.
- [6] Dusselier M, Mascal M, Sels BF. Top Chemical Opportunities from Carbohydrate Biomass: A Chemist’s View of the Biorefinery. 2014, pp. 1–40.
- [7] Morone A, Apte M, Pandey RA. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015; 51: 548–565.
- [8] Lewis RJ. *Sax’s Dangerous Properties of Industrial Materials Eleventh Edition*, www.copyright.com. (2004).
- [9] National Library of Medicine. COMPOUND SUMMARY - Levulinic acid. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Levulinic-acid>.
- [10] Signoretto M, Taghavi S, Ghedini E, et al. Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass. *Molecules (Basel, Switzerland)*; 24. Epub ahead of print 30 July 2019. DOI: 10.3390/molecules24152760.
- [11] Bahú J, Bonon A, Ingrid Rocha Barbosa M, et al. Levulinic Acid as a Chemical Platform to Polymers. 2021; 3: 7.
- [12] Kang S, Fu J, Zhang G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018; 94: 340–362.

- [13] Pileidis FD, Titirici M-M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem* 2016; 9: 562–582.
- [14] Sajid M, Farooq U, Bary G, et al. Sustainable production of levulinic acid and its derivatives for fuel additives and chemicals: Progress, challenges, and prospects. *Green Chemistry* 2021; 23: 9198–9238.
- [15] Prescient & Strategic Intelligence. *Levulinic Acid Market Research Report: By Technology (Biofine, Acid Hydrolysis), Application (Food Additives, Pharmaceuticals, Agricultural Products, Personal Care Products, Plasticizers, Fuel Additives) - Global Industry Analysis and Demand Forecast to 2030*, <https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/levulinic-acid-market> (2020, accessed 1 August 2022).
- [16] Market Data Forecast. *Levulinic Acid Market By Application (Pharmaceuticals, Agriculture, Food Additives, Cosmetics), By Potential Downstream (Delta aminolevulinic acid (DALA), Diphenolic Acid, Methyltetrahydrofuran (MTHF)) & By Region (North America, Latin America, Europe, Asia Pacific, Middle East & Africa) - Industry Analysis on Size, Share, Growth, Trends & Forecast Report | 2022 to 2027*, <https://www.marketdataforecast.com/market-reports/levulinic-acid-market> (2022, accessed 1 August 2022).
- [17] Solis-Sanchez JL, Alcocer-Garcia H, Sanchez-Ramirez E, et al. Innovative reactive distillation process for levulinic acid production and purification. *Chemical Engineering Research and Design* 2022; 183: 28–40.
- [18] Yan K, Jarvis C, Gu J, et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015; 51: 986–997.
- [19] McMillan JD. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. 1994, pp. 292–324.
- [20] Khan MFS, Akbar M, Xu Z, et al. A review on the role of pretreatment technologies in the hydrolysis of lignocellulosic biomass of corn stover. *Biomass and Bioenergy*; 155. Epub ahead of print 1 December 2021. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.106276.
- [21] Lee JW, Jeffries TW. Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors. *Bioresour Technol* 2011; 102: 5884–5890.
- [22] Kang S, Yu J. Effect of Methanol on Formation of Levulinates from Cellulosic Biomass. *Ind Eng Chem Res* 2015; 54: 11552–11559.

- [23] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, 2000. Epub ahead of print 4 December 2000. DOI: 10.1002/0471238961.
- [24] Hayes DJ, Ross J, Hayes HB, et al. *The Biofine Process: Production of Levulinic Acid, Furfural and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks*. 2005.
- [25] Girisuta B, Dussan K, Haverty D, et al. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. *Chemical Engineering Journal* 2013; 217: 61–70.
- [26] Mordor Intelligence. *FORMIC ACID MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027)*, <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/formic-acid-market> (2021, accessed 30 September 2022).
- [27] DataIntel. *Global Formic Acid Market Report, History and Forecast 2020-2027*, <https://dataintel.com/report/formic-acid-market/> (2019, accessed 30 September 2022).
- [28] Pérez-Fortes M, Schöneberger JC, Boulamanti A, et al. Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. *Int J Hydrogen Energy* 2016; 41: 16444–16462.
- [29] Hoydonckx HE, van Rhijn WM, van Rhijn W, et al. Furfural and Derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. Epub ahead of print 15 April 2007. DOI: 10.1002/14356007.a12_119.pub2.
- [30] Grand View Research. *Furfural Market Size, Share & Trends Analysis Report By Process (Quaker Batch Process, Chinese Batch Process), By Raw Material (Corncob, Sugarcane Bagasse), By Application, By End Use, And Segment Forecasts, 2022 - 2030*. 2021.
- [31] Dalvand K, Rubin J, Gunukula S, et al. Economics of biofuels: Market potential of furfural and its derivatives. *Biomass Bioenergy* 2018; 115: 56–63.
- [32] Nhien LC, Long NVD, Kim S, et al. Design and Assessment of Hybrid Purification Processes through a Systematic Solvent Screening for the Production of Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass. *Ind Eng Chem Res* 2016; 55: 5180–5189.
- [33] Brouwer T, Blahusiak M, Babic K, et al. Reactive extraction and recovery of levulinic acid, formic acid and furfural from aqueous solutions containing sulphuric acid. *Sep Purif Technol* 2017; 185: 186–195.

- [34] Alcocer-García H, Segovia-Hernández JG, Prado-Rubio OA, et al. Multi-objective optimization of intensified processes for the purification of levulinic acid involving economic and environmental objectives. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2019; 136: 123–137.
- [35] Θεριοῦ Μ. «Ελιά: Η πιο διαδεδομένη καλλιέργεια στην Ελλάδα που επηρεάζεται από τα...”φεγγάρια” της». *Ertnews*, 2022, <https://www.ertnews.gr/roi-idiseon/elia-i-pio-diadedomeni-kalliergeia-stin-ellada-poy-epirezetai-apo-ta-quot-feggaria-quot-tis/> (2022, accessed 24 August 2022).
- [36] Λιονάκης Σ. «Κλάδεμα ελαιοδέντρων και διαχείριση υπολειμμάτων κλαδέματος». *Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας Τροφίμων, ΤΕΙ Κρήτης*, 2019.
- [37] Servian-Rivas LD, Pachón ER, Rodríguez M, et al. Techno-economic and environmental impact assessment of an olive tree pruning waste multiproduct biorefinery. *Food and Bioproducts Processing* 2022; 134: 95–108.
- [38] Μακρής Δ. «Αξιοποίηση Αγρο-Διατροφικών Αποβλήτων: Απόβλητα της Βιομηχανίας Ελαιόλαδου». *Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας*, 2019.
- [39] Kaltsonoudis CK, Louvaris E. Burning of olive tree branches: A major organic aerosol source in the Mediterranean. *Article in Atmospheric Chemistry and Physics*. Epub ahead of print 2013. DOI: 10.5194/acpd-13-7223-2013.
- [40] Silva-Fernandes T, Duarte LC, Carvalheiro F, et al. Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three different feedstocks: Eucalyptus residues, wheat straw and olive tree pruning. *Bioresour Technol* 2015; 183: 203–212.
- [41] Romero-García JM, Sanchez A, Rendón-Acosta G, et al. An Olive Tree Pruning Biorefinery for Co-Producing High Value-Added Bioproducts and Biofuels: Economic and Energy Efficiency Analysis. *Bioenergy Res* 2016; 9: 1070–1086.
- [42] Santos JI, Fillat Ú, Martín-Sampedro R, et al. Evaluation of lignins from side-streams generated in an olive tree pruning-based biorefinery: Bioethanol production and alkaline pulping. *Int J Biol Macromol* 2017; 105: 238–251.
- [43] Science Direct Database, <https://www.sciencedirect.com/search?q=olive%20tree%20pruning%20biorefinery> (accessed 27 August 2022).
- [44] Susmozas A, Moreno AD, Romero-García JM, et al. Designing an olive tree pruning biorefinery for the production of bioethanol, xylitol and antioxidants: A techno-economic assessment. *Holzforchung* 2019; 73: 15–23.

- [45] Contreras M del M, Romero I, Moya M, et al. Olive-derived biomass as a renewable source of value-added products. *Process Biochemistry* 2020; 97: 43–56.
- [46] Toledano A, Alegría I, Labidi J. Biorefining of olive tree (*Olea europea*) pruning. *Biomass Bioenergy* 2013; 59: 503–511.
- [47] Cheng MH, Rosentrater KA. Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction. *Ind Crops Prod* 2017; 108: 775–785.
- [48] Mahida B, Benyounes H, Shen W. Process analysis of pressure-swing distillation for the separation of formic acid–water mixture. *Chemical Papers* 2021; 75: 599–609.
- [49] Jakob A, Grilc M, Teržan J, et al. Solubility temperature dependence of bio-based levulinic acid, furfural, and hydroxymethylfurfural in water, nonpolar, polar aprotic and protic solvents. *Processes*; 9. Epub ahead of print 1 June 2021. DOI: 10.3390/pr9060924.
- [50] Contreras-Zarazúa G, Martin-Martin M, Sánchez-Ramirez E, et al. Furfural production from agricultural residues using different intensified separation and pretreatment alternatives. Economic and environmental assessment. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*; 171. Epub ahead of print 1 January 2022. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108569.
- [51] Yalkowsky S, He Y, Jain P. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. Second Edition. 2010.
- [52] Meramo Hurtado SI, Puello P, Cabarcas A. Technical Evaluation of a Levulinic Acid Plant Based on Biomass Transformation under Techno-Economic and Exergy Analyses. *ACS Omega* 2021; 6: 5627–5641.
- [53] Netherlands Institute for Transport Policy Analysis. *Cost Figures for Freight Transport - Final Report*. 2020.
- [54] Kougioumtzis M-A, Karampinis E, Grammelis P, et al. *Exploitation of Olive Tree Prunings. Evaluation of an Integrated Harvesting Demonstration in Central Greece*. 2021.
- [55] Kougioumtzis MA, Karampinis E, Grammelis P, et al. Integrated harvesting and biomass haulage of olive tree prunings. Evaluation of a two year harvesting campaign in central Greece and fuel characterization of the prunings collected. *Biomass Bioenergy* 2022; 165: 106572.
- [56] Font R, Esperanza M, García AN. Toxic by-products from the combustion of Kraft lignin. *Chemosphere* 2003; 52: 1047–1058.

- [57] Nimni ME, Han B, Cordoba F. Are we getting enough sulfur in our diet? *Nutrition and Metabolism*; 4. Epub ahead of print 2007. DOI: 10.1186/1743-7075-4-24.
- [58] Levy A, Merryman EL, Reid WT. *Mechanisms of Formation of Sulfur Oxides in Combustion*. UTC, <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (1970).
- [59] Fedyaeva ON, Vostrikov AA, Artamonov DO, et al. Combustion of Sludge-Lignin in Water-Oxygen Mixture. *Journal of Engineering Thermophysics* 2020; 29: 26–41.
- [60] Laitinen AT, Parsana VM, Jauhiainen O, et al. Liquid-Liquid Extraction of Formic Acid with 2-Methyltetrahydrofuran: Experiments, Process Modeling, and Economics. *Ind Eng Chem Res* 2021; 60: 5588–5599.
- [61] Laitinen AT, Penttilä KJT, Kaunisto JM. Physical solvent extraction of levulinic acid from dilute aqueous solution with 2-methyltetrahydrofuran. *Sep Sci Technol* 2016; 51: 465–473.
- [62] Errico M, Stateva RP, Leveneur S. Novel intensified alternatives for purification of levulinic acid recovered from lignocellulosic biomass. *Processes* 2021; 9: 1–11.

Παράρτημα

A.1. Διαστασιολόγηση και Κοστολόγηση Εξοπλισμού

Στο τμήμα αυτό, παρατίθενται σε μορφή πίνακα (Πίνακας Π.1) η διαστασιολόγηση και η κοστολόγηση του εξοπλισμού για τον αρχικό σχεδιασμό. Το κόστος του εξοπλισμού περιλαμβάνει μόνον το κόστος αγοράς, υπολογισμένο με τις κατάλληλες παραμέτρους και συντελεστές που εμπεριέχονται στη βάση δεδομένων του SuperPro Designer™.

Πίνακας Π.1: Διαστασιολόγηση και κοστολόγηση του βασικού εξοπλισμού (αρχικός σχεδιασμός)

Ποσότητα/ Εφεδρείες/ Σε σειρά	Όνομα	Περιγραφή / Χαρακτηριστική Διάσταση	Κόστος Μονάδας (€)	Κόστος(€)
1 / 0 / 0	PFR-102	Αντιδραστήρας Πλήρους Ανάμιξης Όγκος Αντιδραστήρα = 16,52 m ³	2.000.000	2.000.000
1 / 0 / 0	C-401	Αποστακτική Στήλη Όγκος Στήλης = 27,77 m ³	1.689.000	1.689.000
1 / 0 / 0	SB-101	Δοχείο Στερεών Όγκος Δοχείου = 22,06 m ³	1.394.000	1.394.000
1 / 0 / 0	PFR-101	Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής Όγκος Αντιδραστήρα = 0,16 m ³	1.000.000	1.000.000
1 / 0 / 0	C-301	Αποστακτική Στήλη Όγκος Στήλης = 18,14 m ³	938.000	938.000
1 / 0 / 0	SP-201	Κοχλιωτή Πρέσα Δυναμικότητα = 42,70 MT/h	865.000	865.000
1 / 0 / 0	HX-101	Εναλλάκτης Θερμότητας Επιφάνεια Εναλλαγής = 1890 m ²	725.000	725.000
1 / 0 / 0	C-501	Αποστακτική Στήλη Όγκος Στήλης = 20,99 m ³	543.000	543.000
1 / 0 / 0	V-201	Δοχείο Ανάμιξης Όγκος Δοχείου = 173,36 m ³	507.000	507.000
1 / 0 / 0	V-401	Δοχείο Ανάμιξης Όγκος Δοχείου = 160,19 m ³	487.000	487.000
1 / 0 / 0	V-501	Δοχείο Διαχωρισμού Όγκος Δοχείου = 41,49 m ³	448.000	448.000
1 / 0 / 0	GR-101	Θραυστήρας Δυναμικότητα = 15,00 MT/h	398.000	398.000
1 / 0 / 0	BF-201	Ταινοφιλτρόπρεσα Πλάτος Ταινίας = 4,45 m	368.000	368.000
1 / 0 / 0	BF-202	Ταινοφιλτρόπρεσα Πλάτος Ταινίας = 4,45 m	368.000	368.000
1 / 0 / 0	C-302	Αποστακτική Στήλη Όγκος Στήλης = 0,86 m ³	339.000	339.000
1 / 0 / 0	BC-101	Μεταφορικός Ιμάντας Μήκος Ιμάντα = 100,00 m	273.000	273.000
1 / 0 / 0	C-402	Αποστακτική Στήλη	180.000	180.000

1 / 0 / 0	HX-504	Όγκος Στήλης = 3,65 m ³ Εναλλάκτης Θερμότητας	137.000	137.000
1 / 0 / 0	C-502	Επιφάνεια Εναλλαγής = 117,95 m ² Αποστακτική Στήλη	132.000	132.000
1 / 0 / 0	HX-102	Όγκος Στήλης = 1,81 m ³ Εναλλάκτης Θερμότητας	108.000	108.000
1 / 0 / 0	PM-102	Επιφάνεια Εναλλαγής = 79,12 m ² Φυγοκεντρική Αντλία	92.000	92.000
1 / 0 / 0	HX-501	Ισχύς Αντλίας = 40,65 kW Εναλλάκτης Θερμότητας	82.000	82.000
1 / 0 / 0	HX-301	Επιφάνεια Εναλλαγής = 50,30 m ² Εναλλάκτης Θερμότητας	64.000	64.000
1 / 0 / 0	HX-402	Επιφάνεια Εναλλαγής = 33,20 m ² Εναλλάκτης Θερμότητας	53.000	53.000
1 / 0 / 0	HX-103	Επιφάνεια Εναλλαγής = 24,20 m ² Συμπυκνωτής	35.000	35.000
1 / 0 / 0	HX-302	Επιφάνεια Συμπύκνωσης = 4,32 m ² Εναλλάκτης Θερμότητας	32.000	32.000
1 / 0 / 0	PM-401	Επιφάνεια Εναλλαγής = 10,15 m ² Φυγοκεντρική Αντλία	30.000	30.000
1 / 0 / 0	PM-304	Ισχύς Αντλίας = 2,86 kW Φυγοκεντρική Αντλία	22.000	22.000
1 / 0 / 0	V-101	Ισχύς Αντλίας = 1,37 kW Δοχείο Εκτόνωσης	21.000	21.000
1 / 0 / 0	HX-502	Όγκος Δοχείου = 7,43 m ³ Εναλλάκτης Θερμότητας	18.000	18.000
1 / 0 / 0	HX-401	Επιφάνεια Εναλλαγής = 4,09 m ² Εναλλάκτης Θερμότητας	16.000	16.000
1 / 0 / 0	PM-504	Επιφάνεια Εναλλαγής = 3,42 m ² Φυγοκεντρική Αντλία	14.000	14.000
1 / 0 / 0	PM-501	Ισχύς Αντλίας = 0,53 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-201	Ισχύς Αντλίας = 0,23 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-503	Ισχύς Αντλίας = 0,06 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-302	Ισχύς Αντλίας = 0,03 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-403	Ισχύς Αντλίας = 0,08 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-502	Ισχύς Αντλίας = 0,06 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-303	Ισχύς Αντλίας = 0,01 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-301	Ισχύς Αντλίας = 0,09 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-402	Ισχύς Αντλίας = 0,08 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000
1 / 0 / 0	PM-101	Ισχύς Αντλίας = 0,04 kW Φυγοκεντρική Αντλία	10.000	10.000

1 / 0 / 0	HX-503	Εναλλάκτης Θερμότητας Επιφάνεια Εναλλαγής = 0,49 m ² Λοιπός Εξοπλισμός	8.000	8.000
				3.370.000
			ΣΥΝΟΛΟ 16.852.000	

A.2. Ανάλυση Χρηματοροών

Ακολούθως παρατίθεται η ανάλυση χρηματοροών σε μορφή πίνακα για το υπό εξέταση εγχείρημα. Θεωρείται πως το 60% των άμεσων πάγιων εξόδων προέρχεται από ίδια κεφάλαια, ενώ το 40% (περί τα 36,4 ΜΜ€) προέρχεται από δανεισμό. Το επιτόκιο που επιλέγεται είναι 8,5%, μια τιμή σχετικά υψηλή, λόγω του αυξημένου ρίσκου της επένδυσης, ενώ ο χρόνος αποπληρωμής του δανείου θεωρείται 10 έτη.

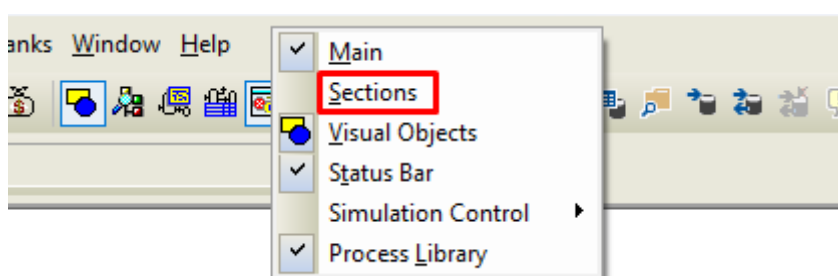
Πίνακας Π2: Ανάλυση Χρηματοροών (ποσά σε χιλιάδες €)

Έτος	Πάγια Επένδυση	Δανειοληπτική Χρηματοδότηση	Έσοδα Πωλήσεων	Λειτουργικά Έξοδα	Μικτά Κέρδη	Τοκοχρεολύσια	Απόσβεση	Φορολογητέο Εισόδημα	Φόροι	Καθαρά Έσοδα	Χρηματοροές
1	- 27.301	10.920	0	0	0	0	0	0	0	0	- 16.381
2	- 36.402	14.561	0	0	0	0	0	0	0	0	- 21.841
3	- 32.301	10.920	16.862	37.413	- 20.551	6.544	8.645	0	0	- 18.450	- 39.831
4	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
5	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
6	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
7	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
8	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
9	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
10	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
11	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
12	0	0	101.172	74.179	26.992	6.544	8.645	20.448	5.112	23.981	23.981
13	0	0	101.172	65.534	35.638	0	0	35.638	8.909	26.728	26.728
14	0	0	101.172	65.534	35.638	0	0	35.638	8.909	26.728	26.728
15	9.550	0	101.172	65.534	35.638	0	0	35.638	8.909	26.728	36.279

A.3 Χωρισμός του διαγράμματος ροής σε τμήματα (flowsheet sections)

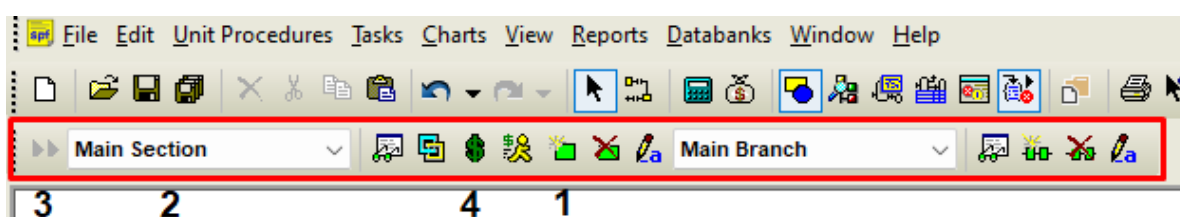
Για καλύτερο έλεγχο της κοστολόγησης των πάγιων και λειτουργικών εξόδων της μονάδας, αλλά και ευκολότερη κατανόηση του διαγράμματος από τον αναγνώστη, δύναται η επιλογή στον χρήστη να χωρίσει το διάγραμμα ροής σε τμήματα (flowsheet sections). Ακολούθως παρατίθενται οι οδηγίες για το πώς κάτι τέτοιο μπορεί να πραγματοποιηθεί στο SuperPro Designer™ (v12).

Αρχικά, με δεξί κλικ σε κενή περιοχή της γραμμής εργασιών εμφανίζονται οι επιλογές που απεικονίζονται στο Σχ. Π.3.1



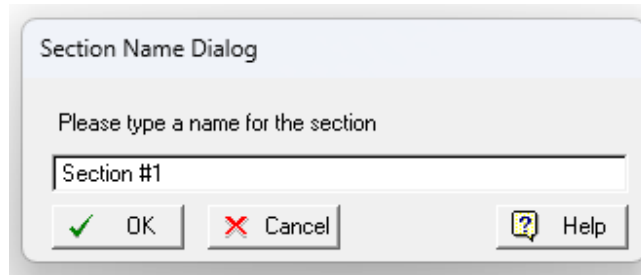
Σχ. Π.3.1: Επιλογές γραμμής εργαλείων

Παρατηρείται πως εκ προεπιλογής η γραμμή εργαλείων για τον χωρισμό σε τμήματα δεν είναι ενεργοποιημένη. Επιλέγοντας το επισημασμένο πεδίο του σχήματος Π.3.1, εμφανίζεται μια νέα γραμμή εργαλείων στην οθόνη, που απεικονίζεται στο Σχ. Π.3.2.



Σχ. Π.3.2: Γραμμή εργαλείων τμημάτων διαγράμματος ροής (επισημασμένη με κόκκινο)

Για τη δημιουργία ενός νέου τμήματος του διαγράμματος ροής, επιλέγεται το εικονίδιο με την ένδειξη **1**, οπότε εμφανίζεται το παράθυρο που απεικονίζεται στο Σχ. Π.3.3. Μέσω του παραθύρου αυτού, επιλέγεται το όνομα του νέου τμήματος, έστω «Section #1».



Σχ. Π.3.3: Ονοματοδοσία νέου τμήματος

Το νέο τμήμα εμφανίζεται πλέον στο μενού με την ένδειξη **2** στο Σχ. Π.2.3. Με τα υπόλοιπα εικονίδια δίνεται πληθώρα επιλογών στον χρήστη, όπως να προβληθούν και να αλλάξουν οι ιδιότητες του τμήματος, να αλλάξουν οι παράμετροι υπολογισμού του πάγιου κόστους για το τμήμα αυτό, να αλλάξουν οι παράμετροι των εργατικών για το τμήμα αυτό κ.ά. Για να εισαχθεί μια νέα διεργασία/συσκευή στο τμήμα αυτό επιλέγεται με αριστερό κλικ και έπειτα με επιλογή της ένδειξης **3** του Σχ. Π.2.3. Ενδεικτικά παρατίθεται στο Σχ. Π.3.4 το μενού στο οποίο ο χρήστης επεμβαίνει στο πάγιο κόστος του τμήματος, επιλέγοντας την ένδειξη **4**.

Section: 'Section #1' (Capital Investment)

DFC Cost Alloc Misc

Direct Fixed Capital (DFC) thous. \$

DFC Estimation Options

Set by User

Estimated Based on Total Equipment Purchase Cost (PC)

PC = Listed Equipment Purchase Cost + Unlisted Equipment Purchase Cost

Unlisted Equipment Purchase Cost x PC

PC Factor Options

Using a Composite PC Factor: DFC = x PC

Using a Distributed Set of PC-Factors

Direct Fixed Capital (DFC) = Direct Cost (DC) + Indirect Cost (IC) + Other Cost (OC)

Direct Cost (DC)	Use Site Data	Indirect Cost (IC)	Use Site Data
Piping (A) <input type="text" value="0,35"/> x PC	<input type="checkbox"/>	Engineering (H) <input type="text" value="0,25"/> x DC	<input type="checkbox"/>
Instrumentation (B) <input type="text" value="0,40"/> x PC	<input type="checkbox"/>	Construction (I) <input type="text" value="0,35"/> x DC	<input type="checkbox"/>
Insulation (C) <input type="text" value="0,03"/> x PC	<input type="checkbox"/>		
Electrical Facilities (D) <input type="text" value="0,10"/> x PC	<input type="checkbox"/>		
Buildings (E) <input type="text" value="0,45"/> x PC	<input type="checkbox"/>		
Yard Improvement (F) <input type="text" value="0,15"/> x PC	<input type="checkbox"/>		
Auxiliary Facilities (G) <input type="text" value="0,40"/> x PC	<input type="checkbox"/>		

Installation = Installation of Listed Equip. + Installation of Unlisted Equip.

Unlisted Equip. Installation Cost x Unlisted Equip. PC

DC = PC + Installation + A+B+C+D+E+F+G

Other Cost (OC) Use Site Data

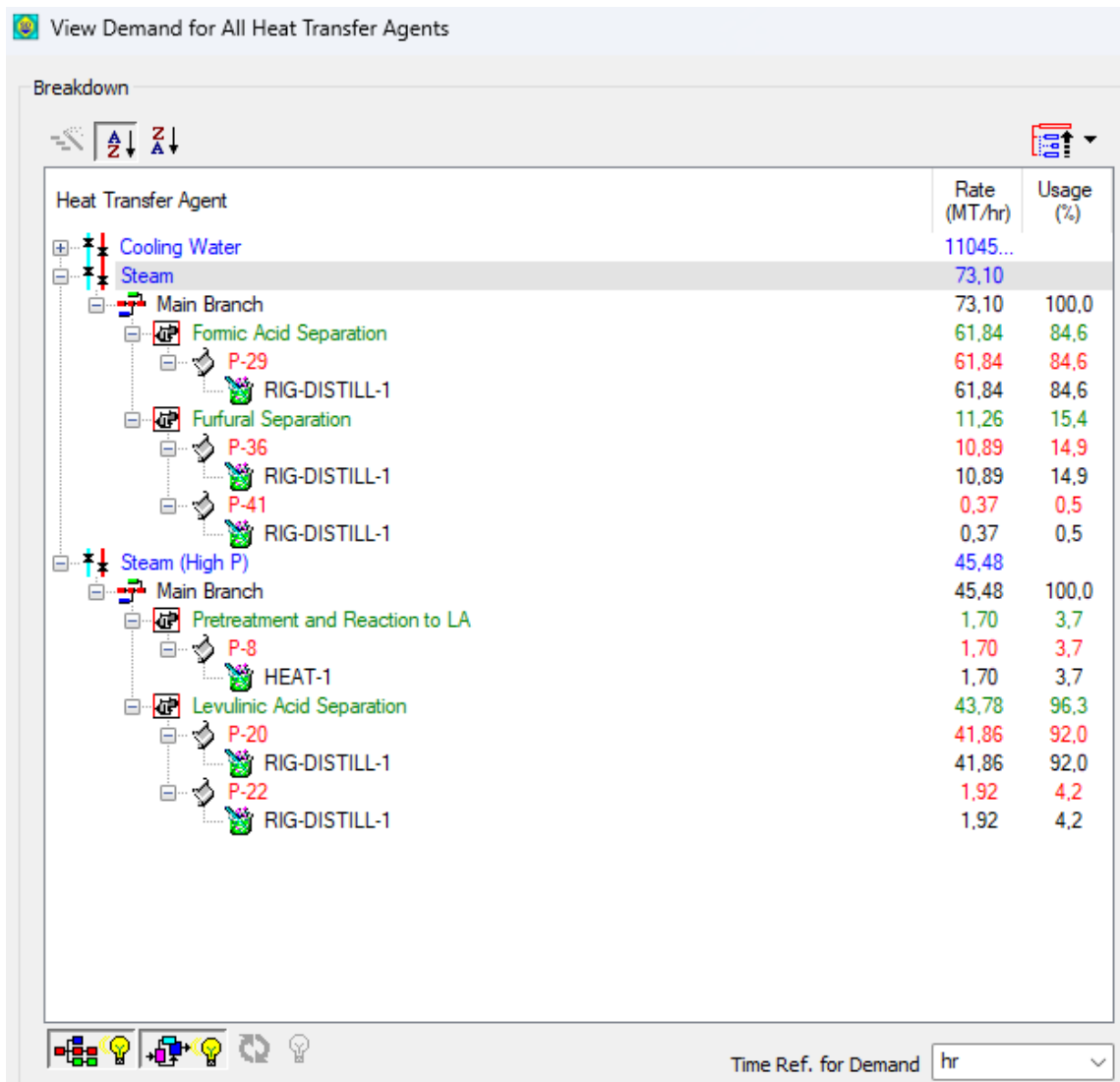
Contractor's Fee x (DC + IC)

Contingency x (DC + IC)

OK Ακυρο Βοήθεια

Σχ. Π.3.4: Παράμετροι υπολογισμού πάγιου κόστους για το τμήμα «Section #1»

Αφού το διάγραμμα ροής χωριστεί σε τμήματα αποκτάται μία καλύτερη, εποπτική εικόνα των απαιτήσεων σε εργατικά, πρώτες ύλες, βοηθητικές παροχές κ.ά. Ενδεικτικά, παρακάτω (Σχ. Π.3.4) ακολουθεί η ανάλυση ανά τμήμα και συσκευή σε βοηθητικές παροχές (ατμό). Το παράθυρο αυτό μπορεί να εμφανιστεί επιλέγοντας από τη γραμμή εργαλείων: **View → Resource Demand Breakdown → Heat Transfer Agents...**



Σχ. Π.3.4: Ανάλυση αναγκών σε ατμό ανά τμήμα και ανά διεργασία/συσκευή

A.4. Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου

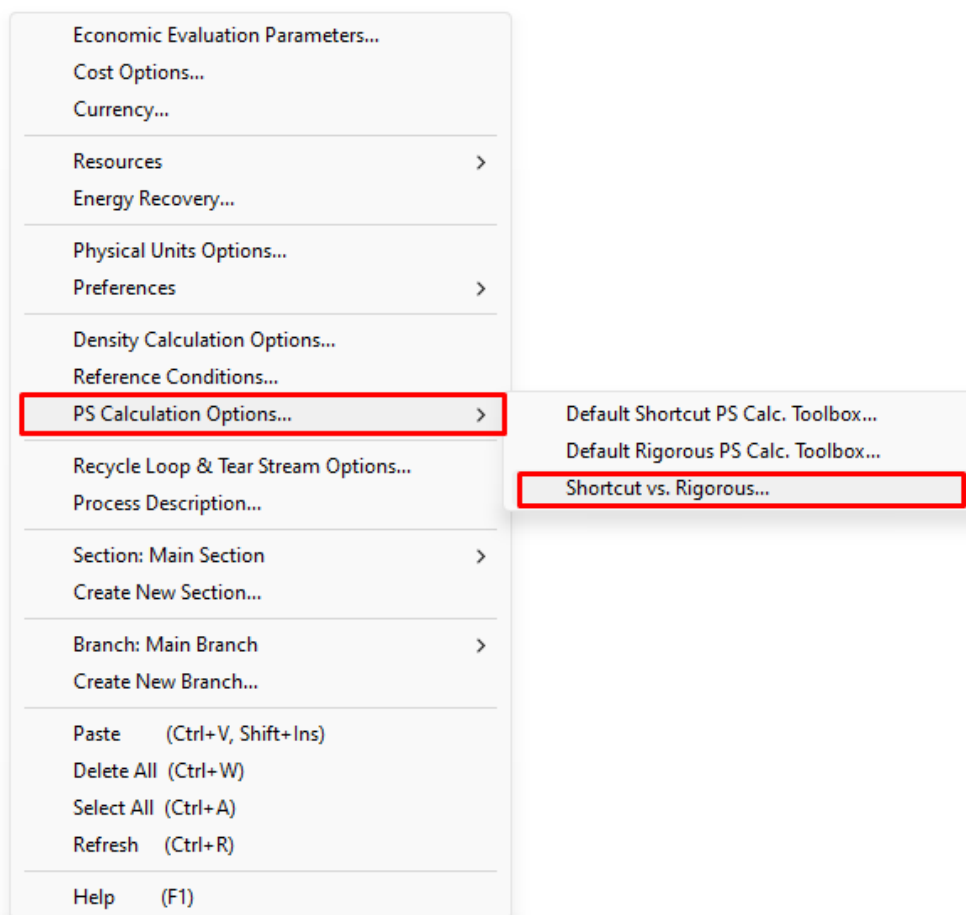
Μέσω του SuperPro Designer™ δίνεται η ευχέρεια στον χρήστη να επιλέξει και να τροποποιήσει ο ίδιος το θερμοδυναμικό μοντέλο, βάσει του οποίου πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί στις διάφορες διεργασίες. Υπάρχουν δύο εργαλεία υπολογισμού της φυσικής κατάστασης των διαφόρων ουσιών, το σύντομο - shortcut («shortcut physical state calculation toolbox») και το ενδελεχές - rigorous («rigorous physical state calculation toolbox»).

Το shortcut εργαλείο εκτελεί τους διάφορους υπολογισμούς βάσει μιας ιδιότητας που δηλώνεται από τον χρήστη, όπως το κανονικό σημείο ζέσης ή την τάση ατμών. Εκ

προεπιλογής, οι υπολογισμοί σε όλες τις συσκευές πραγματοποιούνται μέσω του shortcut εργαλείου, το οποίο εξάγει αποτελέσματα ικανοποιητικής ακρίβειας για χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική.

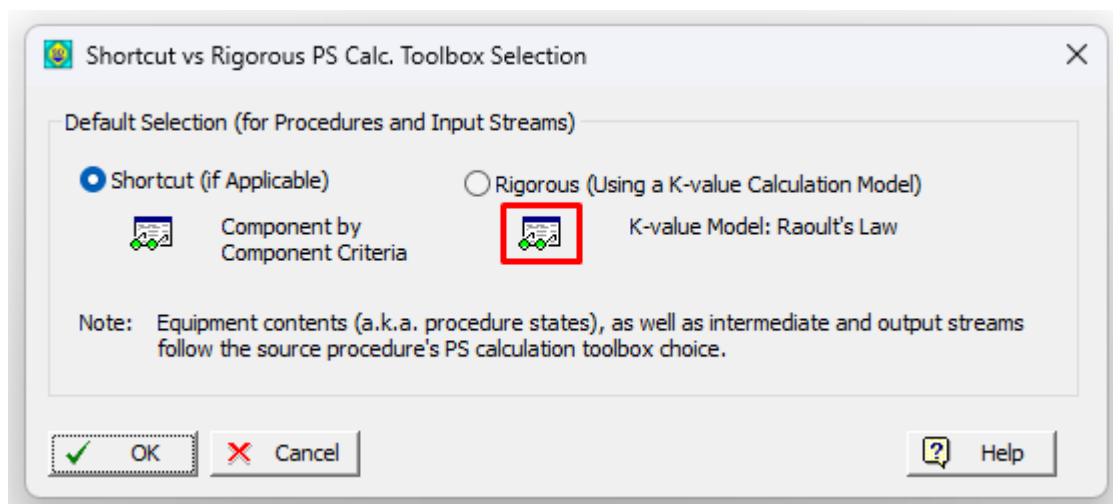
Το rigorous εργαλείο, δίνει στον χρήστη τη δυνατότητα να επιλέξει εκείνος το θερμοδυναμικό μοντέλο που κρίνει καταλληλότερο για την εκάστοτε διεργασία/συσκευή. Ο χρήστης, δύναται ακόμη να επέμβει στο θερμοδυναμικό μοντέλο, τροποποιώντας ή/και προσθέτοντας δεδομένα που έχουν προκύψει βιβλιογραφικά ή πειραματικά, μέσω των κατάλληλων συντελεστών. Σημειώνεται πως το εργαλείο αυτό αυξάνει τον υπολογιστικό χρόνο επίλυσης.

Στην εν λόγω εργασία, όπως προαναφέρθηκε, έγινε χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου NRTL. Ακολούθως, παρατίθεται ο τρόπος με τον οποίον μπορεί να επιλεγεί το μοντέλο αυτό. Κάνοντας δεξί κλικ σε μια κενή περιοχή του διαγράμματος ροής εμφανίζεται μενού επιλογών από το οποίο επιλέγεται: **PS Calculation Options... → Shortcut vs. Rigorous...**, όπως φαίνεται στο σχήμα Π.4.1:



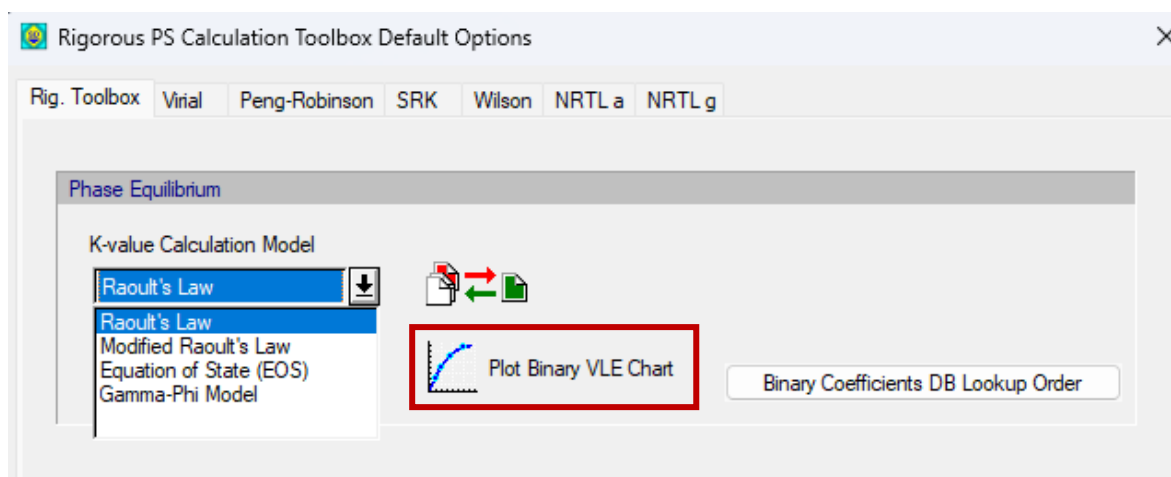
Σχ. Π.4.1: Επιλογή εργαλείου υπολογισμού φυσικής κατάστασης

Έτσι, εμφανίζεται το παράθυρο στο οποίο ο χρήστης μπορεί να αντιπαραβάλει και να συγκρίνει τα δύο εργαλεία (Σχ. Π.4.2.).



Σχ. Π.4.2: Αντιπαραβολή των δύο εργαλείων υπολογισμού φυσικής κατάστασης

Επιλέγοντας το πεδίο «Rigorous» και κάνοντας κλικ στο επισημασμένο πεδίο του παραπάνω σχήματος, ο χρήστης εισάγεται στο παράθυρο που παρατίθεται ακολούθως (Σχ. Π.4.3). Εκεί μπορεί να επιλέξει θερμοδυναμικό μοντέλο και να προσθέσει τους κατάλληλους συντελεστές, επιλέγοντας μεταξύ των συντελεστών Virial, Peng-Robinson, SRK, Wilson, και NRTL.



Σχ. Π.4.3: Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου για το rigorous εργαλείο

Παρακάτω, παρατίθενται ορισμένοι από τους συντελεστές NRTL που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και βρέθηκαν βιβλιογραφικά [62].

Rigorous PS Calculation Toolbox Default Options

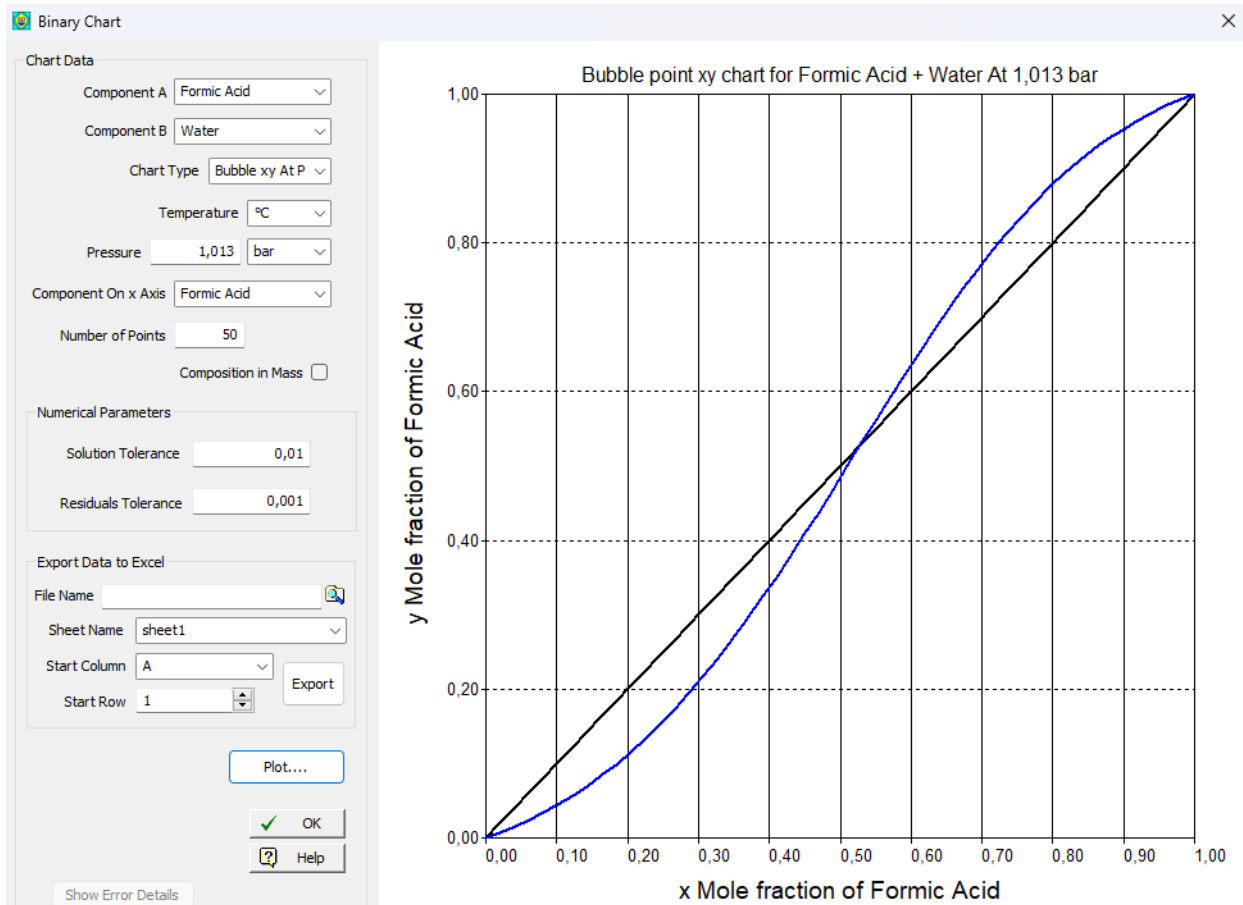
Rig. Toolbox Virial Peng-Robinson SRK Wilson NRTL a NRTL g

g (cal/mol)	Benzene	Carb. Diox	Cellulose	Formic Ac	Furfural	Hemicellul	Hexoses	Humins
1,4-DIOXANE-2,5								
Acetic-Acid								
Arabinose								
Benzene								
Carb. Dioxide								
Cellulose								
Formic Acid					46,1655			
Furfural				289,2160				
Hemicellulose								
Hexoses								
Humins								
Hydroxymethylfu								
Isobutanol								
Lactic Acid								
Levulinic Acid				-337,8280	-336,7250			
Lignin								
Methane								
N2								
NH3								
O2								
Pentoses								

OK Ακυρο Βοήθεια

Σχ. Π.4.4: Συντελεστές θερμοδυναμικού μοντέλου NRTL για τα συστατικά ενδιαφέροντος

Αφού προστεθούν οι συντελεστές, ο χρήστης δύναται να επαληθεύσει το κατά πόσο ακριβές είναι το θερμοδυναμικό μοντέλο, με γραφικό τρόπο. Επιλέγοντας το επισημασμένο πεδίο **Plot Binary VLE Chart**, ο χρήστης μπορεί να εξάγει διαγράμματα όπως αυτό που παρατίθεται στο Σχ. Π.4.5. Εν προκειμένω, επιλέγεται ως «Component A» το φορμικό οξύ και ως «Component B» το νερό, ενώ ο τύπος του διαγράμματος είναι σημείο φυσαλίδας υπό σταθερή πίεση, με απεικόνιση των κλασμάτων των συστατικών σε γραμμομόρια. Σημειώνεται πως τα δεδομένα από τα διαγράμματα αυτά, μπορούν να εξαχθούν και στο MS Excel.



Σχ. Π.4.5: Εξαγωγή δυαδικών διαγραμμάτων μέσω του θερμοδυναμικού μοντέλου

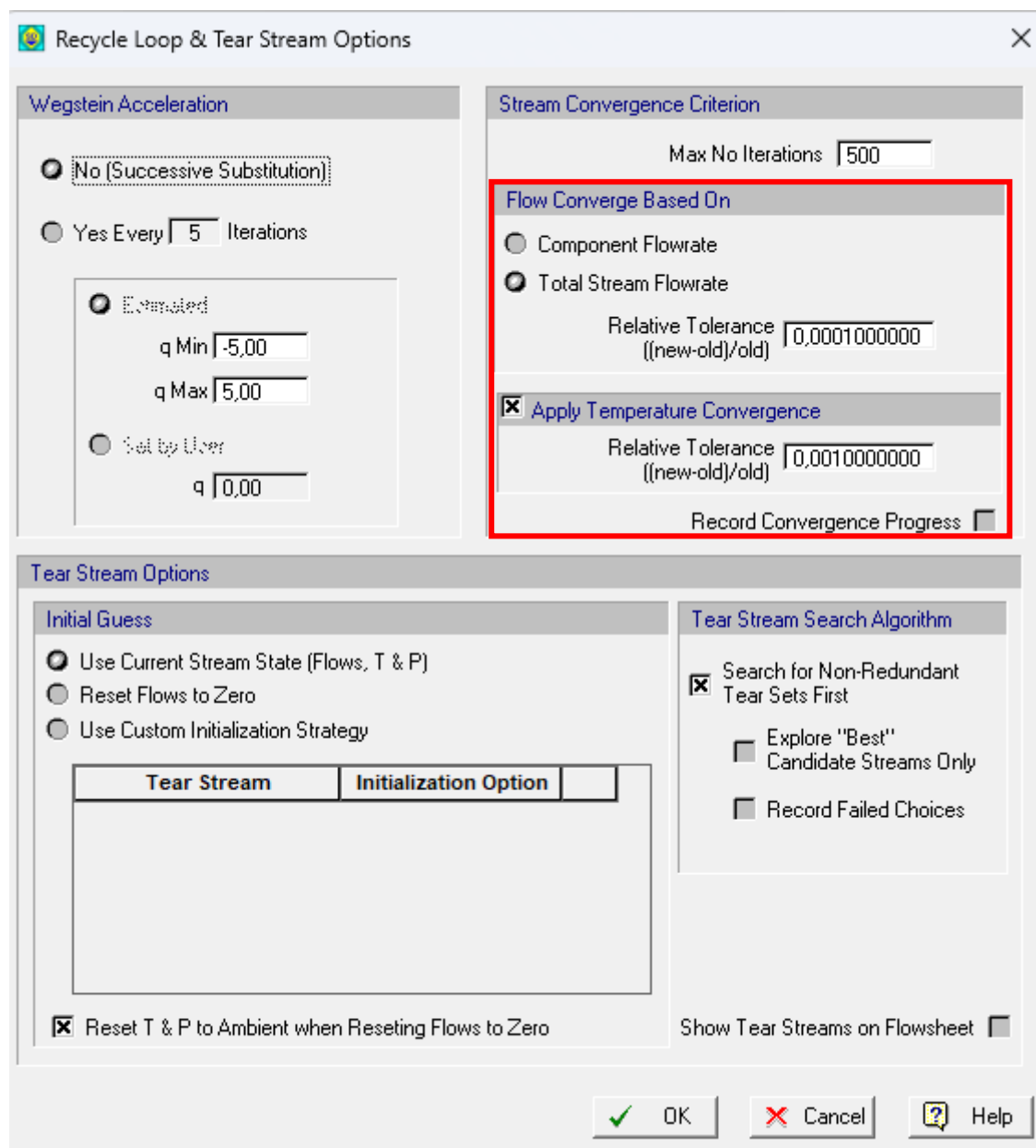
A.5 Επιλογή ορίου ανεκτικότητας

Μία σημαντική παράμετρος επίλυσης είναι το όριο ανεκτικότητας. Το όριο αυτό υπεισέρχεται στις επαναληπτικές δομές και ορίζεται ως:

$$\text{Όριο Ανεκτικότητας} = \frac{\text{Νέα Λύση} - \text{Προηγούμενη Λύση}}{\text{Προηγούμενη Λύση}} \quad (\text{Εξ. 8})$$

Για να ορίζεται το παραπάνω κλάσμα στην πρώτη επανάληψη, επιλέγεται μία αρχική τιμή με τρόπο που ορίζει σχετικός αλγόριθμος. Το όριο ανεκτικότητας αποτελεί ουσιαστικά ένα μέτρο υπολογιστικού σφάλματος που εισάγει ο χρήστης εσκεμμένα στην επίλυση. Το όριο ανεκτικότητας στην επίλυση του βασικού σχεδιασμού της παρούσας εργασίας ήταν ίσο με 10^{-3} , ενώ η προεπιλεγμένη τιμή είναι 10^{-4} . Όπως γίνεται αντιληπτό, μικρότερο όριο ανεκτικότητας συνεπάγεται μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς, αλλά ταυτόχρονα αυξάνει τον υπολογιστικό χρόνο επίλυσης.

Για να επέμβει ο χρήστης στο όριο ανεκτικότητας, επιλέγει το πεδίο **Recycle Loop & Tear Stream Options**, του σχήματος Π.4.1, οπότε αναδύεται το παράθυρο του ακόλουθου σχήματος:



Σχ. Π.5.1: Παράθυρο επιλογής ορίου ανεκτικότητας

Στην παρούσα εργασία, η σύγκλιση της ροής των διαφόρων ρευμάτων πραγματοποιήθηκε ως προς κάθε συστατικό («Component Flowrate») και όχι ως προς τη συνολική ροή, καθώς έτσι εξασφαλίζεται μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς.