



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΗΣ

ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ (Α.Σ.Ρ.Χ.Δ.Ε.)

**Σύνθεση, Σχεδιασμός και Τεχνο-Οικονομική Μελέτη
Εγκατάστασης Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος**

Διπλωματική Εργασία

του Γιώργου Μελίτου

Επιβλέπων: Μιχαήλ Χ. Γεωργιάδης, Καθηγητής

Θεσσαλονίκη,

Ιούλιος 2023

(Η σελίδα αυτή αφέθηκε σκοπίμως κενή)

Περίληψη

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση και τον σχεδιασμό μίας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής βιο-ηλεκτρικού οξέος. Το ηλεκτρικό οξύ μπορεί δυνητικά να αποτελέσει ένα πολύ σημαντικό δομικό μόριο και έχει χαρακτηριστεί από το Αμερικάνικο Υπουργείο Ενέργειας ως ένα από τα 12 πιο σημαντικά χημικά του μέλλοντος. Για τον λόγο αυτό, γίνεται σχεδιασμός και προσομοίωση τριών εναλλακτικών διαγραμμάτων ροής στο περιβάλλον προσομοίωσης του εμπορικού λογισμικού SuperPro Designer™. Οι τρεις ξεχωριστές περιπτώσεις που μελετώνται, εξετάζουν τη χρησιμοποίηση τριών διαφορετικών πρώτων υλών: της ακατέργαστης γλυκερόλης (παραπροϊόν της βιομηχανίας βιοντίζελ), της καθαρής γλυκερόλης και ενός εμπορικού σιροπιού γλυκόζης 95%. Η μοντελοποίηση των παραπάνω παραγωγικών διεργασιών στο περιβάλλον του SuperPro Designer™ και η οικονομική αξιολόγηση μονάδων ετήσιας δυναμικότητας 15,000 μετρικών τόνων, έδειξε πως και οι τρεις εναλλακτικές είναι οικονομικά θετικές με δείκτες καθαρής παρούσας αξίας ίσους με \$150,000,000, \$142,000,000 και \$27,500,000 για τις εναλλακτικές της ακατέργατης γλυκερόλης, του σιροπιού γλυκόζης και της καθαρής γλυκερόλης αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, το οικονομικά ελκυστικότερο σενάριο παρουσίασε ένα συνολικό πάγιο κόστος της τάξεως των \$115,000,000 με χρόνο αποπληρωμής 4.39 χρόνια και δείκτη ROI ίσο με 22.79%. Το κόστος παραγωγής του προϊόντος βρέθηκε ίσο με 3.57 \$/kg (δίνοντας ένα περιθώριο κέρδους της τάξεως του 28.6%), ενώ ενδεδειγμένη μελέτη της επίδρασης της δυναμικότητας, έδειξε ότι μπορεί να μειωθεί στα 2.6 \$/kg (27.2%), με αύξηση της δυναμικότητας στους 40,000 μετρικούς τόνους. Παραμετρική ανάλυση και βελτιστοποίηση έδειξε ότι μπορεί να επιτευχθεί αύξηση της καθαρής παρούσας αξίας κατά περίπου \$9,000,000 με ταυτόχρονη μείωση του κόστους παραγωγής στα 3.51 \$/kg, εφαρμόζοντας συνδυαστικά τα αποτελέσματα του βελτιστοποιημένου σχεδιασμού. Το τελικό σενάριο που προκύπτει συνδυάζοντας τις τοπικά βέλτιστες τιμές από την παραμετρική ανάλυση αλλά και τη μελέτη επίδρασης της δυναμικότητας, καταλήγει στη μείωση του κόστους παραγωγής στα 3.05 \$/kg, προσφέροντας ένα βιώσιμο πλαίσιο για την περαιτέρω μείωση της τιμής πώλησης του προϊόντος και τη διεύρυνση του σε σημαντικές αγορές.

Abstract

This thesis considers the synthesis and design of an industrial process plant for the production of bio-succinic acid. Succinic acid plays an important role in the industry as a platform molecule. It has been designated by the US Department of Energy (D.O.E.) as one of the 12 most important bio-derived chemicals of the future. In this work, three alternative flowsheets are designed and simulated in the SuperPro Designer™ software environment. These three alternative case studies involve the utilization of three different feedstocks: crude glycerol (a by-product of the biodiesel industry), pure glycerol and a commercial 95% glucose syrup. The modeling of the above production processes in the SuperPro Designer™ environment and the economic evaluation of plants with an annual capacity of 15,000 metric tons, showed that all three potential investments are economically sustainable with Net Present Values (NPV) equal to \$150,000,000, \$142,000,000 and \$27,500,000 for the crude glycerol, glucose syrup and pure glycerol alternatives, respectively. More specifically, the most economically attractive scenario requires a total capital cost of \$115,000,000 with a payback time of 4.39 years and a Return on Investment (ROI) index equal to 22.79%. The succinic acid production cost is estimated to 3.57 \$/kg (providing a profit margin of 28.6%), while a thorough study of the capacity effect to the economics of the plant showed that the production cost could drop as low as \$2.6 \$/kg (27.2%) for a plant capacity of 40,000 metric tons. Parametric analysis and optimization revealed that an increase in the NPV of approximately \$9,000,000, and a decrease in the production cost down to 3.51 \$/kg can be achieved, by combining the optimal results of the parametric analysis. The final scenario is derived by combining all the local optimal values of the parametric and capacity analysis resulting in a final unit production cost of 3.05 \$/kg, a value that could pave the framework for a further potential decrease in the unit selling price of the product.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Γεωργιάδη, για την πολύ σημαντική και ουσιαστική συμβολή του στον συντονισμό της διπλωματικής μου εργασίας. Η συνεργασία μας ήταν άψογη σε όλα τα επίπεδα, ενώ εκτιμώ ιδιαίτερα και την αφοσίωση του στο να διευκολύνει και να βοηθήσει το έργο μου. Ακόμη, θεωρώ καθοριστική τη συμβολή του στην διεκπεραίωση της εργασίας αυτής σε συνεργασία με την Intelligen INC, καθώς μέσω της συνεργασίας του με την εταιρία στα πλαίσια του ερευνητικού του έργου μου δόθηκε η ευκαιρία να συνεργαστώ και εγώ με την εταιρία και να αποκτήσω ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον κλάδο της σύνθεσης καινοτόμων διαγραμμάτων ροής, αλλά και της υπολογιστικής προσομοίωσης. Γενικότερα, η συμβολή του στη μέχρι τώρα ακαδημαϊκή μου ζωή είναι καθοριστική και την εκτιμώ ιδιαίτερα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Νικηφόρο Μισαηλίδη, σύμβουλο και μηχανικό εφαρμογών της Intelligen INC, ο οποίος με βοήθησε υπέρ το δέον στην κατανόηση, την εξοικείωση αλλά και τη λεπτομερή και ακριβή χρήση του SuperPro Designer™. Η εμπειρία του στον τομέα της μοντελοποίησης βιοδιεργασιών ήταν εξαιρετικά σημαντική στην προσπάθεια μου να αντιληφθώ και να συνθέσω τα διαγράμματα ροής της μελέτης αυτής. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Dr. Demetri Petrides, διευθύνων σύμβουλο της Intelligen INC, για το εξαιρετικό προνόμιο, που μου έδωσε, να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία στο λογισμικό της εταιρίας αλλά και ταυτόχρονα να παράγω έργο για τους ερευνητικούς σκοπούς αυτής.

Πίνακας Περιεχομένων

1. Εισαγωγή	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Ηλεκτρικό Οξύ	3
1.2.1 Δομή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες	3
1.2.2 Χρήσεις και Σημασία Στη Βιομηχανία.....	4
1.2.3 Ανάλυση Αγοράς.....	6
1.3 Διεργασίες Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος.....	9
1.3.1 Συμβατικές Τεχνολογίες	9
1.3.2 Εναλλακτικές Τεχνολογίες – Ζύμωση	10
1.3.3 Κατάκτη Διεργασίες.....	14
1.4 Ανάλυση Πρώτων Υλών	18
1.4.1 Πρώτης και Δεύτερης Γενιάς Βιομάζα	18
1.4.2 Η Περίπτωση Της Γλυκερόλης.....	19
1.4.3 Επιλογή Εναλλακτικών Πρώτων Υλών.....	21
1.5 Ο εμπορικός προσομοιωτής SuperPro Designer	22
2. Σύνθεση και Ανάλυση Διαγράμματος Ροής.....	24
2.1 Γενικά Στοιχεία	24
2.2 Διάγραμμα Ροής Καθαρής Γλυκερόλης	25
2.2.1 Προεπεξεργασία και Προετοιμασία Υποστρώματος (Περιοχή 100).....	25
2.2.2 Καλλιέργεια Μικροοργανισμών και Ζύμωση (Περιοχή 200)	29
2.2.3 Καθαρισμός Προϊόντος Ζύμωσης (Περιοχή 300)	36
2.2.4 Κρυστάλλωση Ηλεκτρικού Οξέος και Ανάκτηση Προϊόντος (Περιοχή 400)	44
2.3 Διάγραμμα Ροής Ακατέργαστης Γλυκερόλης.....	52
2.4 Διάγραμμα Ροής Σιροπιού Γλυκόζης.....	56
3. Σχεδιασμός και Οικονομική Αξιολόγηση.....	58
3.1 Γενικά.....	58
3.2 Οικονομική Αξιολόγηση Εναλλακτικής Ακατέργαστης Γλυκερόλης.....	60
3.3 Οικονομική Σύγκριση Διαγραμμάτων Ροής.....	65
4. Χρονοπρογραμματισμός Παραγωγής και Ανάλυση Δυναμικότητας.....	76
4.1 Ανάλυση Χρονοπρογραμματισμού Ευέλικτων Διαγραμμάτων Ροής.....	76
4.2 Μελέτη Επίδρασης Δυναμικότητας Μονάδας.....	83
5. Παραμετρική Βελτιστοποίηση και Ανάλυση Ευαισθησίας	87
5.1 Ανακύκλωση Νερού	87

5.2 Ανακύκλωση Μητρικού Υγρού.....	92
5.3 Σχεδιασμός Πολυβάθμιου Συμπυκνωτή.....	95
5.4 Ανάλυση Ευαισθησίας.....	97
6. Συμπεράσματα και Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα	104
6.1 Συμπεράσματα.....	104
6.2 Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα.....	105
Βιβλιογραφία	107

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Ηλεκτρικού Οξέος.	4
Πίνακας 2: Σύνοψη Βιομηχανικών Μονάδων Παραγωγής Βιο-Ηλεκτρικού Οξέος (συλλογή και επεξεργασία από πηγές [16]–[18]).	6
Πίνακας 3: Βιβλιογραφικές Τιμές Κόστους Παραγωγής.....	8
Πίνακας 4: Βιβλιογραφικά Δεδομένα Τεχνολογιών Ζύμωσης.	13
Πίνακας 5: Σύσταση Εξευγενισμένης Πρώτης Ύλης Γλυκερόλης.	25
Πίνακας 6: Σύσταση Μέσων Ζύμωσης Μετά Την Προετοιμασία.	26
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 100.	28
Πίνακας 8: Στοιχειομετρία Αντιδράσεων Συστήματος Ζύμωσης.....	32
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 200 (1).	34
Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 200 (2).	35
Πίνακας 11: Στοιχειομετρία Αντιδράσεων Διάσπασης.	37
Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 300-A (1).	40
Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 300-A (2).	41
Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 300-B.	43
Πίνακας 15: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 400-A.	48
Πίνακας 16: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 400-B (1).	50
Πίνακας 17: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 400-B (2).	51
Πίνακας 18: Σύσταση τροφοδοσίας ακατέργαστης γλυκερόλης.	52
Πίνακας 19: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 100 Για Την Περίπτωση Ακατέργαστης Γλυκερόλης.	55
Πίνακας 20: Σύσταση Τροφοδοσίας Σιροπιού Γλυκόζης 95%.	56
Πίνακας 21: Στοιχειομετρικές Αντιδράσεις Ζύμωσης Γλυκόζης	57
Πίνακας 22: Ορισμός Διαφόρων Κατασκευαστικών και Οικονομικών Παραδοχών Στην Ανάλυση	59
Πίνακας 23: Βασικές Τιμές Κόστους Οικονομικής Μελέτης.....	60
Πίνακας 24: Υπολογισμός Συνολικού Άμεσου Κόστους Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης (Total Plant Direct Cost - TPDC).	61
Πίνακας 25: Υπολογισμός Πάγιου Κόστους (Fixed Direct Cost) Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.	61
Πίνακας 26: Υπολογισμός Κόστους Πρώτων Υλών Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης. .	62

Πίνακας 27: Υπολογισμός Κόστους Βοηθητικών Παροχών Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.....	62
Πίνακας 28: Υπολογισμός Ετήσιου Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.....	63
Πίνακας 29: Ανάλυση Κερδοφορίας Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.....	65
Πίνακας 30: Υπολογισμός Συνολικού Άμεσου Κόστους (Total Plant Direct Cost - TPDC).	66
Πίνακας 31: Υπολογισμός Πάγιου Κόστους (Fixed Direct Cost).	66
Πίνακας 32: Υπολογισμός Κόστους Πρώτων Υλών.....	67
Πίνακας 33: Υπολογισμός Κόστους Βοηθητικών Παροχών Εναλλακτικής Καθαρής Γλυκερόλης.....	67
Πίνακας 34: Υπολογισμός Κόστους Βοηθητικών Παροχών Εναλλακτικής Γλυκόζης.....	68
Πίνακας 35: Υπολογισμός Ετήσιου Λειτουργικού Κόστους.....	68
Πίνακας 36: Ανάλυση Κερδοφορίας Δύο Εναλλακτικών.....	71
Πίνακας 37: Εκτίμηση Ελάχιστης Τιμής Πώλησης.....	75
Πίνακας 38: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Διαδικασίας Ανακύκλωσης.....	90
Πίνακας 39: Σύγκριση Κερδοφορίας Εναλλακτικής Ακατέργαστης Γλυκερόλης Με και Χωρίς την Διαδικασία Ανακύκλωσης.....	91

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Διαγραμματική Αναπαράσταση Προϊόντων και Παραγώγων στην Πετροχημική Βιομηχανία [2].	2
Σχήμα 2: Προτεινόμενο-Υποθετικό Μοντέλο Βιοδιυληστηρίου [2]	3
Σχήμα 3: Μοριακή Δομή Ηλεκτρικού Οξέος [7].	4
Σχήμα 4: Εφαρμογές και Παράγωγα του Ηλεκτρικού Οξέος [12].	5
Σχήμα 5: Προβλεπόμενη ποσόστωση αγοράς ηλεκτρικού οξέος (επεξεργασμένα δεδομένα από πηγή [11]).	7
Σχήμα 6: Πετροχημική Διεργασία Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος [27].	9
Σχήμα 7: Μεταβολικοί Οδοί Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος Από Το Βακτήριο <i>Actinobacillus Succinogenes</i> [16].	11
Σχήμα 8: Επίδραση του pH στον βαθμό διάστασης του ηλεκτρικού οξέος [28].	15
Σχήμα 9: Επίδραση Θερμοκρασίας Στην Διαλυτότητα Του Ηλεκτρικού Οξέος [47].	17
Σχήμα 10: Επίδραση pH Στην Διαλυτότητα Του Ηλεκτρικού Οξέος [47].	17
Σχήμα 11: Χημική Αντίδραση Μετεστεροποίησης [58].	19
Σχήμα 12: Μεταβολική Οδός <i>E. Coli</i> Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος Από Γλυκερόλη [69].	21
Σχήμα 13: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 100 Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer.	27
Σχήμα 14: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 200 Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer.	33
Σχήμα 15: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 300-A Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer.	39
Σχήμα 16: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 300-B Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer.	42
Σχήμα 17: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 400-A Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer.	47
Σχήμα 18: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 400-B Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer.	49
Σχήμα 19: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 100 Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer Για Την Περίπτωση Ακατέργαστης Γλυκερόλης.	54
Σχήμα 20: Κατανομή Πηγών Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.	64
Σχήμα 21: Κατανομή Πηγών Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Καθαρής Γλυκερόλης.	69
Σχήμα 22: Κατανομή Πηγών Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Γλυκόζης.	69
Σχήμα 23: Οικονομική Σύγκριση Εναλλακτικών Σεναρίων Επιλογής Πρώτης Ύλης.	72
Σχήμα 24: Ανάλυση Νεκρού Σημείου Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.	73
Σχήμα 25: Ανάλυση Νεκρού Σημείου Μονάδας Γλυκόζης.	73
Σχήμα 26: Ανάλυση Νεκρού Σημείου Μονάδας Καθαρής Γλυκερόλης.	74

Σχήμα 27: Διάγραμμα Αξιοποίησης Εξοπλισμού Εγκατάστασης Καθαρής Γλυκερόλης 15,000 MT/χρόνο.	77
Σχήμα 28: Επίδραση Αριθμού Αντιδραστήρων Στα Οικονομικά Της Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.	79
Σχήμα 29: Επίδραση Δυναμικότητας Στους Δείκτες ROI και IRR Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.	79
Σχήμα 30: Επίδραση Δυναμικότητας Στον Χρόνο Αποπληρωμής και Στο Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής Της Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.	80
Σχήμα 31: Επίδραση Αριθμού Αντιδραστήρων Στα Οικονομικά Της Μονάδας Καθαρής Γλυκερόλης.	81
Σχήμα 32: Επίδραση Δυναμικότητας Στον Χρόνο Αποπληρωμής και Στο Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής Της Μονάδας Καθαρής Γλυκερόλης.	81
Σχήμα 33: Διάγραμμα Αξιοποίησης Εξοπλισμού Εγκατάστασης Ακατέργαστης Γλυκερόλης 30,000 MT/χρόνο.	82
Σχήμα 34: Επίδραση Δυναμικότητας Στα Συνολικό Κόστος Εγκατάστασης.	84
Σχήμα 35: Επίδραση Δυναμικότητας Στο Κόστος Παραγωγής.	85
Σχήμα 36: Μελέτη Επίδρασης Δυναμικότητας στο Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής.	86
Σχήμα 37: Διάγραμμα Ροής Διαδικασίας Ανακύκλωσης Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer.	89
Σχήμα 38: Επίδραση Ποσοστού Ανακύκλωσης Στο Τελικό Προϊόν.	93
Σχήμα 39: Επίδραση Ποσοστού Ανακύκλωσης Στα Οικονομικά Της Μονάδας.	94
Σχήμα 40: Εξάρτηση Πάγιου και Λειτουργικού Κόστους Από Τον Αριθμό Σταδίων.	95
Σχήμα 41: Επίδραση Αριθμού Σταδίων Εξατμιστήρα Στα Οικονομικά Της Μονάδας.	96
Σχήμα 42: Διαδικασία Προσομοιώσεων και Εξαγωγής Οικονομικών Αξιολογήσεων Κατά Τον Σχεδιασμό.	97
Σχήμα 43: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Καθαρά Παρούσα Αξία (Ακατέργαστη Γλυκερόλη).	98
Σχήμα 44: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Επιστροφή Επί Της Επένδυσης (Ακατέργαστη Γλυκερόλη).	98
Σχήμα 45: Διάγραμμα Στροβίλου Για Τον Χρόνο Αποπληρωμής (Ακατέργαστη Γλυκερόλη).	99
Σχήμα 46: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Καθαρά Παρούσα Αξία (Σιρόπι Γλυκόζης).	99
Σχήμα 47: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Επιστροφή Επί Της Επένδυσης (Σιρόπι Γλυκόζης).	100
Σχήμα 48: Διάγραμμα Στροβίλου Για Τον Χρόνο Αποπληρωμής (Σιρόπι Γλυκόζης).	100
Σχήμα 49: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Καθαρά Παρούσα Αξία (Καθαρή Γλυκερόλη).	101

Σχήμα 50: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Επιστροφή Επί Της Επένδυσης Αξία (Καθαρή Γλυκερόλη)..... 101

Σχήμα 51: Διάγραμμα Στροβίλου Για Τον Χρόνο Αποπληρωμής Αξία (Καθαρή Γλυκερόλη).. 102

1.1 Γενικά

Η ανάπτυξη και δημιουργία εκατοντάδων υλικών και σύγχρονων προϊόντων, που βασίζονται στην αλυσίδα αξίας του πετρελαίου, αποτελεί ένα εξαιρετικά σημαντικό κομμάτι της τεχνολογικής αλλά και οικονομικής ανάπτυξης του δυτικού κόσμου τα τελευταία τουλάχιστον 100 χρόνια. Η ραγδαία ανάπτυξη και εντατικοποίηση της εξόρυξης αλλά και της επεξεργασίας-διύλισης του πετρελαίου, προσφέρει εδώ και χρόνια στον άνθρωπο καύσιμα (βενζίνη, ντίζελ, κηροζίνη κ.α.) αλλά και πετροχημικά προϊόντα με ένα μεγάλο κομμάτι αυτών τα πλαστικά (πολύ-αιθυλένιο, πολύ-προπυλένιο, πολύ-βινυλοχλωρίδιο κ.α.). Η πλειοψηφία των υλικών που συναντώνται την σύγχρονη κοινωνία προέρχονται από την πετροχημική βιομηχανία (άλλα σε μεγαλύτερο και άλλα σε μικρότερο βαθμό).

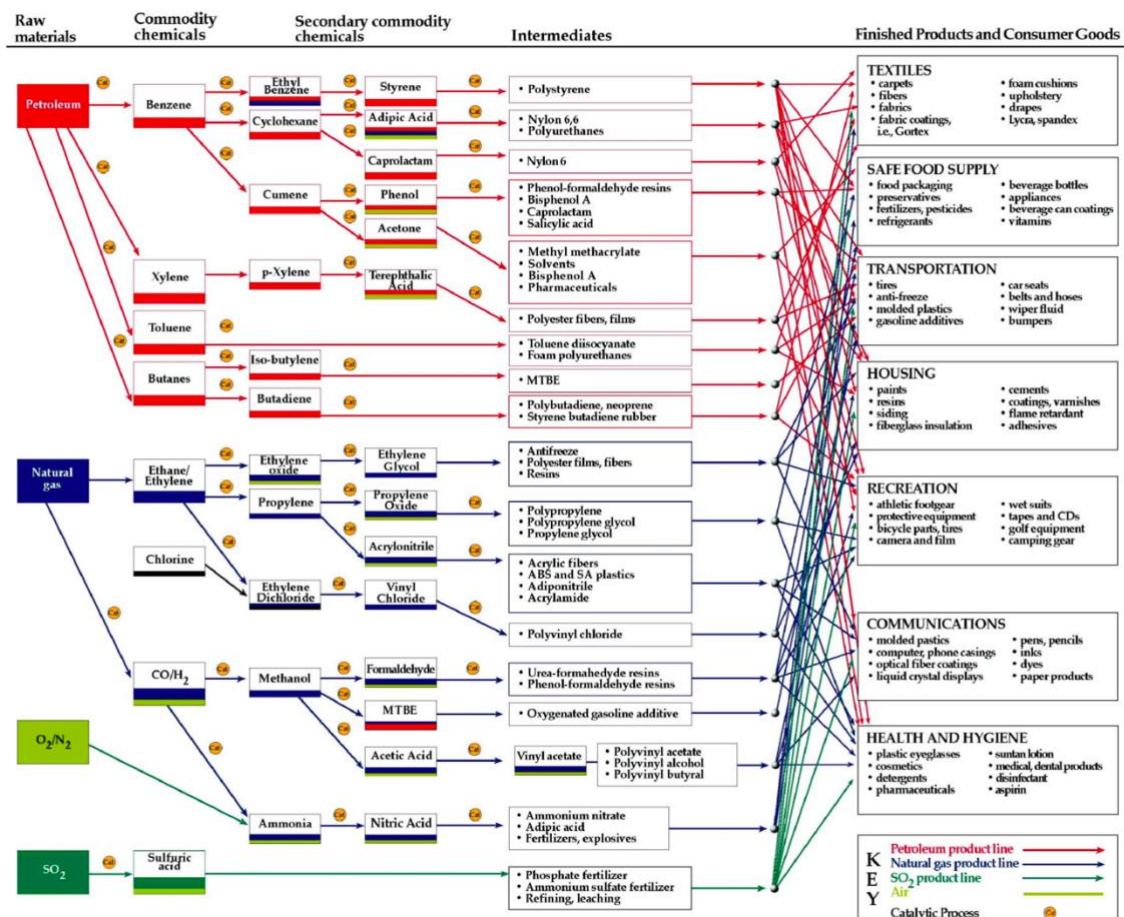
Εκτός των άμεσα εμπορικών προϊόντων, η πετροχημική βιομηχανία παρέχει μια πληθώρα ενδιάμεσων μορίων – δομικών μονάδων για την παραγωγή άλλων πολύ σημαντικών προϊόντων, όπως για παράδειγμα χρώματα, βαφές, επικαλύψεις, αφρούς, συνθετικές ίνες, ρητίνες κ.α. Επιπλέον, πολλά πρόσθετα αλλά και διαλύτες που χρησιμοποιούνται από την χημική βιομηχανία έχουν πετροχημική προέλευση. Μία σχηματική αναπαράσταση της πληθώρας των προϊόντων, που προέρχονται από το αργό πετρέλαιο παρατίθεται στο Σχήμα 1 [1].

Βέβαια, είναι πλέον ευρέως αποδεκτό από την επιστημονική κοινότητα πως το περιβαλλοντικό αποτύπωμα και οι αρνητικές επιπτώσεις της συνολικής βιομηχανικής αλυσίδας του πετρελαίου (από την εξόρυξη, τη διύλιση, μέχρι και την περαιτέρω επεξεργασία) είναι πολύ σημαντικές και η εύρεση μιας εναλλακτικής λύσης για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών (και γενικότερα των αναγκών της σύγχρονης κοινωνίας) είναι πλέον απαραίτητη [2]. Για τον λόγο αυτό έχει διεξαχθεί πολύ σημαντική έρευνα στο κομμάτι της ανάπτυξης και βιομηχανοποίησης τεχνολογιών, που σχετίζονται με την αξιοποίηση (υπολειμματικής κατά βάση) βιομάζας για την παραγωγή των ίδιων προϊόντων και υλικών με αυτά της πετροχημικής βιομηχανίας, μέσω μιας εναλλακτικής και περιβαλλοντικά πιο ουδέτερης οδού [3].

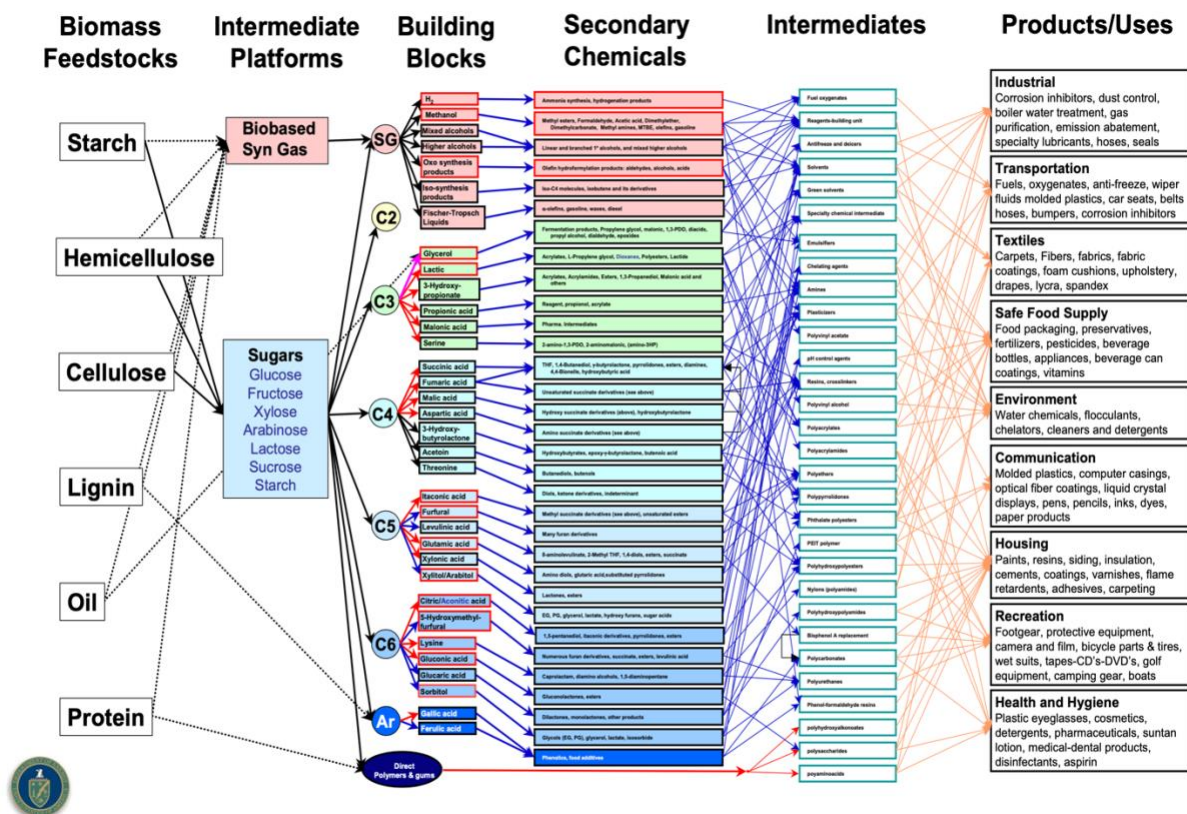
Στο πλαίσιο αυτό έχουν προταθεί και σχεδιαστεί διάφορες προσεγγίσεις ενός εναλλακτικού διυλιστηρίου, με την βιομάζα να αντικαθιστά το αργό πετρέλαιο (βιοδιυλιστήρια). Μια τέτοια ιδέα είχε αρχικά προταθεί λεπτομερώς από το Αμερικάνικο Υπουργείο Ενέργειας το 2004

προτείνοντας μια λίστα από εναλλακτικά βιοκαύσιμα αλλά και βιοχημικά δομικά μόρια [1]. Μια ένωση, η οποία στην συγκεκριμένη μελέτη συμπεριλήφθηκε στα 12 πιο σημαντικά δομικά βιομόρια του μέλλοντος, είναι το ηλεκτρικό οξύ, το οποίο στην συνέχεια απέκτησε τεράστιο ερευνητικό αλλά και βιομηχανικό ενδιαφέρον, ενώ σε μεταγενέστερη μελέτη του ίδιου φορέα έχει χαρακτηριστεί ως ένα από τα 5 πιο σημαντικά χημικά του μέλλοντος [4], [5]. Η προτεινόμενη σχηματική αναπαράσταση της ιδέας του βιοδιυλιστηρίου έτσι, όπως διατυπώθηκε από το Αμερικάνικο Υπουργείο Ενέργειας το 2004, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.

Η συγκεκριμένη εργασία έχει ως στόχο τον λεπτομερή σχεδιασμό και τη σύγκριση εναλλακτικών διαγραμμάτων ροής για την παραγωγή βιο-ηλεκτρικού οξέος με χρήση πρώτων υλών που προέρχονται από την βιομάζα και απότερο στόχο την αξιολόγηση της οικονομικής βιωσιμότητας ενός τέτοιου εγχειρήματος. Μελετάται η χρήση διαφορετικών πρώτων υλών (και η επίδραση αυτών στο διάγραμμα ροής) αλλά και η επίδραση κάποιων λειτουργικών παραμέτρων στην βιωσιμότητα της μονάδας.



Σχήμα 1: Διαγραμματική Αναπαράσταση Προϊόντων και Παραγώγων στην Πετροχημική Βιομηχανία [1].

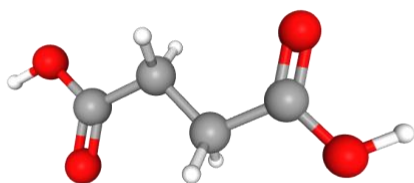


Σχήμα 2: Προτεινόμενο-Υποθετικό Μοντέλο Βιοδιυλιστηρίου [1]

1.2 Ηλεκτρικό Οξύ

1.2.1 Δομή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Το ηλεκτρικό ή σουκινικό οξύ ($C_4H_6O_4$) είναι ένα δικαρβοξυλικό οξύ με 4 άτομα άνθρακα, που εμφανίζεται ως κρυσταλλικό στερεό σε κανονικές συνθήκες ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) [5]. Η μοριακή δομή του ηλεκτρικού οξέος φαίνεται στο Σχήμα 3. Το ευρύ φάσμα εφαρμογών του και οι δυνατότητές του ως ενδιάμεσο χημικό δομικό μόριο οφείλονται στο διπλό δραστικό κέντρο $-COOH$ στη μοριακή του δομή. Το κέντρο αυτό αποτελεί το σημείο, όπου λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις προσθήκης και πολυμερισμού. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόκειται για ένα διπρωτικό οξύ, δηλαδή έχει την δυνατότητα διπλής διάστασης του, με σταθερές διάστασης pK_{a1} και pK_{a2} ίσες με 4.207 και 5.635 αντίστοιχα. Κάποιες βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1:



Σχήμα 3: Μοριακή Δομή Ηλεκτρικού Οξέος [6].

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Ηλεκτρικού Οξέος.

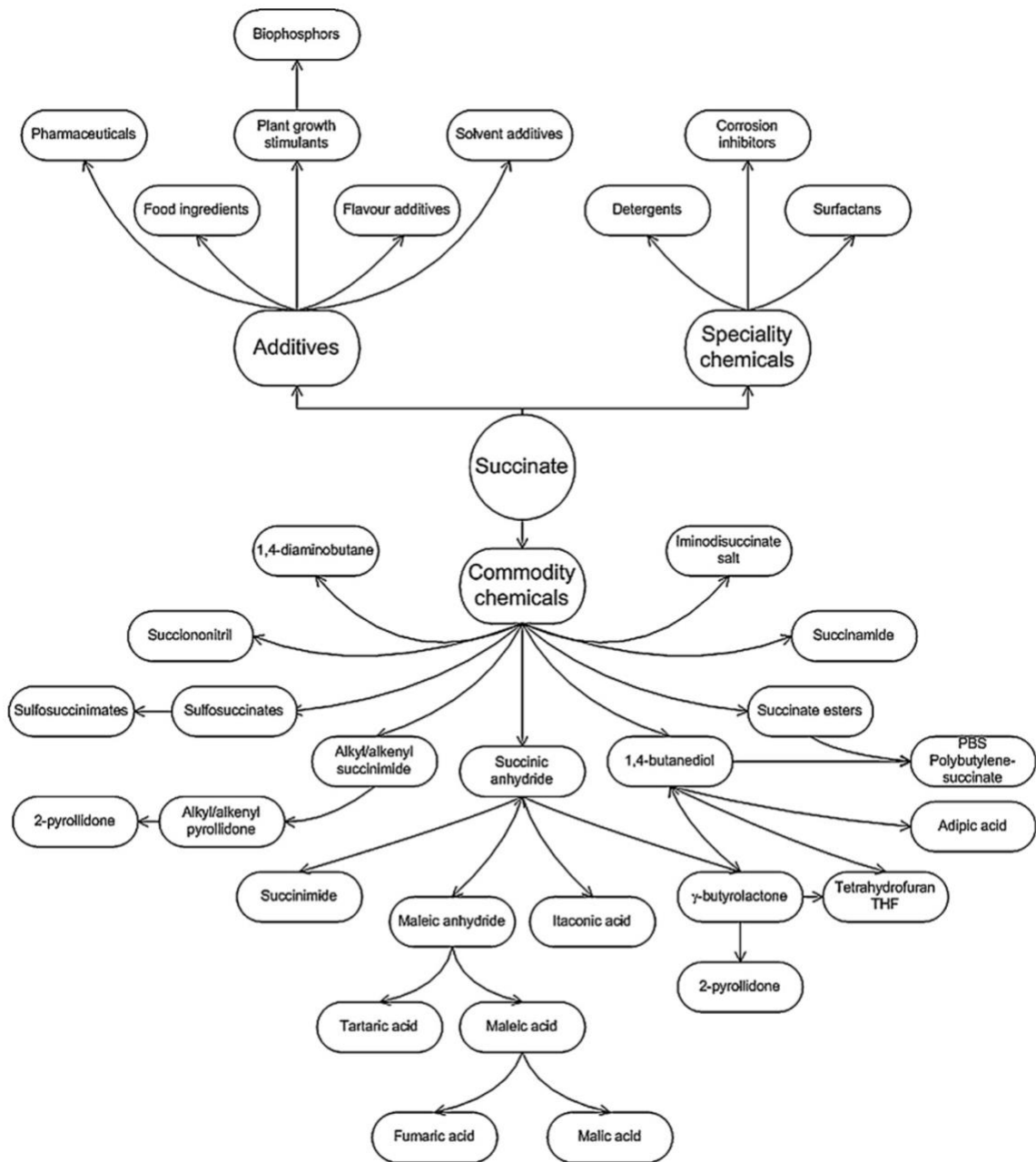
Ιδιότητα	Τιμή	Πηγή
Μοριακό Βάρος (g / mole)	118.09	[6]
Σημείο Πήξης (°C)	188	[7]
Σημείο Βρασμού (°C)	235	[7]
Flash Point (°C)	160	[7]
Πυκνότητα (kg / m ³)	1572 (STP)	[6]
pH (0.1M υδατικό διάλυμα)	2.7	[6]
pKa ₁	4.207	[6]
pKa ₂	5.635	[6]

1.2.2 Χρήσεις και Σημασία Στη Βιομηχανία

Το ηλεκτρικό οξύ αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο και ευέλικτο δομικό μόριο, καθώς μπορεί να αποτελέσει ενδιάμεση πρώτη ύλη για την παραγωγή μιας πληθώρας προϊόντων. Μέχρι και πριν μία περίπου δεκαετία το ηλεκτρικό οξύ (το οποίο προερχόταν από πετροχημικές διεργασίες κυρίως), χρησιμοποιούταν σε περιορισμένο αριθμό βιομηχανικών διεργασιών, παρόλα αυτά τα τελευταία χρόνια η αύξηση στην παραγωγή βιο-ηλεκτρικού οξέος έχει βοηθήσει και στην υιοθέτηση του ηλεκτρικού οξέος από τεχνολογίες παραγωγής βιο-πλαστικών, προσθέτων, βαφών αλλά και πολλών άλλων προϊόντων [8].

Πιο συγκεκριμένα, οι κλασικές εφαρμογές του στην βιομηχανία περιλαμβάνουν χρήσεις ως πρόσθετο στον τομέα της φαρμακευτικής βιομηχανίας, της βιομηχανίας των καλλυντικών, αλλά και ειδικών χημικών (specialty - fine chemicals) [9]. Σε μια μελλοντική βιομηχανία, όπου το βιομόριο αυτό παραγόταν σε μεγάλες ποσότητες με πρώτη ύλη την βιομάζα, οι εφαρμογές και τα παράγωγά του θα μπορούσαν να είναι αυτά που παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 4 και περιλαμβάνουν συμβατικά χημικά (αδιπτικό οξύ, 1-4 βουτανοδιόλη κ.α.), υψηλής

προστιθέμενης αξίας βιοπολυμερή (πολυουρεθάνες, PBS), ρητίνες, πράσινους διαλύτες και πολλά ακόμη [10].



Σχήμα 4: Εφαρμογές και Παράγωγα του Ηλεκτρικού Οξέος [11].

Το κύριο θετικό στοιχείο, που έχει το ηλεκτρικό οξύ ως δομικό μόριο (platform molecule), είναι ότι μπορεί να θεωρηθεί ανανεώσιμο, όταν παράγεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (βιοηλεκτρικό οξύ) αλλά και βιοαποικοδομήσιμο, καθιστώντας τα βιοπολυμερή και βιοπλαστικά που προέρχονται από αυτό βιοδιασπώμενα.

1.2.3 Ανάλυση Αγοράς

Η αγορά του ηλεκτρικού οξέος παρουσιάζει ιδιαίτερη αστάθεια και διακυμάνσεις ανά τα χρόνια για πολλού λόγους. Κυριότερος αυτών είναι η μερικώς μη πετυχημένη προσπάθεια βιομηχανιών να κλιμακώσουν και να εντατικοποιήσουν διεργασίες παραγωγής βιο-ηλεκτρικού οξέος από ανανεώσιμες πρώτες ύλες [12]. Ιδιαίτερα από τις αρχές της προηγούμενης δεκαετίας έχει γίνει ένας σημαντικός αριθμός διαφορετικών βιομηχανικών προσπαθειών, για την βιομηχανική παραγωγή βιο-ηλεκτρικού οξέος τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Αμερική και τον Καναδά [13], [14].

Αυτή η προσπάθεια φαίνεται αρκετά λογική από την στιγμή που το επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας τόσο των τεχνολογιών ζύμωσης όσο και των τεχνολογιών διαχωρισμού του ηλεκτρικού οξέος είναι αρκετά υψηλό (στα επίπεδα του 7 με 8) [15]. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι κυριότερες βιομηχανίες και πιο συγκεκριμένα τα εργοστάσια παραγωγής βιο-ηλεκτρικού οξέος, που άνοιξαν την περασμένη δεκαετία:

Πίνακας 2: Σύνοψη Βιομηχανικών Μονάδων Παραγωγής Βιο-Ηλεκτρικού Οξέος (συλλογή και επεξεργασία από πηγές [15]–[17]).

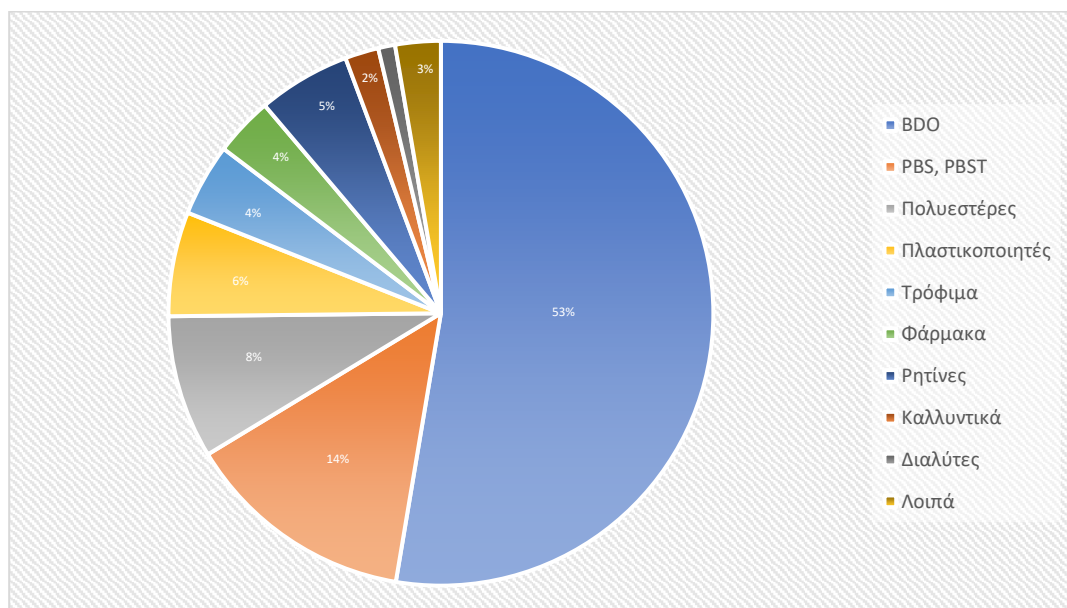
<i>Βιομηχανία</i>	<i>Τοποθεσία</i>	<i>Δυναμικότητα (MT/χρόνο)</i>	<i>Πρώτη Ύλη</i>
BioAmber	Πομάκλ, Γαλλία	3,000	Γλυκόζη από Σιτάρι
BioAmber, Mitsui	Οντάριο, Καναδάς	30,000-50,000	Γλυκόζη από Καλαμπόκι
Myriant	Λουϊζιάνα, Η.Π.Α.	14,000	Γλυκόζη από Καλαμπόκι
Succinity	Μοντμέλο, Ισπανία	10,000	Γλυκερόλη από Βιοντίζελ
Reverida	Κασσάνο, Ιταλία	10,000	Γλυκόζη/Σάκχαρα από Σόργο

Παρόλο τη σημαντική προσπάθεια κλιμάκωσης της παραγωγής ηλεκτρικού οξέος από τα παραπάνω εγχειρήματα η αφομοίωση του προϊόντος από την αγορά δεν ήταν αρμονική. Ειδικότερα, η ποιότητα του προϊόντος από τις παραπάνω διεργασίες παρουσίαζε σημαντικές μεταβολές από παρτίδα σε παρτίδα (όχι σε όλες τις βιομηχανίες), ενώ η τιμή πώλησης και τα κόστη παραγωγής είχαν σημαντικές διακυμάνσεις με συνέπεια το κλείσιμο κάποιων

βιομηχανιών (η BioAmber δήλωσε χρεοκοπία και έκλεισε), καθώς δεν μπορούσαν να συναγωνιστούν το πετροχημικά παραγόμενο ηλεκτρικό οξύ [12].

Ο λόγος που προέκυψαν τα παραπάνω προβλήματα θα αναλυθεί μέχρι έναν βαθμό στο επόμενο κεφάλαιο. Είναι όμως πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι κάποια εγχειρήματα σημείωσαν σημαντική επιτυχία και κερδοφορία, λειτουργούν μέχρι και σήμερα και υπάρχουν πλάνα επέκτασης. Ως συνέπεια αυτού, το ηλεκτρικό οξύ δεν παράγεται πια μόνο από την πετροχημική βιομηχανία και υπάρχει ένα σημαντικό ποσοστό ηλεκτρικού οξέος που παράγεται από ζύμωση σακχάρων (βιοχημικά παραγόμενο ηλεκτρικό οξύ ή βιοηλεκτρικό οξύ) [15].

Συγκεκριμένα, το 2007 η παγκόσμια παραγωγή (πετροχημικού) ηλεκτρικού οξέος ήταν 16,000 μετρικοί τόνοι ετησίως [18]. Με την ανάπτυξη των εναλλακτικών τεχνολογιών ζύμωσης και την επένδυση σε αυτές (βλέπε Πίνακα 2), η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικού οξέος αυξήθηκε στους 50,000-60,000 μετρικούς τόνους ετησίως [15]. Το 2021 η αγορά ηλεκτρικού οξέος αξιολογήθηκε στα 222.9 εκατομμύρια δολάρια, με κάποιες απαισιόδοξες προβλέψεις να προβλέπουν αύξηση της αγοράς ετησίως στα επίπεδα του 10% μέχρι το 2030 [19]. Άλλες αισιόδοξες προβλέψεις, αναφέρουν πως η παγκόσμια αγορά ηλεκτρικού οξέος έχει την δυνατότητα να φτάσει ακόμα και τα 539 εκατομμύρια δολάρια με ετήσια παραγωγή κοντά στους 600,000 μετρικούς τόνους, σε περίπτωση που καταστεί δυνατή η παραγωγή του με κόστος κοντά στο 1-2 \$/kg [15]. Το Σχήμα 5 παρουσιάζει τους τομείς και τα προϊόντα στα οποία μπορεί να εισχωρήσει το ηλεκτρικό οξύ αλλά και το ποσοστό της αγοράς του ηλεκτρικού οξέος που καταλαμβάνεται από κάθε έναν τομέα [10]:



Σχήμα 5: Προβλεπόμενη ποσόστωση αγοράς ηλεκτρικού οξέος (επεξεργασμένα δεδομένα από πηγή [10]).

Η παραπάνω τιμή κόστους παραγωγής είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί τη δεδομένη χρονική στιγμή, καθώς οι υπάρχουσες τεχνολογίες ζύμωσης και διαχωρισμών δεν παρέχουν τις απαραίτητες αποδόσεις και παραγωγικότητες για το προϊόν, ενώ και το κόστος των πρώτων υλών είναι αρκετά σημαντικό. Αν και οι ίδιες οι εταιρίες δεν παρέχουν τιμές κόστους παραγωγής για τα προϊόντα τους, μια συστηματική έρευνα στις τιμές πώλησης του προϊόντος αλλά και σε ερευνητικού χαρακτήρα τεχνο-οικονομικές αναλύσεις μπορεί να αποβεί αρκετά πληροφοριακή για την κατάσταση που βρίσκονται οι μέχρι τώρα τεχνολογίες.

Αναφορικά με την τιμή πώλησης του ηλεκτρικού οξέος, αυτή μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται. Ειδικότερα, σε εφαρμογές παραγωγής βιοπλαστικών ή κάποιων συγκεκριμένων χημικών και φαρμάκων η καθαρότητα του προϊόντος (το οποίο παρέχεται υπό την μορφή κρυσταλλικού στερεού) πρέπει να φτάνει τα επίπεδα του 99.5% (επί ξηρής βάσης) [20]. Το υψηλής καθαρότητας ηλεκτρικό οξύ την προηγούμενη δεκαετία είχε τιμή πώλησης στα 6-9 \$/kg σύμφωνα με μελέτη του Αμερικάνικου Υπουργείου Ενέργειας. Παρόλα αυτά η αγορά αυτή δεν είναι πάρα πολύ μεγάλη και η υιοθέτηση του ηλεκτρικού οξέος ως πρώτη ύλη από άλλες τεχνολογίες προϋποθέτει μια τιμή πώλησης στα 3-5 \$/kg [9].

Μια εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση σε ερευνητικές δημοσιεύσεις αναφορικά με την παραγωγή ηλεκτρικού οξέος έδειξε πως τα κόστη παραγωγής παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος από τα 2.5 μέχρι και 6 \$/kg. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται κυρίως στην επιλογή διαφορετικών πρώτων υλών και τις διάφορες παραδοχές που γίνονται σε κάθε σχεδιασμό (ειδικότερα στο κομμάτι των κατόντη διεργασιών που πολλές φορές δεν εξασφαλίζεται υψηλή καθαρότητα προϊόντος). Μια σύνοψη βιβλιογραφικών ελάχιστων τιμών πώλησης από τεχνο-οικονομικές μελέτες παρουσιάζεται στον Πίνακα 3:

Πίνακας 3: Βιβλιογραφικές Τιμές Κόστους Παραγωγής

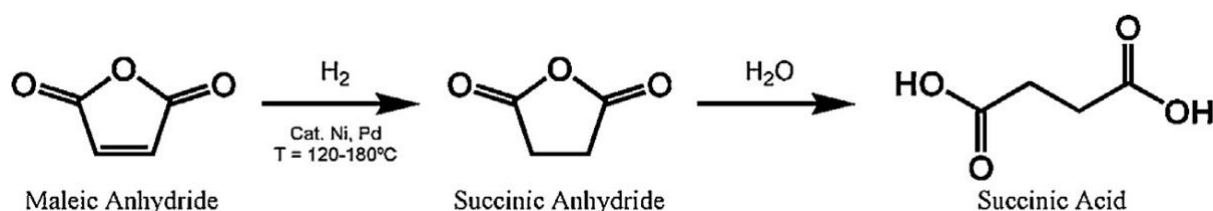
<i>Δυναμικότητα (MT/χρόνο)</i>	<i>Ελάχιστη Τιμή Πώλησης</i>	<i>Βιβλιογραφική Αναφορά</i>
45,000	1.50 \$/kg	[16]
54,900	1.85 \$/kg	[21]
30,000	2.26 \$/kg	[22]
4,000	2.95 \$/kg	[23]
430	3.64 \$/kg	[24]
11,500	5.40 \$/kg	[25]

1.3 Διεργασίες Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως το ηλεκτρικό οξύ μπορεί να παραχθεί είτε μέσω της πετροχημικής οδού (συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής), είτε μέσω της βιοχημικής οδού (εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής – ζύμωση). Παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη εργασία εστιάζει στην βιοχημική παραγωγή ηλεκτρικού οξέος είναι σημαντικό να διατυπωθεί μια πλήρης γενική εικόνα αναφορικά με όλες τις υπάρχουσες και βιομηχανικά εφαρμόσιμες τεχνολογίες.

1.3.1 Συμβατικές Τεχνολογίες

Οι συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικού οξέος περιλαμβάνουν συνήθως την καταλυτική υδρογόνωση δικαρβοξυλικών ακόρεστων ενώσεων σε θερμοκρασίες μέχρι και 200°C και πιέσεις από 0.5 μέχρι και 4 MPa. Η πιο κοινή πρώτη ύλη για παραγωγή ηλεκτρικού οξέος είναι ο μηλεϊνικός ανυδρίτης (maleic anhydride), ο οποίος με μία διεργασία δύο σταδίων υδρογόνωσης στην υγρή φάση (με ενδιάμεσο προϊόν τον ανυδρίτη του ηλεκτρικού οξέος) μετατρέπεται σε ηλεκτρικό οξύ, το οποίο εν συνεχεία διαχωρίζεται μέσω κρυστάλλωσης, φιλτραρίσματος και ξήρανσης [13], [26]. Η παραπάνω διεργασία παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 6:



Σχήμα 6: Πετροχημική Διεργασία Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος [26].

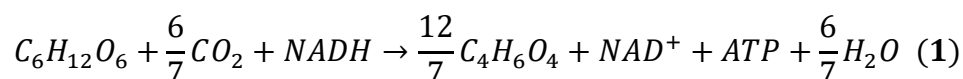
Εκτός της παραπάνω πετροχημικής οδού, υπάρχει και μια άλλη σειρά από διεργασίες που μπορούν να παράξουν ηλεκτρικό οξύ μέσω της χημικής καρβονυλίωσης ξεκινώντας από μόρια αιθυλενίου, αιθυλενογλυκόλης, ακετυλενίου και άλλα πετροχημικά προϊόντα με ακόρεστο διπλό δεσμό [26].

Οι παραπάνω διεργασίες απαιτούν υψηλά ποσά ενέργειας (υψηλές θερμοκρασίες-πιέσεις-καταλυτικές αντιδράσεις), ενώ επίσης είναι άμεσα εξαρτώμενες οικονομικά από το αργό πετρέλαιο και την τιμή του. Στα θετικά των διεργασιών αυτών είναι η πάνω από 95% απόδοση (επί της θεωρητικά αναμενόμενης), το υψηλής καθαρότητας προϊόν και ο μικρός αριθμός διεργασιών και συσκευών που απαιτούνται κατά το κομμάτι των διαχωρισμών (κατάντη επεξεργασία).

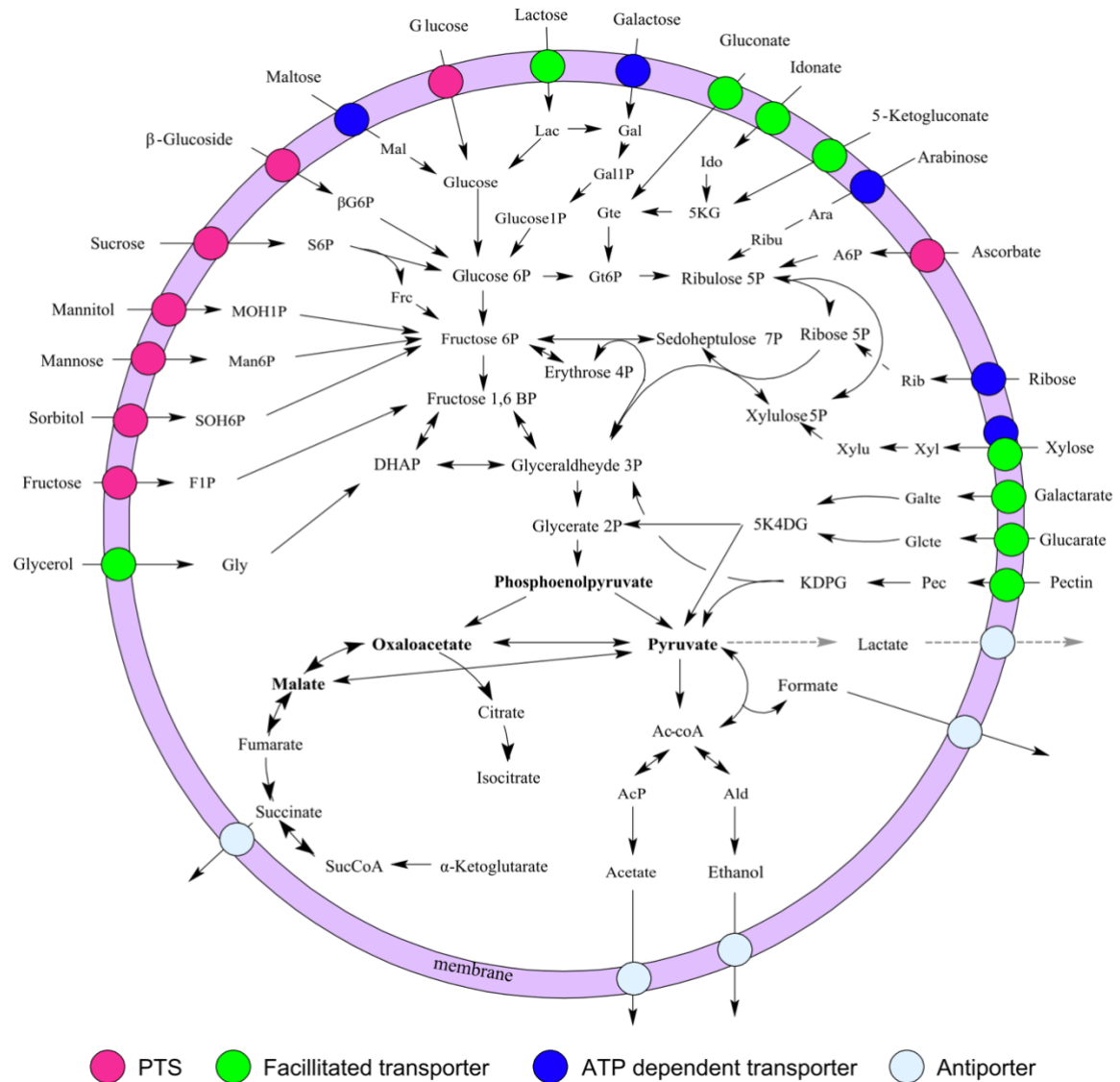
1.3.2 Εναλλακτικές Τεχνολογίες – Ζύμωση

Οι εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικού οξέος βασίζονται στην βιοχημική μετατροπή υποστρωμάτων, τα οποία περιέχουν σάκχαρα (κατά βάση γλυκόζη, ή και άλλα) στο επιθυμητό προϊόν μέσω μικροβιακών ζυμώσεων. Οι μικροοργανισμοί συνήθως είναι βακτήρια ή ζύμες, τα οποία είτε παράγουν φυσικά ηλεκτρικό οξύ από τον μεταβολικό τους κύκλο είτε έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα μέσω εργαλείων γενετικής μηχανικής, για να μπορούν να παράγουν το προϊόν [27]. Οι τεχνολογίες ζύμωσης χαρακτηρίζονται από χαμηλά λειτουργικά κόστη, μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου αλλά και αξιοποίηση διοξειδίου του άνθρακα (αναερόβιες ζυμώσεις) [13]. Εκτός αυτού, οι ζυμώσεις είναι πιο «ήπιες διεργασίες» από τις αντίστοιχες πετροχημικές (ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης), ενώ συνήθως διεξάγονται σε διαλείπουσα λειτουργία, δηλαδή το προϊόν λαμβάνεται σε παρτίδες, σε αντίθεση με τις πετροχημικές διεργασίες, που συνήθως λαμβάνουν χώρα σε συνεχή λειτουργία.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες μικροοργανισμών που παράγουν ηλεκτρικό οξύ: «φυσικοί παραγωγοί» και μεταβολικά τροποποιημένα στελέχη. Οι «φυσικοί παραγωγοί» είναι κυρίως τα επονομαζόμενα «βακτήρια της μεγάλης κοιλίας» (rumen bacteria) όπως τα *Actinobacillus succinogenes*, *Basfia succiniciproducens* και *Mannheimia succiniciproducens* [15]. Αυτά τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν διάφορες πηγές άνθρακα (γλυκόζη, μαλτόζη, σακχαρόζη, ξυλόζη κ.α.), για να παράγουν ηλεκτρικό οξύ ως μέρος του κύκλου Krebs ή ως μέρος του αναγωγικού τους κύκλου TCA από το ενδιάμεσο οξαλοξικό. Η ζύμωση συνήθως διεξάγεται υπό αναερόβιες συνθήκες και παρέχεται CO₂ στον αντιδραστήρα ζύμωσης για αύξηση της παραγωγικότητας. Εάν η γλυκόζη θεωρηθεί ως η πηγή άνθρακα, το ηλεκτρικό οξύ παράγεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (1):



Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται οι μεταβολικοί οδοί παραγωγής ηλεκτρικού οξέος (succinic acid), με όλους τους πιθανούς μεταφορείς υποστρώματος-σακχάρων για ζύμωση, για τον πιο ενεργά μελετημένο «φυσικό παραγωγό» *Actinobacillus succinogenes*.



Σχήμα 7: Μεταβολικοί Οδοί Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος Από Το Βακτήριο *Actinobacillus Succinogenes* [15].

Η δεύτερη κατηγορία μικροοργανισμών, που παράγουν ηλεκτρικό οξύ, είναι τα γεννητικά τροποποιημένα στελέχη. Τυπικά στελέχη βακτηρίων και ζυμομυκήτων που χρησιμοποιούνται για βιομηχανικές βιοτεχνολογικές διεργασίες και δεν μπορούν φυσικά να παράξουν ηλεκτρικό οξύ, έχουν τροποποιηθεί γενετικά και χρησιμοποιούνται για ζυμώσεις ηλεκτρικού οξέος. Αυτό γίνεται κυρίως γιατί τα συγκεκριμένα στελέχη είναι ευρέως διαδεδομένα και μελετημένα τόσο σε ερευνητικό επίπεδο αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο σε παρόμοιες διεργασίες ζύμωσης [11], [28], [29]. Πιο συγκεκριμένα, μεταλλαγμένα στελέχη *E. coli*, *S. Cerevisiae* και *Y. lipolytica* μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτελεσματική μετατροπή πολλαπλών υποστρωμάτων (πηγών άνθρακα) σε ηλεκτρικό οξύ, όπως τεκμηριώνεται από διάφορα διπλώματα ευρεσιτεχνίας (πατέντες) [30]–[33]. Αυτά είναι και τα στελέχη που χρησιμοποιούνται ήδη σε πιλοτική και βιομηχανική παραγωγή ηλεκτρικού οξέος [14].

Η διεργασία της ζύμωσης εμπεριέχει μία σειρά από σημαντικούς τεχνικούς δείκτες ενδιαφέροντος, όπως η τελική συγκέντρωση του προϊόντος στο τέλος της κάθε παρτίδας, ο χρόνος της ζύμωσης, η παραγωγικότητα της διεργασίας στον χώρο και τον χρόνο, η απόδοση της πρώτης ύλης σε προϊόν (στις ζυμώσεις συνήθως χρησιμοποιείται ο όρος της κατά βάρος απόδοσης) και η εκλεκτικότητα των μικροοργανισμών στο επιθυμητό προϊόν.

Η τελική συγκέντρωση του προϊόντος αλλά και η εκλεκτικότητα των μικροοργανισμών (δηλαδή η πιθανή παραγωγή παραπροϊόντων κατά την ζύμωση) επηρεάζουν σε πάρα πολύ σημαντικό βαθμό το κόστος (πάγιο αλλά και λειτουργικό) των επόμενων διεργασιών διαχωρισμού και απομόνωσης του ηλεκτρικού οξέος από το προϊόν ζύμωσης. Εκτός αυτού, για λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω (υψηλές απαιτήσεις καθαρότητας προϊόντος για επόμενες εφαρμογές σε αντιδράσεις πολυμερισμών κ.α.), η ύπαρξη παραπροϊόντων επηρεάζει και την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Ως γενικός κανόνας προτιμάται η αύξηση της συγκέντρωσης σε ηλεκτρικό οξύ με ταυτόχρονη μείωση των παραπροϊόντων.

Οι «φυσικοί παραγωγοί» τείνουν να παρέχουν λιγότερο καθαρό ηλεκτρικό οξύ, καθώς παράγουν πολλά άλλα οξέα, όπως μυρμηκικό, οξικό και γαλακτικό σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Η παρουσία τέτοιων παραπροϊόντων στο τελικό προϊόν ζύμωσης αυξάνει το κόστος καθαρισμού κατόπιν, ενώ μπορεί επίσης να εμφανιστούν φαινόμενα αναστολής στο σύστημα ζύμωσης (inhibition phenomena).

Η απόδοση του υποστρώματος σε προϊόν επηρεάζει άμεσα τα κόστη της μονάδας και την τιμή παραγωγής του προϊόντος (όπως θα φανεί στο κομμάτι της οικονομικής ανάλυσης το κόστος των πρώτων υλών καταλαμβάνει περίπου το 40% του κόστους παραγωγής ηλεκτρικού οξέος). Ανάλογα με την τεχνολογία και την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για μετατροπή υπάρχουν διαφορετικές θεωρητικές αποδόσεις, οι οποίες αποτελούν και τον στόχο επίτευξης. Μαζί με την παραγωγικότητα του αντιδραστήρα, η απόδοση ορίζει και το μέγεθος των ζυμωτήρων, που απαιτούνται για την κάλυψη μίας συγκεκριμένης δυναμικότητας.

Εκτός την δυνατότητας στοχευμένης παραγωγής ηλεκτρικού οξέος σε υψηλή εκλεκτικότητα, ένα ακόμα πλεονέκτημα, που προσφέρουν οι τεχνολογίες γενετικής τροποποίησης, είναι η δυνατότητα δημιουργίας στελεχών τα οποία είναι ανθεκτικά σε όξινη συνθήκες ($\text{pH} < 7$). Αυτό είναι πολύ σημαντικό για τον εξής λόγο: κατά την δυναμική λειτουργία της διεργασίας ζύμωσης και την παραγωγή του ηλεκτρικού οξέος το pH της υγρής φάσης μειώνεται σταδιακά καθώς το παραγόμενο οξύ δίσταται. Αυτό δημιουργεί την ανάγκη ελέγχου του pH , με την προσθήκη διαφόρων αλκαλικών ρυθμιστών pH (buffers), καθώς σε διαφορετική περίπτωση οι όξινη συνθήκες θα προκαλούσαν φαινόμενα αναστολής και απενεργοποίησης (θανάτωσης) των μικροοργανισμών. Το κόστος αυτών των ρυθμιστών pH είναι ιδιαίτερα υψηλό και

επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα οικονομικά των ανάντη αλλά και των κατάντη διεργασιών (θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο) [34].

Μία αναλυτική ανασκόπηση της βιβλιογραφίας μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με τη δυνατότητα επίτευξης των επιθυμητών τιμών των παραπάνω τεχνικών δεικτών για διαφορετικές τεχνολογίες ζύμωσης (διαφορετικά υποστρώματα, μικροοργανισμοί, συνθήκες). Μία σειρά από επιλεγμένες τεχνολογίες από διεθνώς αναγνωρισμένες δημοσιεύσεις και πατέντες (κυρίως από τις εταιρίες που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 2), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4:

Πίνακας 4: Βιβλιογραφικά Δεδομένα Τεχνολογιών Ζύμωσης.

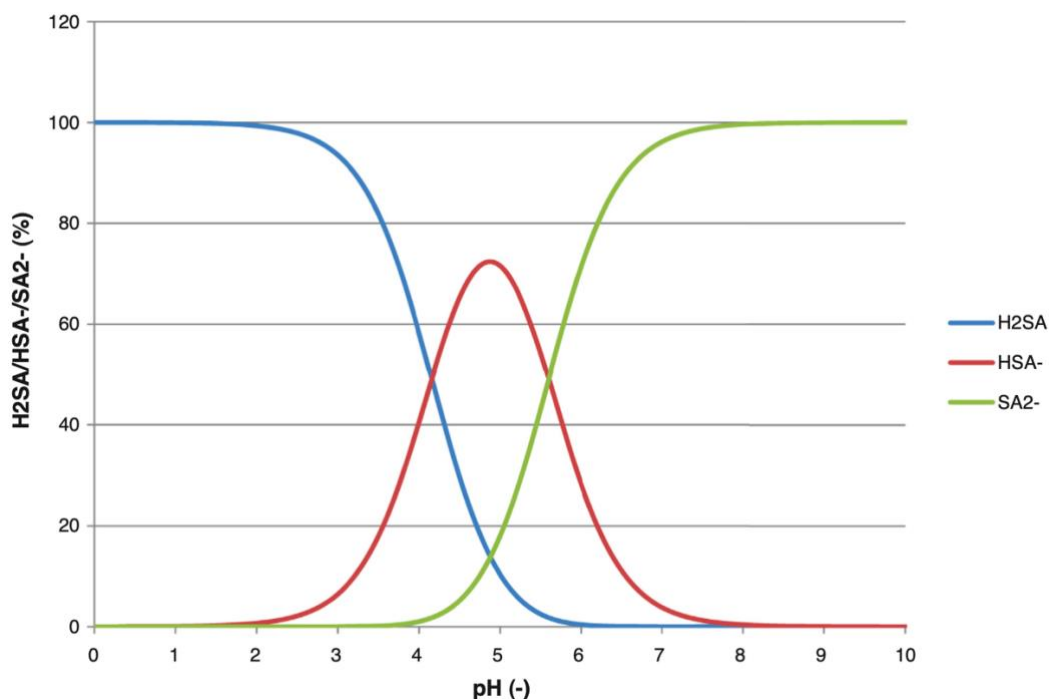
<i>Πρώτη Ύλη</i>	<i>Μικροοργανισμός</i>	<i>Απόδοση</i> $(\frac{\text{g προϊόντος}}{\text{g πρώτης ύλης}})$	<i>Συγκέντρωση</i> <i>HO</i> ($\frac{\text{g}}{\text{L}}$)	<i>Αναφορά</i>
Γλυκόζη	<i>E.coli</i>	0.83	89.4	[28]
Γλυκόζη	<i>E.coli</i>	1.0	71.5	[14]
Γλυκόζη	<i>A. succinogenes</i>	0.52	145	[14]
Γλυκόζη	<i>A. succinogenes</i>	0.83	105.8	[29]
Γλυκόζη	<i>AFB111 (pTrc99A-pyc)</i>	1.0	99.2	[35]
Γλυκόζη	<i>E.coli</i>	1.0	71.5	[14]
Σουκρόζη	<i>A. succinogenes</i>	0.83	60.4	[28]
Γλυκερόλη	<i>E.coli</i>	0.7	96	[5]
Γλυκερόλη	<i>B. succiniciproducens</i>	1.1	69.8	[5]
Ακατέργαστη Γλυκερόλη	<i>E.Coli</i>	0.7	84.3	[33]
Γλυκερόλη	<i>Y. Lipolytica</i>	0.53	110.7	[36]
Ακατέργαστη Γλυκερόλη	<i>E.Coli</i>	0.4	160.2	[37]
Γλυκερόλη	<i>C. glutamicum</i>	0.92	146	[37]

1.3.3 Κατάντη Διεργασίες

Μετά την παραγωγή του προϊόντος από κάποια τεχνολογία ζύμωσης, ακολουθεί το στάδιο των κατάντη διεργασιών για τον καθαρισμό και διαχωρισμό του ηλεκτρικού οξέος από τον «ζωμό» της ζύμωσης (fermentation broth). Στο σημείο αυτό θα προσδιοριστούν όλες οι πιθανές οδοί και εναλλακτικές φιλοσοφίες που εφαρμόζονται στην βιομηχανία των βιοδιεργασιών (και πιο συγκεκριμένα στην παραγωγή βιο-οργανικών οξέων). Ο αναλυτικός σχεδιασμός και η λογική πίσω από την επιλογή της εκάστοτε διεργασίας διαχωρισμού που ακολουθήθηκε στην σύνθεση του διαγράμματος ροής αυτής της μελέτης θα αναλυθεί στο Κεφάλαιο 2.

Το προϊόν της ζύμωσης (fermentation broth) περιέχει μια σειρά από ενώσεις, εκτός του ηλεκτρικού οξέος (και προφανώς του νερού) [38]. Αρχικά περιέχει μια σημαντική ποσότητα βιομάζας, η οποία έχει αναπτυχθεί κατά την ζύμωση και ένα ποσοστό αυτής ίσως να μην έχει απενεργοποιηθεί ακόμα. Η βιομάζα βρίσκεται υπό την μορφή αιωρήματος στο διάλυμα. Εκτός της βιομάζας ενδέχεται να υπάρχει μια ποσότητα υποστρώματος που δεν έχει καταναλωθεί (αντιδράσει) αλλά και ποσότητες θρεπτικών ουσών, οι οποίες επίσης δεν έχουν καταναλωθεί κατά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Παρόλο που οι ποσότητες αυτές μπορεί να είναι στα επίπεδα κάποιων mg/L, η απομάκρυνση τους καθίσταται αναγκαία καθώς ακόμα και σε συγκεντρώσεις του επιπέδου των ppm, κάποια άλατα (θρεπτικά) υποβαθμίζουν το προϊόν καθώς δρουν ως αναστολείς σε μελλοντικές χρήσεις του (σε καταλυτικές διεργασίες πολυμερισμού για παράδειγμα) [39].

Εκτός των παραπάνω, σε όλες τις βιομηχανικές διεργασίες ζύμωσης παράγεται και ένα ποσοστό απροσδιορίστων στοιχείων, τα οποία αποκαλούνται ως ακαθαρσίες (impurities), που μάλιστα ευθύνονται για το έντονο σκούρο χρώμα, το οποίο αποκτά ο ζωμός ζύμωσης [40]. Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει και η μορφή υπό την οποία το ηλεκτρικό οξύ παρίσταται στο διάλυμα. Αναλυτικότερα, ανάλογα με το pH στο οποίο έχει διεξαχθεί η διεργασία της ζύμωσης και την προσθήκη ή μη αλκαλικού ρυθμιστή (buffer), το ηλεκτρικό οξύ ως ένα διπρωτικό οξύ (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.1) μπορεί να βρίσκεται είτε στην πρώτη τάξης δισταμένη του μορφή (να έχει δώσει ένα υδρογόνο), είτε στην δεύτερης τάξης δισταμένη του μορφή (να έχει δώσει δύο υδρογόνα), είτε και εντελώς αδιάστατο (free form). Σε περίπτωση που είναι δισταμένο και έχει προστεθεί αλκαλικός ρυθμιστής κατά την διεργασία της ζύμωσης τότε λαμβάνει χώρα αντίδραση εξουδετέρωσης και το ηλεκτρικό οξύ βρίσκεται στον ζωμό υπό την μορφή του συζυγούς του άλατος. Το Σχήμα 8 δείχνει το ποσοστό του ηλεκτρικού οξέος σε κάθε μία από τις τρεις φάσεις του ανάλογα με το pH του διαλύματος (με βάση τις εξισώσεις Henderson-Hasselbach):



Σχήμα 8: Επίδραση του pH στον βαθμό διάστασης του ηλεκτρικού οξέος [27].

Η απομάκρυνση της στερεής βιομάζας των μικροοργανισμών από το προϊόν της ζύμωσης γίνεται μέσω κάποιας διεργασίας διαχωρισμού στερεών αιωρημάτων από υγρή φάση. Η πιο συχνή τεχνολογία που χρησιμοποιείται είναι αυτή της φυγοκέντρισης, με τις τεχνολογίες μεμβρανών-φίλτρων (bed-filtration, microfiltration κ.α.) να αποτελούν άλλες συνήθειες πρακτικές λύσεις [25], [40], [41]. Ακολουθεί μια σειρά από διεργασίες απομάκρυνσης όλων των αλάτων και των ακαθαρσιών του ζωμού (broth decolourization), οι οποίες μπορούν να είναι είτε κάποια διεργασία με προσροφητικά υλικά (φυσική προσρόφηση), είτε κάποια στήλη χρωματογραφίας ιονανταλλαγής, είτε κάποια χημική διεργασία με την χρήση ισχυρών οξέων ή αλάτων [10], [35], [42], [43].

Η κλασική πρακτική, που βρίσκει εφαρμογή εδώ και τουλάχιστον 20 χρόνια στον τομέα της βιοχημικής παραγωγής οργανικών οξέων, είναι η προσθήκη ισχυρών οξέων για δέσμευση του αλκαλικού μέρους (των κατιόντων) του σχηματιζόμενου άλατος από την ζύμωση, με την δημιουργία ενός νέου άλατος, το οποίο στην συνέχεια απομακρύνεται μέσω καθίζησης [35]. Μια τέτοια τεχνολογία έχει εφαρμοστεί στο παρελθόν σε βιομηχανικό επίπεδο με χρήση αλάτων θεικού ασβεστίου για την παραγωγή κιτρικού αλλά και ιτανικού οξέος και έχει προταθεί από ερευνητικές ομάδες στους διαχωρισμούς ηλεκτρικού οξέος [27], [35]. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες τεχνολογίες χαρακτηρίζονται από τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων ισχυρών οξέων και βάσεων, οι οποίες εισάγουν ένα περιβαλλοντικά αρνητικό πρόσημο στο

κομμάτι των κατάντη διεργασιών, ενώ το σχηματιζόμενο άλας που διαχωρίζεται μέσω καθίζησης αποτελεί ένα αρκετά επιβλαβές και ακριβό προς την διαχείριση του απόβλητο [13], [27].

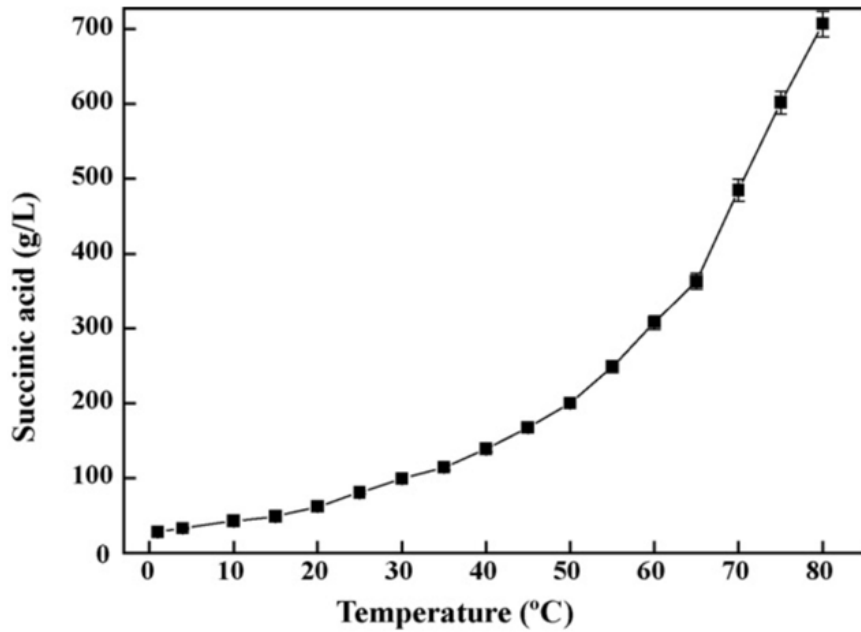
Από την άλλη πλευρά μια σειρά από τεχνολογίες χρωματογραφίας ιονανταλλαγής αλλά και στηλών απορρόφησης με χρήση ενεργού άνθρακα (activated carbon columns) έχουν δει το φως της δημοσιότητας, με αντίστοιχες πατέντες αλλά και δημοσιεύσεις στην διεθνή βιβλιογραφία [17], [41], [44]. Οι συγκεκριμένες τεχνολογίες είναι σίγουρα πιο βιώσιμες από περιβαλλοντικής άποψης, αλλά αξίζει η διερεύνηση της επίδρασης τους στα οικονομικά μιας βιομηχανικής εγκατάστασης.

Το κυριότερο στάδιο στο κομμάτι των διαχωρισμών αποτελεί η τελική κρυστάλλωση του ηλεκτρικού οξέος. Υπάρχουν δύο διαφορετικές φιλοσοφίες αναφορικά με το στάδιο της κρυστάλλωσης ηλεκτρικού οξέος από διαλύματα ζύμωσης. Μια προσέγγιση που ακολουθείται είναι η κρυστάλλωση του διαλύματος αφού πρώτα έχει καθαριστεί πλήρως από βιομάζα, άλατα, ακαθαρσίες αλλά και παραπροϊόντα (συνεπώς το διάλυμα προς επεξεργασία μπορεί να θεωρηθεί ως διαδικό διάλυμα ηλεκτρικού οξέος με νερό) [17]. Κυριότερος λόγος αυτής της πρακτικής είναι η επίτευξη όσο το δυνατόν καθαρότερου κρυστάλλου προϊόντος (η ύπαρξη άλλων ουσιών-ακαθαρσιών στο διάλυμα θα προκαλούσε τη δημιουργία κρυστάλλων, οι οποίοι θα είχαν μικρότερη καθαρότητα) [16].

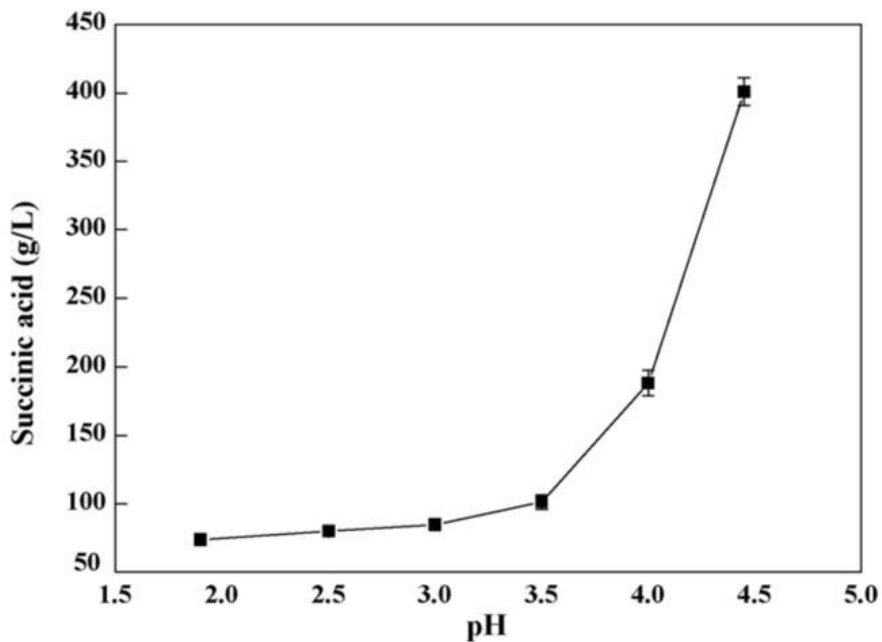
Μια άλλη τακτική είναι η χρήση της κρυστάλλωσης ως την πρώτη κατάντη διεργασία (μετά τον διαχωρισμό της βιομάζας), για τον διαχωρισμό του ηλεκτρικού οξέος από τον ζυμό [45]. Ουσιαστικά αντί να γίνει καθαρισμός - επεξεργασία του «βρώμικου ζωμού» για απομόνωση του ηλεκτρικού οξέος στο διάλυμα, γίνεται διαχωρισμός του ηλεκτρικού οξέος από το «βρώμικο διάλυμα», το οποίο αποτελεί την υγρή φάση (mother liquor) [45]. Στην συνέχεια οι κρύσταλλοι του ηλεκτρικού οξέος (οι οποίοι σίγουρα δεν έχουν υψηλή καθαρότητα, καθώς κρυσταλλώθηκαν σε ένα διάλυμα με πολλές προσμίξεις και άλατα), διαλύονται και πάλι σε νερό και δημιουργείται ένα νέο διάλυμα, με σημαντικά λιγότερο όγκο αλλά και λιγότερες προσμίξεις, οι οποίες απομακρύνονται με κάποια από τις τεχνολογίες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Πρέπει όμως να σημειωθεί πως οι απώλειες ηλεκτρικού οξέος στην πρώτη φάση κρυστάλλωσης είναι σημαντικά υψηλές, με συνέπεια την μείωση σε σημαντικό βαθμό της απόδοσης των διαχωρισμών σε ηλεκτρικό οξύ (downstream processing yield) [17].

Αναφορικά με τη διεργασία και την απόδοση των συστημάτων κρυστάλλωσης ηλεκτρικού οξέος, πρέπει να σημειωθεί πως δεν πρόκειται για κάποιον μετασχηματισμό φάσης, λόγω μετάβασης στην θερμοκρασία πήξης ή κρυστάλλωσης του στερεού. Αντίθετα, πρόκειται για κρυστάλλωση, λόγω μείωσης της διαλυτότητας (μέσω μεταβολής θερμοδυναμικών

παραμέτρων) του ηλεκτρικού οξέος στο νερό [46]. Πιο συγκεκριμένα, η διαλυτότητα του ηλεκτρικού οξέος στο νερό επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία και το pH [27], [47]. Η εξάρτηση της διαλυτότητας του ηλεκτρικού οξέος σε διαλύματα νερού από τη θερμοκρασία και το pH παρουσιάζεται στα Σχήματα 9 και 10:



Σχήμα 9: Επίδραση Θερμοκρασίας Στην Διαλυτότητα Του Ηλεκτρικού Οξέος [47].



Σχήμα 10: Επίδραση pH Στην Διαλυτότητα Του Ηλεκτρικού Οξέος [47].

1.4 Ανάλυση Πρώτων Υλών

1.4.1 Πρώτης και Δεύτερης Γενιάς Βιομάζα

Ένα σημαντικό κομμάτι στην κατάστροφση ενός διαγράμματος ροής παραγωγής βιο-ηλεκτρικού οξέος είναι η επιλογή της πρώτης ύλης. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως το ηλεκτρικό οξύ παράγεται μέσω διεργασιών ζύμωσης με χρήση μικροοργανισμών, οι οποίοι μεταβολίζουν κάποια πηγή άνθρακα. Η πιο κοινή πηγή άνθρακα που χρησιμοποιείται είναι η γλυκόζη, με άλλα σάκχαρα όπως η ξυλόζη ή η σουκρόζη να αποτελούν επίσης κοινές επιλογές [48]. Το σημαντικό ερώτημα είναι από που προέρχονται αυτές οι ενώσεις, αν είναι εμπορικά διαθέσιμες ή αν χρειάζεται η μετατροπή άλλων πρώτων υλών για την παραγωγή τους. Στα πλαίσια της εύρεσης εναλλακτικών ανανεώσιμων πόρων, η βιομάζα αποτελεί την πιο ελκυστική πρώτη ύλη. Μέσω μηχανικών και βιοχημικών διεργασιών, η βιομάζα μπορεί να διασπαστεί και να μετατραπεί σε απλά σάκχαρα, όπως για παράδειγμα την γλυκόζη.

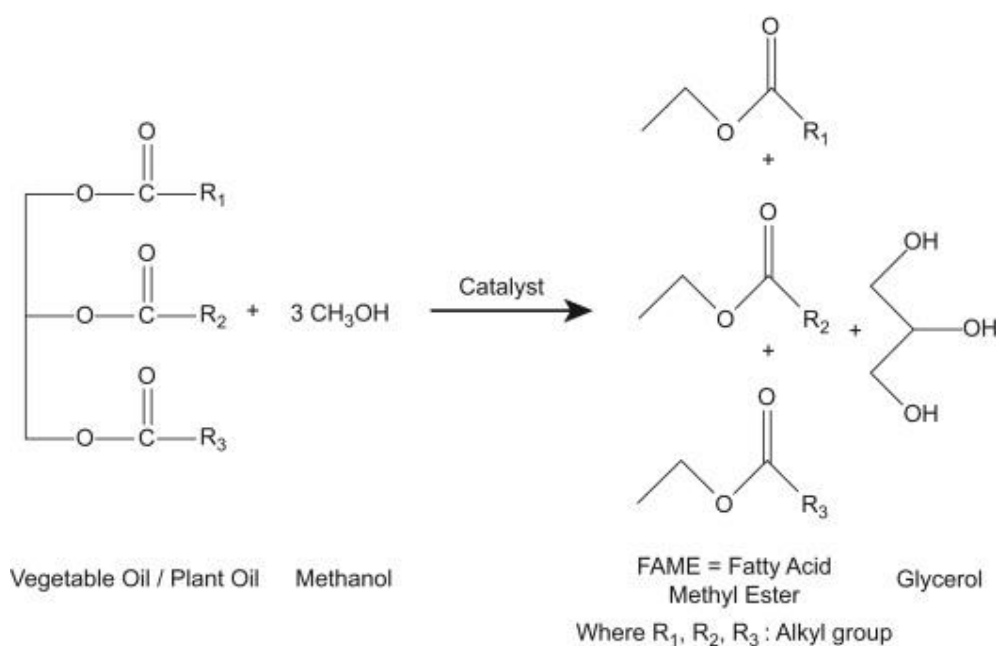
Η γλυκόζη μπορεί να παραχθεί είτε από πρώτης γενιάς βιομάζα είτε από υπολειμματική – δεύτερης γενιάς βιομάζα. Οι πιο συνήθεις πηγές πρώτης γενιάς βιομάζας είναι το καλαμπόκι, το σιτάρι (γενικότερα αμυλούχες πηγές, ζαχαροκάλαμο-ζαχαρότευτλο) ή το σόργο [49]. Η γλυκόζη που παράγεται με χρήση των παραπάνω πρώτων υλών είναι πολύ υψηλής ποιότητας και περιέχει μικρά ποσοστά άλλων ενώσεων, όπως για παράδειγμα μαλτόζης, μαλτοτριόζης και άλλων μακρομοριών (DPn's) [50]. Από την άλλη διαλύματα που περιέχουν γλυκόζη σε υψηλή ποσότητα μπορούν επίσης να παραχθούν και από υπολειμματική βιομάζα, όπως υπολείμματα καλαμποκιού ή άλεσης σιταριού (λιγνοκυτταρινούχα) [13], [51]. Ειδικότερα, ο κλάδος της βιοχημικής μετατροπής υπολειμμάτων καλαμποκιού μέσω μηχανικών, ενζυμικών και χημικών διεργασιών έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία [49].

Αναφορικά με άλλες πηγές δεύτερης γενιάς, υπάρχει μια πληθώρα δημοσιεύσεων και ερευνητικών προσπαθειών αξιοποίησης υπολειμμάτων που προέρχονται είτε από την βιομηχανία τροφίμων, είτε από την βιομηχανία ποτών-αναψυκτικών, είτε ακόμα και από τον τομέα της γεωργίας. Σημαντικά είδη υπολειμματικής βιομάζας που έχουν εξετασθεί για την παραγωγή ηλεκτρικού οξέος αποτελούν παραπροϊόντα από τις βιομηχανίες εμπορικών χυμών και αναψυκτικών (Coca Cola, Sprite κ.α.) αλλά και υπολείμματα από τις παραγωγικές διεργασίες οινοποιείων [52]–[54]. Τέλος, σημαντική έρευνα έχει υπάρξει στο κομμάτι βιοχημικής διάσπασης υπολειμμάτων ψωμιού για την παραγωγή ενός υδρολύματος υψηλής συγκέντρωσης σε σάκχαρα [55], [56]. Μάλιστα, έχει βρεθεί στην βιβλιογραφία μελέτη οικονομικής αξιολόγησης της παραπάνω τεχνολογίας για παραγωγή βιο-ηλεκτρικού οξέος, η οποία πάντως εστιάζει στο κομμάτι της επεξεργασίας των υπολειμμάτων, με το στάδιο των

κατάντη διαχωρισμών να έχει σχεδιαστεί αρκετά επιφανειακά (έχουν εισαχθεί πολύ λίγες διεργασίες διαχωρισμού και έχουν γίνει παραδοχές αποδόσεων και καθαρότητας που είναι αρκετά αμφισβητήσιμες) [57].

1.4.2 Η Περίπτωση Της Γλυκερόλης

Εκτός των παραπάνω πρώτων υλών, που κυρίως είναι στερεά υποστρώματα, υπάρχει και μια άλλη αρκετά ενδιαφέρουσα υπολειμματική πρώτη ύλη – αυτή της ακατέργαστης γλυκερόλης. Η ακατέργαστη γλυκερόλη (crude glycerol στη διεθνή βιβλιογραφία) είναι ένα απόβλητο, που προέρχεται από βιομηχανίες παραγωγής βιοντίζελ [36]. Ειδικότερα, παράγεται από την παρακάτω χημική αντίδραση μετεστεοποίησης λιπιδίων (προέλευσης από φυτικά έλαια) με αλκοόλες για παραγωγή μεθυλεστέρων (Fatty Acid Methyl Esters – FAME) και γλυκερόλης (ομογενώς καταλυόμενη αντίδραση με χρήση όξινου ή βασικού καταλύτη):



Σχήμα 11: Χημική Αντίδραση Μετεστεροποίησης [58].

Πρέπει να σημειωθεί πως για κάθε 1 κιλό παραγόμενου βιοντίζελ, παράγονται 0.1 κιλά γλυκερόλης (προσεγγιστικά). Όπως γίνεται αντιληπτό, η κλιμάκωση και αύξηση της παραγωγής βιοντίζελ δεν μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την εύρεση κάποιας βιώσιμης τεχνολογίας αξιοποίησης του παραπροϊόντος γλυκερόλης. Στον ελλαδικό χώρο, υπάρχουν 13 βιομηχανίες παραγωγής βιοντίζελ με συνολική ετήσια παραγωγή το 2018 κοντά στα 130 εκατομμύρια λίτρα [59]. Με κάποιους απλούς υπολογισμούς μπορεί να υπολογιστεί ότι μόνο

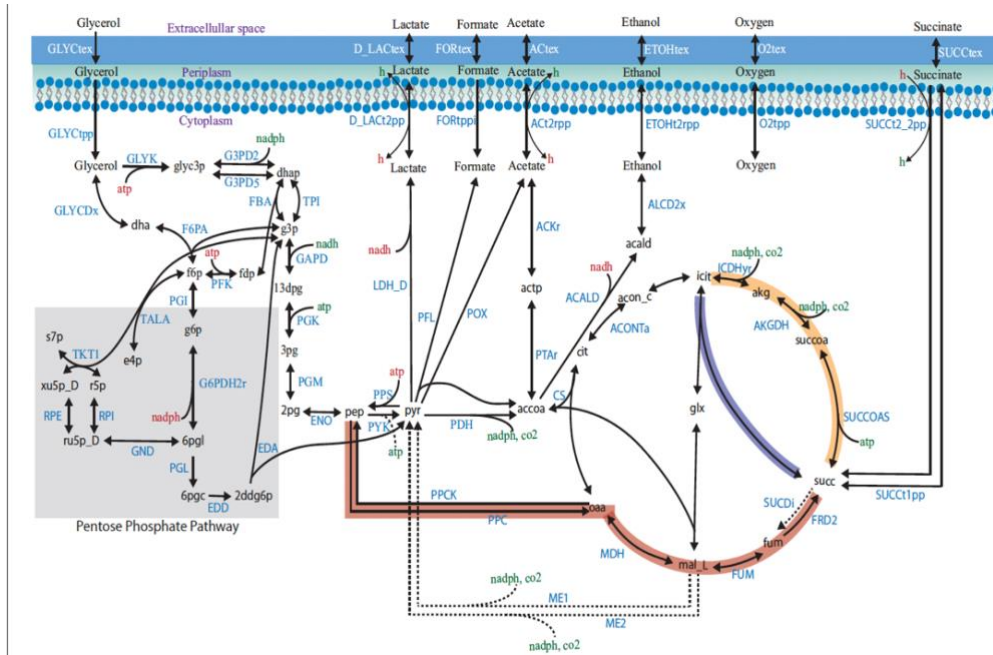
στην Ελλάδα η παραγωγή ακατέργαστης γλυκερόλης κυμαίνεται περίπου στους 11,700 μετρικούς τόνους ετησίως.

Η ακατέργαστη λοιπόν γλυκερόλη είναι ένα σύνθετο μίγμα γλυκερόλης-νερού, που περιέχει και σημαντικές ποσότητες ακαθαρσιών (υπολειμμάτων πρώτης ύλης π.χ. ηλίανθο, μεθανόλη κ.α.) και αλάτων που προέρχονται από την παραγωγική διαδικασία του βιοντίζελ [60]. Μια μέθοδος αξιοποίησης της είναι ο πλήρης καθαρισμός της και διαχωρισμός όλων των συστατικών, ώστε να αναβαθμιστεί σε καθαρή γλυκερόλη (refined glycerol), ένα υψηλής προστιθέμενης αξίας προϊόν με πολλές χρήσεις στην βιομηχανία [61].

Ο πλήρης όμως αυτός καθαρισμός της ακατέργαστης γλυκερόλης, είναι πολλές φορές πολύ δύσκολος, απαιτούνται πολλές διεργασίες και αρκετές φορές δεν είναι οικονομικά συμφέρων [62]. Από την άλλη πλευρά, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι απευθείας εφαρμογές της ακατέργαστης γλυκερόλης σε παραγωγικές διαδικασίες με κάποια απλά στάδια καθαρισμού.

Ο καθαρισμός στοχεύει αποκλειστικά στοιχεία, που ίσως δράσουν ανασταλτικά στις διεργασίες μετατροπών (καταλυτικές διεργασίες, ζυμώσεις), ενώ ο περαιτέρω καθαρισμός ενσωματώνεται στο ήδη υπάρχον κομμάτι κατάντη διαχωρισμών [62], [63].

Μια τέτοια εφαρμογή είναι και αυτή της χρήσης ακατέργαστης γλυκερόλης σε διεργασίες παραγωγής βιο-ηλεκτρικού οξέος. Υπάρχει πληθώρα πειραματικών αποτελεσμάτων και δημοσιεύσεων για την ικανότητα γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών να παράγουν ηλεκτρικό οξύ με ζύμωση γλυκερόλης [37], [64]–[67]. Κάποιες ερευνητικές ομάδες μάλιστα υποστηρίζουν πως το ρεύμα ακατέργαστης γλυκερόλης είναι ικανό να παράγει ηλεκτρικό οξύ σε συγκεντρώσεις κοντά στα 100-140 g/L (πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, βλέπε Πίνακα 4 για σύγκριση), με μηδαμινό καθαρισμό της (απλή αραίωση με νερό) [36], [37], [60], [64], [65], [68]. Τέλος, υπάρχει αντίστοιχη πατέντα της Mygiant, εταιρία που έχει βιομηχανοποιήσει παρόμοια τεχνολογία με χρήση γλυκερόλης, που παρέχει αναλυτικές πληροφορίες αναφορικά με κάποια μεταλλαγμένα στελέχη *E.coli* [33]. Η μεταβολική οδός παραγωγής ηλεκτρικού οξέος από γλυκερόλη παρουσιάζεται στο Σχήμα 12.



Σχήμα 12: Μεταβολική Οδός E.Coli Παραγωγής Ηλεκτρικού Οξέος Από Γλυκερόλη [69].

1.4.3 Επιλογή Εναλλακτικών Πρώτων Υλών

Με βάση την παραπάνω ανάλυση, επιλέχθηκε η μελέτη βιοχημικής μετατροπής της γλυκερόλης για παραγωγή ηλεκτρικού οξέος, καθώς αποτελεί ένα απόβλητο που υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στον ελλαδικό χώρο (και γενικότερα σε πολλές Ευρωπαϊκές Χώρες), ενώ αποτελεί και τη μόνη δεύτερης γενιάς πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική εφαρμογή παραγωγής ηλεκτρικού οξέος. Θα σχεδιαστεί ένα διάγραμμα ροής αξιοποίησης καθαρής γλυκερόλης και το αντίστοιχο διάγραμμα με αξιοποίηση ακατέργαστης γλυκερόλης, λαμβάνοντας υπόψη τις ανάλογες διαφορές στην καθαρότητα και στις διεργασίες προεπεξεργασίας. Στόχος αποτελεί η διερεύνηση του κατά πόσο συμφέρει να αγοράζεται ακατέργατη γλυκερόλη και να χρησιμοποιείται (με βάση δεδομένες τεχνολογίες ζύμωσης) αφού πρώτα καθαριστεί μερικώς (κυρίως καθαρισμός αλάτων που μπορεί να δράσουν ως αναστολείς της μικροβιακής ανάπτυξης) σε σύγκριση με την αγορά ακριβής καθαρής εμπορικής γλυκερόλης.

Τέλος, για να μπορεί να γίνει και μια πρώτης τάξης σύγκριση με τις πρώτες ύλες, που έχουν ως βάση τους την γλυκόζη, θα μελετηθεί και ένα ακόμα εναλλακτικό διάγραμμα ροής με χρήση σιροπιού γλυκόζης 95%, ένα εμπορικό προϊόν που παράγεται από την επεξεργασία του καλαμποκιού (πρώτης γενιάς πρώτη ύλη). Ο λόγος που δεν επιλέγεται κάποια πρώτη ύλη δεύτερης γενιάς σε αυτήν την περίπτωση είναι κυρίως διότι δεν υπάρχουν δεδομένα που να δείχνουν την βιομηχανική εφαρμογή τέτοιων τεχνολογιών, καθώς δεν έχουν φτάσει το επίπεδο

τεχνολογικής ωριμότητας που απαιτείται. Σε αντίθεση με το κομμάτι των βιοκαυσίμων, όπου οι απαιτήσεις καθαρότητας και ακαθαρσιών στο τελικό προϊόν δεν είναι πολύ μεγάλες, στο ηλεκτρικό οξύ υπάρχει απαίτηση για υψηλή καθαρότητα και αποφυγή προσμίξεων στους κρυστάλλους, συνεπώς τα πολύπλοκα μέσα που προκύπτουν από την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα δεν είναι επιθυμητά και δεν εφαρμόζονται μέχρι στιγμής από τη βιομηχανία.

1.5 Ο εμπορικός προσομοιωτής SuperPro Designer

Η παρούσα μελέτη μοντελοποιεί και προσομοιάζει εναλλακτικά διαγράμματα ροής για την παραγωγή βιο-ηλεκτρικού οξέος. Η μοντελοποίηση, ο σχεδιασμός αλλά και η οικονομική αξιολόγηση και σύγκριση των διαφόρων εναλλακτικών γίνεται με χρήση του εμπορικού προσομοιωτή SuperPro Designer. Το SuperPro Designer αποτελεί έναν εκ των κορυφαίων προσομοιωτών βιοτεχνολογικών και φαρμακευτικών διεργασιών, με κύριο και ιδιαίτερο χαρακτηριστικό την φιλική προς τον χρήστη αλλά και σε σημαντικό βαθμό ρεαλιστική προσομοίωση ευέλικτων διαγραμμάτων ροής που περιέχουν διεργασίες διαλείπουσας λειτουργίας σε συνδυασμό με διεργασίες συνεχής λειτουργίας.

Περιέχει πλήρη ενσωματωμένα μοντέλα για την πλειοψηφία των διεργασιών και συσκευών-εξοπλισμού, που χρησιμοποιούνται στον τομέα της βιομηχανικής βιοτεχνολογίας και φαρμακευτικής βιομηχανίας, ενώ επίσης παρέχει στον χρήστη τη δυνατότητα οικονομικής αξιολόγησης με βάση ενσωματωμένα οικονομικά μοντέλα τα οποία μπορούν να τροποποιηθούν κάθε φορά από τον χρήστη. Εκτός αυτού οι ψηφιακές βιβλιοθήκες του προσομοιωτή περιέχουν χημικές, θερμοφυσικές και οικονομικές πληροφορίες για την πλειοψηφία των ενώσεων και των στοιχείων που απαρτίζουν τον τομέα των βιοδιεργασιών όπως και στην περίπτωση του ηλεκτρικού οξέος.

Στο επόμενο κεφάλαιο θα υπάρξει πλήρης περιγραφή της αλληλουχίας όλων των διεργασιών (συνολικά περίπου στα 50-60 unit operations για κάθε εναλλακτικό διάγραμμα ροής), που μοντελοποιήθηκαν, ενώ επίσης θα γίνει προσπάθεια παροχής όσο πιο αναλυτικής και συμπυκνωμένης πληροφορίας γίνεται από την επίλυση των μοντέλων και των ισοζυγίων μάζας-ενέργειας (σύσταση ρευμάτων, λειτουργικές συνθήκες συσκευών, αποτελέσματα χρονοπρογραμματισμού μονάδας). Σημειώνεται πως η παράθεση των αναλυτικών πινάκων παροχής πληροφοριών σύστασης και συνθηκών των ρευμάτων που θα απεικονίζονται στα αντίστοιχα «screenshots» του διαγράμματος ροής από το λογισμικό, γίνεται με ένα πρώτης τάξης φιλτράρισμα. Ειδικότερα, η σύσταση κάποιων ρευμάτων σε κάποια αμελητέα στοιχεία παραλείπεται, καθώς οι πίνακες θα αποκτούσαν μία αρκετά μεγάλη και πολύπλοκη δομή και

επιλέγεται να παρουσιάζονται κάθε φορά συμπυκνωμένες πληροφορίες για τα κύρια συστατικά που παίζουν και τον μείζονα ρόλο στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας (και όχι κάποιων ουσιών που υπάρχουν σε ίχνη και δεν αποτελούν μεγάλο σημείο ενδιαφέροντος).

Στο *Κεφάλαιο 3* θα γίνει οικονομική αξιολόγηση των διαφόρων διαγραμμάτων ροής και θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα οικονομικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από το περιβάλλον του SuperPro Designer™ (προφανώς τα αποτελέσματα έχουν επεξεργαστεί περαιτέρω για τη δημιουργία πινάκων, διαγραμμάτων και γενικότερα την παρουσίαση εμπειριστατωμένων αποτελεσμάτων).

Σε συνέχεια της οικονομικής ανάλυσης, θα παρουσιαστεί επίσης μια ενδεδειγμένη μελέτη επίδρασης της δυναμικότητας της μονάδας στους δείκτες οικονομικής αποδοτικότητας αυτής, με απώτερο στόχο τη διερεύνηση δυνητικής μείωσης του κόστους παραγωγής σε επίπεδα που θα μπορούσαν να καταστήσουν το ηλεκτρικό οξύ βασικό δομικό μόριο στην χημική βιομηχανία.

Τέλος, θα παρουσιαστεί ενδεδειγμένα μια ανάλυση ευαισθησίας και κερδοφορίας (αξιολόγηση επενδυτικού ρίσκου), που διεξήχθη και για τα τρία εναλλακτικά σενάρια, ενώ θα παρουσιαστούν και κάποιες προσπάθειες βελτιστοποίησης των οικονομικών της μονάδας μέσω παραμετρικής ανάλυσης της λειτουργίας κάποιων κρίσιμων συσκευών-διεργασιών του διαγράμματος ροής.

Σύνθεση και Ανάλυση Διαγράμματος Ροής

2.1 Γενικά Στοιχεία

Έχουν καταστρωθεί τρία εναλλακτικά διαγράμματα ροής τα οποία έχουν κοινό σκελετό αναφορικά με τις κατάντη διεργασίες, αλλά χρησιμοποιούν διαφορετική πρώτη ύλη και διαφορετική τεχνολογία ζύμωσης, με στόχο τη κατά το δυνατότερο πιο αντιπροσωπευτική σύγκριση τους. Οι συνθήκες λειτουργίας και γενικότερα οι σχεδιαστικές αποφάσεις, λήφθηκαν είτε με βάση κάποιες ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες – πατέντες που βρίσκουν κάποια βιομηχανική εφαρμογή (συνθήκες ζύμωσης, σχεδιασμός στηλών χρωματογραφίας), είτε με βάση θερμοδυναμικούς υπολογισμούς μέσω του περιβάλλοντος του SuperPro Designer™ (σύστημα εξατμιστήρα, κρυσταλλωτήρων). Η ετήσια δυναμικότητα των μονάδων επιλέχθηκε αρχικά στους 15,000 μετρικούς τόνους, ως μία κλίμακα δυναμικότητας βιομηχανικά εφικτή (βλέπε Πίνακα 3).

Σε μεταγενέστερο κεφάλαιο θα γίνει ανάλυση της επίδρασης των οικονομικών κλίμακας στα οικονομικά της μονάδας και επιλογή της βέλτιστης δυναμικότητας με βάση τα υπάρχοντα διαγράμματα ροής, αλλά και μίας πρώτης τάξης βελτιστοποίηση των διαγραμμάτων ροής με εισαγωγή συμπληρωματικών μονάδων και συστημάτων ανακύκλωσης νερού, ενεργειακής αξιοποίησης ρευμάτων, αλλά και με μία πρώτης τάξης παραμετρική ανάλυση σε σημαντικές σχεδιαστικές μεταβλητές.

Τα διαγράμματα ροής που έχουν μοντελοποιηθεί και προσομοιωθεί στο περιβάλλον του SuperPro Designer™, έχουν χωριστεί σε επιμέρους περιοχές (οι οποίες εμφανίζονται με διαφορετικό χρώμα) για καλύτερη παρουσίαση αλλά και κατανόηση των διεργασιών από τον αναγνώστη:

- Περιοχή 100: Προεπεξεργασία και Προετοιμασία Υποστρώματος (καφέ χρώμα)
- Περιοχή 200: Καλλιέργεια Μικροοργανισμών και Ζύμωση (πράσινο χρώμα)
- Περιοχή 300: Καθαρισμός Προϊόντος Ζύμωσης (κόκκινο χρώμα)
- Περιοχή 400: Κρυστάλλωση – Ανάκτηση Ηλεκτρικού Οξέος (μπλε χρώμα)

Το πρώτο διάγραμμα ροής χρησιμοποιεί εξευγενισμένη-καθαρή γλυκερόλη, ενώ το δεύτερο διάγραμμα ροής χρησιμοποιεί ακατέργαστη γλυκερόλη ως πρώτη ύλη (από βιομηχανίες

βιοντίζελ) με στόχο την διερεύνηση οικονομικής ανταγωνιστικότητας της ακατέργαστης γλυκερόλης. Τέλος, το τρίτο διάγραμμα ροής αξιοποιεί σιρόπι γλυκόζης 95%, ένα εμπορικό προϊόν που παράγεται από την επεξεργασία του καλαμποκιού (corn refineries).

2.2 Διάγραμμα Ροής Καθαρής Γλυκερόλης

2.2.1 Προεπεξεργασία και Προετοιμασία Υποστρώματος (Περιοχή 100)

Το ρεύμα καθαρής γλυκερόλης που θεωρείται ως είσοδος του διαγράμματος ροής, είναι ένα καθαρό διάλυμα γλυκερίνης-νερού με κάποιο μικρό ποσοστό ακαθαρσιών που δεν θεωρείται πως δεν επηρεάζουν το σύστημα ζύμωσης. Η σύσταση της πρώτης ύλης παρουσιάζεται στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5: Σύσταση Εξευγενισμένης Πρώτης Ύλης Γλυκερόλης.

Συστατικά	w/w %
Γλυκερόλη	76.5
Ακαθαρσίες	0.1
Νερό	23.4

Η παραδοχή ότι οι ακαθαρσίες δεν επηρεάζουν το σύστημα της ζύμωσης γίνεται καθώς υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός δημοσιεύσεων και πατεντών, που υποστηρίζουν πως ακαθαρσίες σε επίπεδα κάτω του 0.1 wt.% δεν επιδρούν αρνητικά στην ζύμωση, παρόλα αυτά επηρεάζουν την καθαρότητα του προϊόντος κατά τα στάδια των διαχωρισμών, συνεπώς επιλέγεται η απομάκρυνση τους στο κομμάτι των κατάντη διεργασιών (περιοχή 300) [32], [65], [70]. Σημαντική υποσημείωση, το παραπάνω ρεύμα θα αραιωθεί με πολύ μεγάλη ποσότητα νερού για να εισαχθεί στο κομμάτι της ζύμωσης συνεπώς η συγκέντρωση των ακαθαρσιών, θα είναι ακόμα μικρότερη (έως και μία τάξη μεγέθους) του 0.1 wt.%.

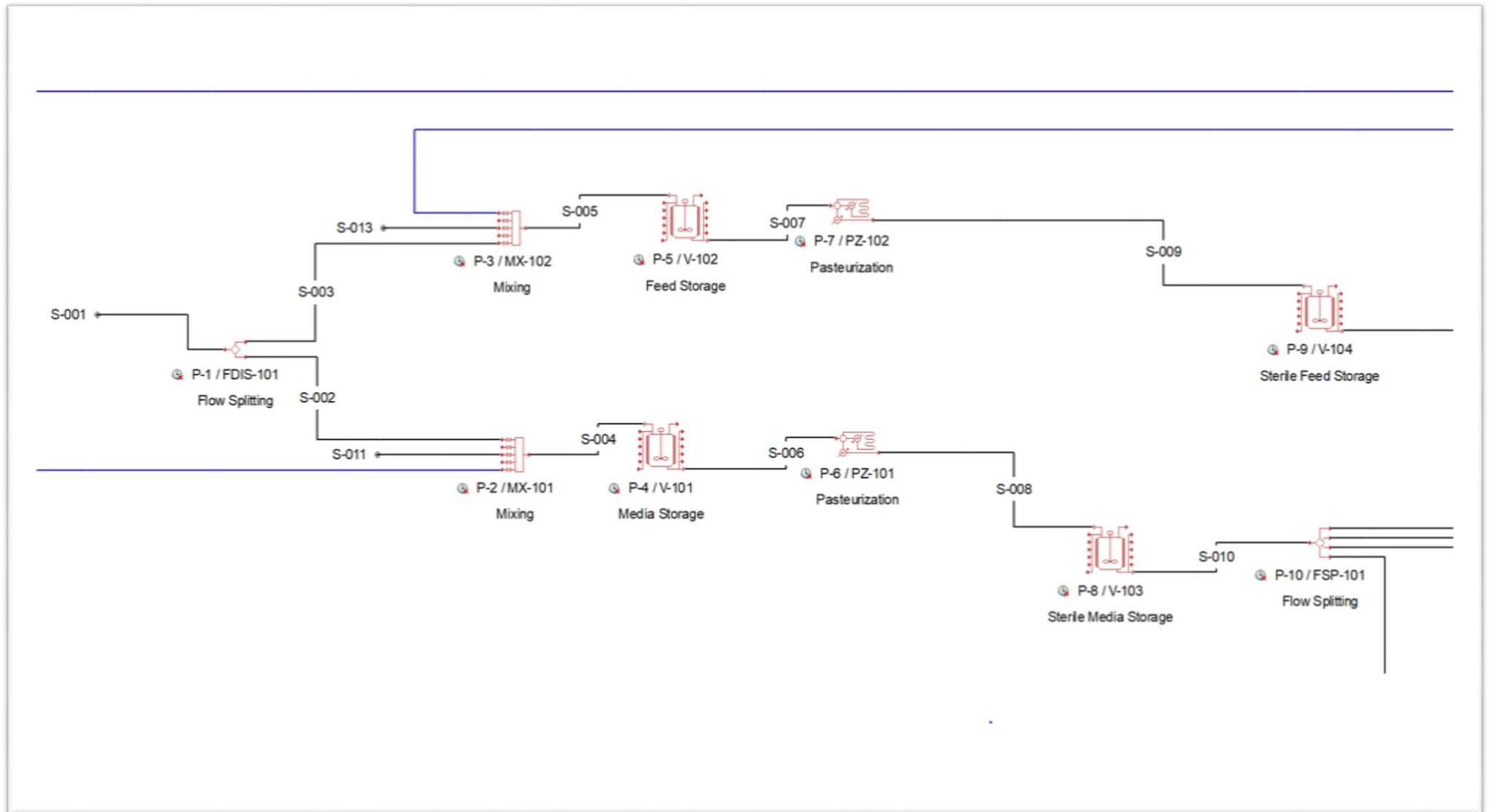
Το ρεύμα γλυκερίνης χωρίζεται από έναν διαχωριστή (flow distributor) (P-1 / FDIS-101) σε δύο ξεχωριστά ρεύματα. Το πρώτο ρεύμα προορίζεται για την προετοιμασία των μέσων ανάπτυξης (seed cultivation) (P-2 / MX-102) και το δεύτερο ρεύμα για την προετοιμασία των μέσων τροφοδοσίας της παραγωγικής διεργασίας ζύμωσης (production fermentation) (P-3 / MX-103). Και τα δύο μέσα παρασκευάζονται στους αντίστοιχους αναμικτήρες, P-2 και P-3, όπου προστίθενται νερό και θρεπτικά συστατικά. Η αραιώση των ρεμάτων με νερό είναι καθοριστική, προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις (60 g/L γλυκερόλης για το στάδιο της ανάπτυξης και 600 g/L για το στάδιο της παραγωγής ηλεκτρικού οξέος). Τα

θρεπτικά συστατικά που προστίθενται στα ρεύματα είναι διάφορα άλατα και ιχνοστοιχεία που επιταχύνουν τη βακτηριακή ανάπτυξη, καταναλώνονται από τους μικροοργανισμούς και έχουν παρθεί αναλυτικά από βιομηχανικές πατέντες ανάπτυξης και καλλιέργειας γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών *E.coli* για παραγωγή ηλεκτρικού οξέος από γλυκερόλη (όπως και η τεχνολογία ζύμωσης) [33]. Ο Πίνακας 6 συνοψίζει την σύσταση των δύο ξεχωριστών μέσων ανάπτυξης που έχουν προετοιμαστεί:

Πίνακας 6: Σύσταση Μέσων Ζύμωσης Μετά Την Προετοιμασία.

	<i>Αρχικό Ρεύμα</i>	<i>Μέσο Ανάπτυξης</i>	<i>Μέσο Παραγωγής</i>
Συστατικό	w/w %	w/w %	w/w %
Γλυκερόλη	76.5	5.97	53.86
Ακαθαρσίες	0.1	0	0.07
Νερό	23.4	92.8	45.77
(NH ₄) ₂ HPO ₄	-	0.35	0.27
K ₂ HPO ₄	-	0.5	-
KH ₂ PO ₄	-	0.35	-
Διάφορα Μέταλλα	-	0.02	0.02
Ιχνοστοιχεία	-	0.01	0.01

Τα δύο μέσα αποστειρώνονται στους αποστειρωτές (P-6 / PZ-101 και P-7 / PZ-102, αντίστοιχα) και στη συνέχεια αποθηκεύονται στις δεξαμενές αποστειρωμένων μέσων (P-8 / V-103 και P-9 / V-104, αντίστοιχα). Το μέσο εισέρχεται στη διαδικασία αποστείρωσης σε θερμοκρασίες περίπου 35°C, θερμαίνεται ενάντια στο ζεστό μέσο εξόδου στον αναγεννητή, μετά θερμαίνεται στους 140°C έναντι ατμού, εν συνεχεία ψύχεται έναντι του μέσου εισόδου για να ανακτήσει τη θερμότητα και τέλος ψύχεται στη θερμοκρασία ζύμωσης των 39°C έναντι του νερού ψύξης. Το διάγραμμα ροής της συγκεκριμένης περιοχής παρουσιάζεται στο Σχήμα 13, ενώ οι συστάσεις και οι συνθήκες του κάθε ενδιάμεσου ρεύματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.



Σχήμα 13: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 100 Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™.

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 100.

Παράμετρος	S-001	S-002	S-003	S-004	S-005	S-006	S-007	S-008	S-009	S-010	S-011	S-012	S-013
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	47.337	14.142	33.194	183.617	47.653	183.617	47.653	183.617	47.653	183.617	18.206	4.273	47.653
Θερμοκρασία (°C)	50.3	50.3	50.3	26.4	40.4	26.4	40.4	37.0	37.0	37.0	25.0	25.0	40.4
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)													
(NH₄)₂HPO₄	0.0000	0.0000	0.0000	637.206	128.197	637.206	128.1969	637.2061	128.1969	637.2061	637.2061	128.1969	128.1969
CaCl₂	0.0000	0.0000	0.0000	2.0026	0.0000	2.0026	0.0000	2.0026	0.0000	2.0026	2.0026	0.0000	0.0000
CoCl₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0364	0.0282	0.0364	0.0282	0.0364	0.0282	0.0364	0.0364	0.0282	0.0282
CuCl₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0182	0.0141	0.0182	0.0141	0.0182	0.0141	0.0182	0.0182	0.0141	0.0141
FeCl₃(aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.2915	0.2258	0.2915	0.2258	0.2915	0.2258	0.2915	0.2915	0.2258	0.2258
Γλυκερίνη	36562.91	10923.53	25639.37	10923.5	25639.4	10923.5	25639.37	10923.534	25639.372	10923.53	0.0000	0.0000	25639.3715
H₃BO₃	0.0000	0.0000	0.0000	0.0091	0.0071	0.0091	0.0071	0.0091	0.0071	0.0091	0.0091	0.0071	0.0071
HCl(aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.6643	0.5146	0.6643	0.5146	0.6643	0.5146	0.6643	0.6643	0.5146	0.5146
Ακαθαρσίες	48.7505	14.5647	34.1858	14.5647	34.1858	14.5647	34.1858	14.5647	34.1858	14.5647	0.0000	0.0000	34.1858
K₂HPO₄	0.0000	0.0000	0.0000	910.295	0.0000	910.295	0.0000	910.2945	0.0000	910.2945	910.2945	0.0000	0.0000
KH₂PO₄	0.0000	0.0000	0.0000	637.206	0.0000	637.206	0.0000	637.2061	0.0000	637.2061	637.2061	0.0000	0.0000
MgSO₄(aq)	0.0000	0.0000	0.0000	21.6650	10.2557	21.6650	10.2557	21.6650	10.2557	21.6650	21.6650	10.2557	10.2557
MnCl₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.1002	0.0776	0.1002	0.0776	0.1002	0.0776	0.1002	0.1002	0.0776	0.0776
Νερό	10725.12	3204.237	7520.882	170467	21840.1	170470	21840.10	170469.71	21840.10	170470	15996.36	4133.88	21840.10

2.2.2 Καλλιέργεια Μικροοργανισμών και Ζύμωση (Περιοχή 200)

Η συγκεκριμένη περιοχή αποτελείται από μια σειρά τριών σταδίων ζύμωσης σπόρων (seed cultivation) που αναπτύσσουν την καλλιέργεια για να εμβολιαστεί τελικά ο ζυμωτήρας παραγωγής. Ο πρώτος ζυμωτήρας σπόρων (P-11 / SFR-101) εμβολιάζεται με το αντίστοιχο στέλεχος μικροοργανισμού (*E. coli*), ενώ το εμβόλιο για κάθε έναν από τους επόμενους ζυμωτήρες (P-12 / SFR-102, P-13 / SFR -103 και P-14 / FR-101) είναι το προϊόν ζύμωσης του αντίστοιχου προηγούμενου. Κάθε ζυμωτήρας καθαρίζεται με αντίστοιχα πρωτόκολλα SIP, φορτώνεται με τα μέσα γλυκερίνης και εμβολιάζεται. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης το ηλεκτρικό οξύ που παράγεται, όντας δικαρβοξυλικό οξύ ($pK_{a1} = 4,202$, $pK_{a2} = 5,635$), προκαλεί πτώση του pH. Το ηλεκτρικό οξύ πρέπει να εξουδετερωθεί για να διατηρηθεί το επιθυμητό pH σε όλη τη διάρκεια της ζύμωσης. Για την επιλεγμένη τεχνολογία ζύμωσης, το pH ελέγχεται με την προσθήκη διαλύματος K_2CO_3 . Όλα τα στάδια ζύμωσης πραγματοποιούνται υπό αερόβιες συνθήκες. Ο αέρας φιλτράρεται (P-16 / AF-101), συμπιέζεται (P-17 / G-101) και στη συνέχεια διανέμεται σε κάθε ζυμωτήρα μέσω ενός διανομέα ροής (P-18 / FDIS-102). Ο ρυθμός αερισμού είναι ίσος με 0.15 VVM, ενώ ο χρόνος καλλιέργειας για κάθε ζυμωτήρα σπόρων είναι 24 ώρες. Ο πλήρης κύκλος κάθε ζυμωτήρα σπόρων αποτελείται από τις έξι λειτουργίες που παρουσιάζονται παρακάτω:

- *Αποστείρωση με Ατμό (Steam-In-Place)*: Στην αρχή κάθε παρτίδας, μια λειτουργία SIP διασφαλίζει τη στειρότητα του εξοπλισμού ζύμωσης, πριν από την εισαγωγή του μέσου ζύμωσης και του εμβολίου.
- *Φόρτωση Υποστρώματος*: Αμέσως μετά το SIP, τα αποστειρωμένα μέσα εισάγονται στους αποστειρωμένους αντιδραστήρες.
- *Εμβολιασμός*: Ο εμβολιασμός κάθε ζυμωτήρα γίνεται αμέσως μετά την προσθήκη του μέσου στον αποστειρωμένο αντιδραστήρα.
- *Ζύμωση*: Μετά τον εμβολιασμό ξεκινάει η ζύμωση. Η ζύμωση γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία 39°C. Η θερμότητα που παράγεται κατά την ανάπτυξη της καλλιέργειας απομακρύνεται έναντι του νερού ψύξης που ρέει σε ψυκτικό μανδύα. Η διάρκεια της καλλιέργειας είναι ίση με 24 ώρες, ενώ υπάρχει σταθερός αερισμός (0,15 VVM) και συνεχή τροφοδοσία του ρυθμιστικού διαλύματος K_2CO_3 (fed-batch supply).
- *Εκφόρτωση Προϊόντος*: Στο τέλος της ζύμωσης, ο ζωμός κάθε ζυμωτήρα σπόρων μεταφέρεται για να εμβολιαστεί ο ακόλουθος ζυμωτήρας της σειράς βιοαντιδραστήρων.

- *Χημικός Καθαρισμός Βιοαντιδραστήρα (Clean-In-Place)*: Μετά την αφαίρεση του ζυμού, οι ζυμωτήρες καθαρίζονται στη θέση τους με την χρήση χημικών. Ο κύκλος CIP αποτελείται από μια αρχική έκπλυση με νερό, μια πλύση με διάλυμα NaOH 2%, μία ακόμα πλύση με νερό, μια πλύση με ένα διάλυμα H₂PO₄ 2% και μια τελική έκπλυση με νερό.

Υπάρχουν τρεις αντιδραστήρες καλλιέργειας (seed fermenters) στο τρένο καλλιέργειας, με αυξανόμενο όγκο σε αναλογία περίπου 1:15 του προηγούμενου από τον επόμενο. Η παραγωγική διεργασία ζύμωσης διεξάγεται σε δύο φάσεις μέσα στον ίδιο αντιδραστήρα (two-stage fermentation). Η πρώτη φάση αφορά ανάπτυξη της βιομάζας με διάρκεια 24 ωρών, ενώ η δεύτερη φάση αφορά τον σχηματισμό του προϊόντος με χρονική διάρκεια 28 ωρών. Κατά τη φάση παραγωγής, προστίθενται συμπυκνωμένο μέσο τροφοδοσίας με ημισυνεχή τρόπο ενότς του βιοαντιδραστήρα. Κάθε νέα λειτουργία του κύκλου παραγωγικής ζύμωσης παρουσιάζεται παρακάτω (οι λειτουργίες της μονάδας που παραμένουν ίδιες με τους προηγούμενους ζυμωτήρες δεν επεξηγούνται περαιτέρω):

- *Αποστείρωση με Ατμό (Steam-In-Place)*.
- *Φόρτωση Υποστρώματος*.
- *Εμβολιασμός*.
- *Ζύμωση*
- *Ημισυνεχής Τροφοδοσία Υποστρώματος*: Μόλις τελειώσει η φάση ανάπτυξης των μικροοργανισμών, το συμπυκνωμένο μέσο γλυκερόλης τροφοδοτείται ημισυνεχώς στον ζυμωτήρα.
- *Παραγωγική Ζύμωση*: Ομοίως με τη φάση καλλιέργειας, η παραγωγική ζύμωση γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία 39°C. Υπάρχει σταθερός αερισμός και παροχή ρυθμιστικού διαλύματος για τον έλεγχο του pH.
- *Εκφόρτωση Προϊόντος*.
- *Χημικός Καθαρισμός Βιοαντιδραστήρα (Clean-In-Place)*.

Ένας κύκλος για κάθε έναν από τους ζυμωτήρες καλλιέργειας είναι περίπου 30 ώρες, ενώ ο συνολικός κύκλος για τον ζυμωτήρα παραγωγής είναι περίπου 60 ώρες. Η τελική συγκέντρωση του προϊόντος ζύμωσης σε ηλεκτρικό οξύ είναι περίπου 84 g/L (που αντιστοιχεί σε 114 g/L του ηλεκτρικού άλατος που έχει δημιουργηθεί από την εξουδετέρωση με τον αλκαλικό ρυθμιστή) και 3.5 g/L οξικού οξέος (με τη μορφή του οξικού του άλατος).

Το προϊόν ζύμωσης μεταφέρεται σε ένα δοχείο αποθήκευσης (P-15 / V-105) το οποίο ενεργεί σαν μια δεξαμενή εξισορρόπησης μεταξύ του τμήματος ζύμωσης που λειτουργεί ασυνεχώς και του τμήματος των καθαρισμών που λειτουργεί συνεχώς.

Εκτός της εισαγωγής και του προγραμματισμού κάθε μίας επιμέρους διαδικασίας εντός του κύκλου της ζύμωσης, στο περιβάλλον προσομοίωσης εισάγονται αναλυτικά και οι στοιχειομετρικές εξισώσεις των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Κάποιες στοιχειομετρικές όπως αυτές της εξουδετέρωσης εισάγονται με γραμμομοριακούς συντελεστές και θεωρείται μία απόδοση της τάξης του 100%, ενώ οι στοιχειομετρικές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών αλλά και της παραγωγής του ηλεκτρικού οξέος (και των παραπροϊόντων) έχουν ληφθεί από δεδομένα τα οποία λήφθηκαν από πατέντα της Myriant, που αποτελεί την μοναδική βιομηχανία που παράγει ηλεκτρικό οξύ από γλυκερόλη με μικροοργανισμούς *E.coli* [33].

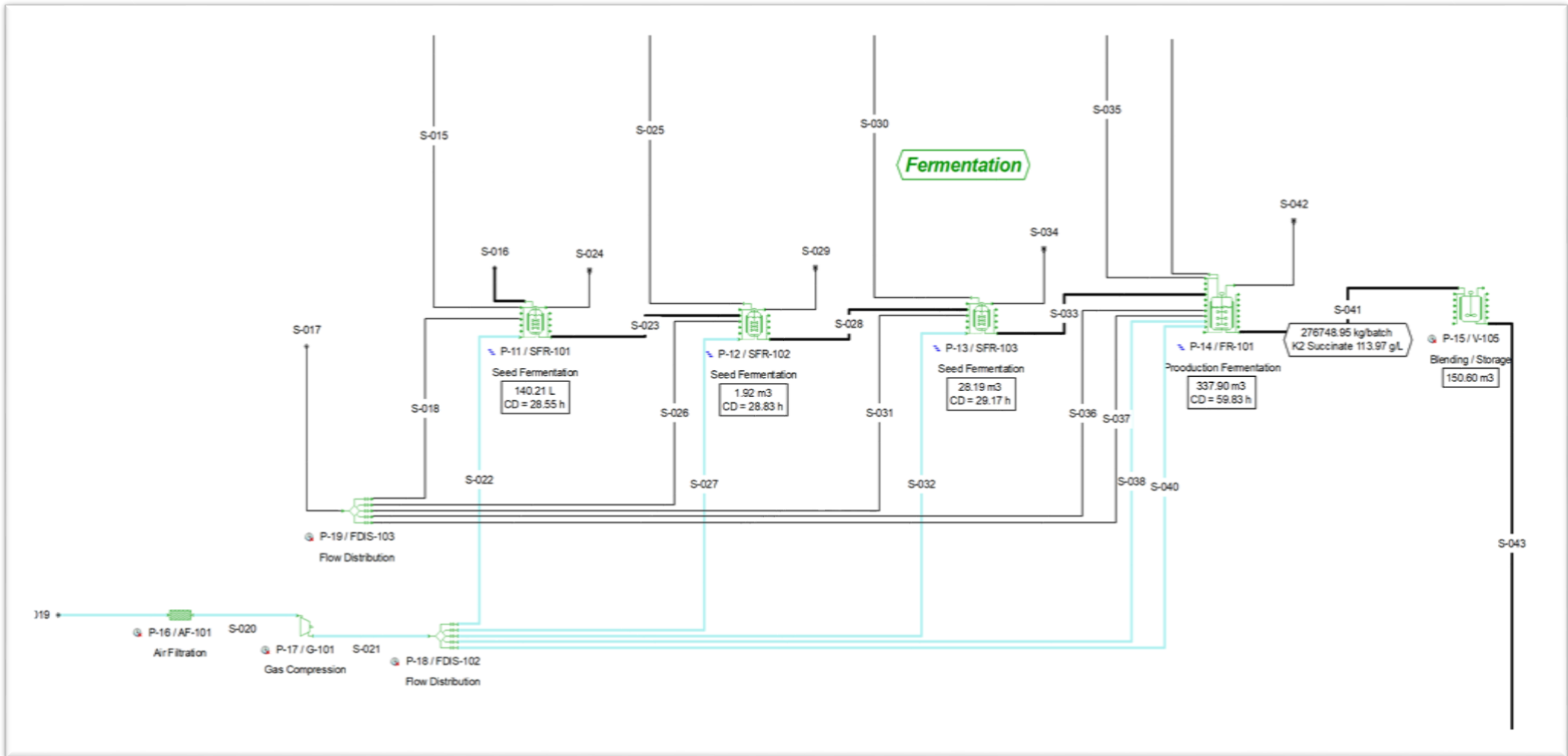
Μετά από κατάλληλη επεξεργασία και υπολογισμούς για την επίτευξη των συγκεντρώσεων όλων των συστατικών που παρουσιάζονται στην πατέντα στο τελικό προϊόν ζύμωσης, εισάγονται στο πρόγραμμα οι εμπειρικές εξισώσεις σε στοιχειομετρικές μάζας και όχι mole, ενώ εισάγεται και ένας αντίστοιχος βαθμός μετατροπής.

Οι στοιχειομετρικές εξισώσεις που εισήχθησαν στο λογισμικό παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8. Η πρώτη εξίσωση αφορά του βιοαντιδραστήρες καλλιέργειας (P-11 με P-13), ενώ οι επόμενες τρεις εξισώσεις αναφέρονται στην αντίδραση παραγωγής που λαμβάνει χώρα μόνο στον τελευταίο αντιδραστήρα (P-14) αλλά και στις αντιδράσεις εξουδετέρωσης των οξέων από το ρυθμιστικό αλκαλικό διάλυμα K_2CO_3 .

Στην συνέχεια, στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται το κομμάτι του διαγράμματος ροής που αναφέρεται στα παραπάνω (περιοχή 200), με τις αντίστοιχες πληροφορίες για τη σύσταση αλλά και τις συνθήκες του κάθε απεικονιζόμενου ρεύματος να παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και στον Πίνακα 9.

Πίνακας 8: Στοιχειομετρία Αντιδράσεων Συστήματος Ζύμωσης

Αντιδράσεις Ζύμωσης - Στοιχειομετρία	Μετατροπή
Παραγωγή Βιομάζας (Στοιχειομετρία μάζας)	
$2 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 100 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 1 \text{ K}_2\text{HPO}_4 + 1 \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 96 \text{ O}_2 \rightarrow$ $40 \text{ Βιομάζα} + 140 \text{ CO}_2 + 20 \text{ H}_2\text{O}$	90%
Παραγωγή Ηλεκτρικού Οξέος (Στοιχειομετρία Μάζας)	
$270 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \rightarrow 190 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 8 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $+ 5 \text{ Ακαθαρσίες} + 67 \text{ H}_2\text{O}$	100%
Εξουδετέρωση Ηλεκτρικού Οξέος	
(Γραμμομοριακή Στοιχειομετρία)	
$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	100%
Εξουδετέρωση Οξικού Οξέος	
(Γραμμομοριακή Στοιχειομετρία)	
$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	100%



Σχήμα 14: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 200 Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™.

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 200 (1).

Παράμετρος	S-015	S-016	S-017	S-018	S-019	S-020	S-021	S-022	S-023	S-024	S-025	S-026	S-027	S-028	S-029
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	0.095	0.014	57.106	0.006	135.263	135.263	135.263	0.031	0.113	0.033	1.429	0.006	0.422	1.513	0.457
Θερμοκρασία (°C)	37.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	25.0	37.0	37.0	37.0
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	3.013	3.013	1.013	1.013	1.013	1.013	3.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (ΜΤ/ παρτίδα)															
(NH₄)₂HPO₄	0.3301	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2282	0.0000	4.9575	0.0000	0.0000	3.6458	0.0000
Βιομάζα	0.0000	0.1419	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.1789	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	32.9772	0.0000
CaCl₂	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0156	0.0000	0.0000	0.0166	0.0000
CoCl₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000
FeCl₃(aq)	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0023	0.0000	0.0000	0.0024	0.0000
Γλυκερίνη	5.6584	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5658	0.0000	84.9851	0.0000	0.0000	8.5551	0.0000
HCl(aq)	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0052	0.0000	0.0000	0.0055	0.0000
Ακαθαρσίες	0.0075	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0075	0.0000	0.1133	0.0000	0.0000	0.1209	0.0000
K₂CO₃	0.0000	0.0000	22842.68	2.2697	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.2697	0.0000	0.0000	2.2697	0.0000	4.5395	0.0000
K₂HPO₄	0.4715	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4206	0.0000	7.0821	0.0000	0.0000	6.7327	0.0000
KH₂PO₄	0.3301	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2791	0.0000	4.9575	0.0000	0.0000	4.4667	0.0000
Άζωτο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	103763	103763	103763	23.3932	0.0000	23.4959	0.0000	0.0000	0.0000	323.3923	0.0000
Οξυγόνο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	31500.4	31500.4	31500.42	7.1017	0.0000	2.2491	0.0000	0.0000	0.0000	98.1756	0.0000
Νερό	88.3033	14.0440	34264.02	3.4046	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	106.7704	0.0000	1326.2543	3.4046	0.0000	1451.8285	0.0000

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 200 (2).

Παράμετρος	S-030	S-031	S-032	S-033	S-034	S-035	S-036	S-037	S-038	S-039	S-040	S-041	S-042	S-043
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	21.127	0.006	6.188	22.144	6.715	160.967	0.006	57.084	50.078	47.653	78.546	276.749	140.051	276.749
Θερμοκρασία (°C)	37.0	25.0	37.0	37.0	37.0	37.0	25.0	25.0	37.0	37.0	37.0	39.0	39.0	39.0
Πίεση (bar)	1.013	1.013	3.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	3.013	1.013	3.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (ΜΤ/ παρτίδα)														
(NH₄)₂HPO₄	73.3163	0.0000	0.0000	54.1848	0.0000	558.602 3	0.0000	0.0000	0.0000	128.1969	0.0000	566.3375	0.0000	566.3375
Βιομάζα	0.0000	0.0000	0.0000	488.523	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3981.4521	0.0000	3981.4521
CO₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1592.70	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	19483.8913	0.0000
FeCl₃(aq)	0.0335	0.0000	0.0000	0.0360	0.0000	0.2556	0.0000	0.0000	0.0000	0.2258	0.0000	0.5173	0.0000	0.5173
Γλυκερίνη	1256.851	0.0000	0.0000	126.541	0.0000	9576.04	0.0000	0.0000	0.0000	25639.37	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ακαθαρσίες	1.6758	0.0000	0.0000	1.7967	0.0000	12.7681	0.0000	0.0000	0.0000	34.1858	0.0000	541.5215	0.0000	541.5215
Οξικό Άλας	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1288.6075	0.0000	1288.6075
Ηλεκτρικό Άλας	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	30807.153	0.0000	30807.1531
K₂CO₃	0.0000	2.2697	0.0000	6.8092	0.0000	0.0000	2.2697	22833.600	0.0000	0.0000	0.0000	23.1900	0.0000	23.1900
K₂HPO₄	104.7376	0.0000	0.0000	100.082	0.0000	798.003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	810.7617	0.0000	810.7617
KH₂PO₄	73.3163	0.0000	0.0000	66.3943	0.0000	558.602	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	537.6734	0.0000	537.6734
MgSO₄(aq)	2.4928	0.0000	0.0000	2.6725	0.0000	18.9925	0.0000	0.0000	0.0000	10.2557	0.0000	31.9208	0.0000	31.9208
N₂	0.0000	0.0000	4746.958	0.0000	4767.36	0.0000	0.0000	0.0000	38415.544	0.0000	60253.6595	0.0000	98919.8092	0.0000
O₂	0.0000	0.0000	1441.085	0.0000	355.140	0.0000	0.0000	0.0000	11662.215	0.0000	18291.8436	0.0000	21647.1353	0.0000
Water	19614.07	3.4046	0.0000	21297.1	0.0000	149441	3.4046	34250.400	0.0000	21840.10	0.0000	238156.27	0.0000	238156.274

2.2.3 Καθαρισμός Προϊόντος Ζύμωσης (Περιοχή 300)

Ο παραγόμενος ζωμός ζύμωσης περιέχει σημαντική ποσότητα ακαθαρσιών, αιωρούμενη βιομάζα, μη ζυμωμένη γλυκερίνη αλλά και θρεπτικά συστατικά. Ο καθαρισμός του ζωμού ξεκινά με μια διαδικασία φυγοκέντρησης (disk-stack centrifugation) (P-20 / DS-101), η οποία αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος της αιωρούμενης βιομάζας. Ο ζωμός ζύμωσης υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία με μια διαδικασία διήθησης (microfiltration) για την ολική απομάκρυνση των στερεών και των μεγάλων μορίων, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα κατά την κρυστάλλωση στην καθαρότητα του κρυσταλλικού προϊόντος (P-21 / UF-101).

Ο φιλτραρισμένος ζωμός που δεν περιέχει πια καθόλου βιομάζα, διέρχεται μέσω μίας μικτής στήλης χρωματογραφίας, προκειμένου να απομακρυνθούν τα θρεπτικά συστατικά και άλατα που δεν έχουν αντιδράσει κατά τη ζύμωση και υπάρχουν συμπληρωματικά στο διάλυμα. Αυτή η μονάδα μικτής στήλης κατακρατά την πλειοψηφία των κατιόντων, συμπεριλαμβανομένων των κατιόντων καλίου (K^+) των ηλεκτρικών και οξικών αλάτων, που έχουν δημιουργηθεί κατά την προσθήκη του αλκαλικού K_2CO_3 στην διεργασία της ζύμωσης, αλλά και όλα τα ανιόντα που σχετίζονται με τα άλατα-θρεπτικά συστατικά που έχουν παρουσιαστεί στον Πίνακα 6.

Ο λόγος που επιλέχθηκε αυτή η εναλλακτική σε σύγκριση για παράδειγμα από την εναλλακτική της χρήσης ισχυρών οξέων – αλάτων (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.3), είναι πως θεωρήθηκε ενδιαφέρον ερώτημα το κατά πόσο μία τέτοια «πράσινη» τεχνολογία θα μπορούσε να εισαχθεί σε μία κατάντη παραγωγική διαδικασία (downstream processing) βιομηχανικής παραγωγής οργανικών οξέων (από οικονομικής άποψης).

Πριν την εισαγωγή του ρεύματος στο κομμάτι της χρωματογραφικής στήλης, έχει τοποθετηθεί στο διάγραμμα ροής (βλέπε Σχήμα 15) μία εικονική διεργασία (generic box), καθαρά για λόγους σχετιζόμενους με το περιβάλλον προσομοίωσης. Αναλυτικότερα, τα άλατα που υπάρχουν στο ρεύμα της ζύμωσης αναγνωρίζονται «by default» από το πρόγραμμα ως μη δισταμένα, συνεπώς για την κατακράτηση των ιόντων των αλάτων από την στήλη και τον ακριβή και λεπτομερή σχεδιασμό (και διαστασιολόγηση) της στήλης απαιτείται η εισαγωγή μίας εικονικής διεργασίας (P-22 / GBX-101), στην οποία θα εισάγονται αντιδράσεις διάστασης των αλάτων, μέσω των οποίων τα άλατα θα εμφανιστούν στην κανονική (ιονισμένη) τους μορφή. Οι αντιδράσεις μοντελοποιήθηκαν με βάση την παρακάτω στοιχειομετρία, ενώ τα αντίστοιχα ανιόντα – κατιόντα εισήχθησαν ονομαστικά ως ψευδοσυστατικά στο περιβάλλον προσομοίωσης:

Πίνακας 11: Στοιχειομετρία Αντιδράσεων Διάσπασης.

Αντιδράσεις Ζύμωσης - Στοιχειομετρία	Μετατροπή
Αντίδραση Διάσπασης 1 (Γραμμομοριακή Στοιχειομετρία)	
$C_4H_4K_2O_4 \rightarrow 2$ Κατιόντα Καλίου + Ανιόν Ηλεκτρικού Οξέος	100%
Αντίδραση Διάσπασης 2 (Γραμμομοριακή Στοιχειομετρία)	
$C_2H_3KO_2 \rightarrow 2$ Κατιόν Καλίου + Ανιόν Οξικού Οξέος	100%

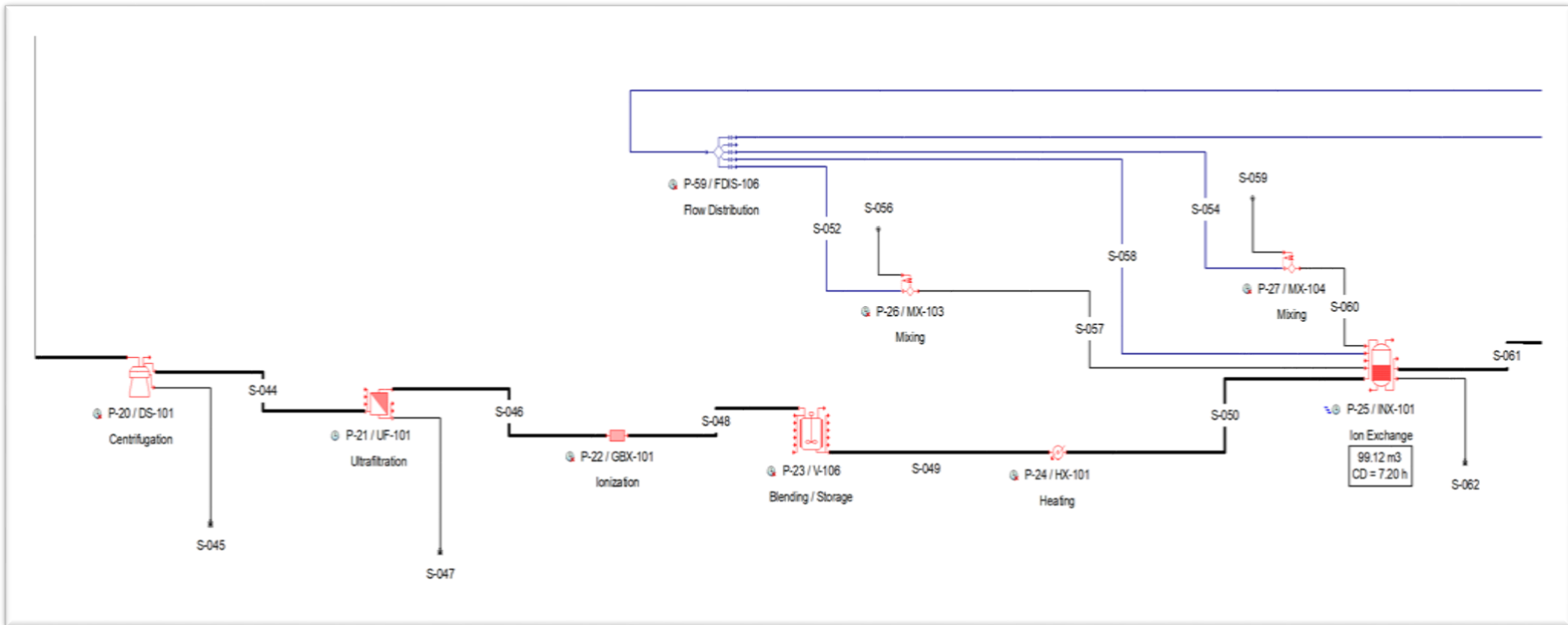
Αφού λοιπόν το προϊόν περάσει από την παραπάνω εικονική διεργασία (P-22 / GBX-101), στη συνέχεια αποστέλλεται στη δεξαμενή αποθήκευσης P-23, θερμαίνεται στους 52°C σε εναλλάκτη θερμότητας (P-24 / HX-101) έναντι ατμού και φορτώνεται στη στήλη ανταλλαγής ιόντων P-25. Η στήλη λειτουργεί με διαλείποντα τρόπο και έχει προγραμματιστεί ανεξάρτητα από την κύρια συνταγή (βλέπε στο Κεφάλαιο 4). Η στήλη λειτουργεί επίσης με εναλλασσόμενο τρόπο (stagger mode), με ένα επιπλέον σύνολο εξοπλισμού. Ο προγραμματισμός ρυθμίστηκε με ακρίβεια, ώστε πάντα μία στήλη να φορτώνεται με προϊόν, ενώ η άλλη στήλη πλένεται και αναγεννάται. Η διάρκεια ενός πλήρους κύκλου παρτίδας είναι ίση με 7.2 ώρες και αποτελείται από τις ακόλουθες λειτουργίες:

- *Φόρτωση*: Η στήλη φορτώνεται με το προς καθαρισμό προϊόν ζύμωσης, το οποίο ρέει μέσω της στήλης όσο τα ιόντα των αλάτων δεσμεύονται από αυτήν.
- *Έκπλυση 1*: Μετά την κατακράτηση των ιόντων αλατιού η ρητίνη πλένεται με νερό.
- *Αναγέννηση ανιόντων*: Τα ανιόντα της στήλης αναγεννούνται με αντίστοιχο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.
- *Έκπλυση 2*: Μια δεύτερη πλύση με νερό αφαιρεί το διάλυμα αναγέννησης και προετοιμάζει τη στήλη.
- *Αναγέννηση κατιόντων*: Τα κατιόντα της στήλης αναγεννούνται με αντίστοιχο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.
- *Έκπλυση 3*: Μια δεύτερη πλύση με νερό αφαιρεί το διάλυμα αναγέννησης και προετοιμάζει τη στήλη για τον επόμενο κύκλο της.

Τελικό στάδιο καθαρισμού πριν το σύστημα κρυστάλλωσης αποτελεί μία επεξεργασία σε στήλες ενεργού άνθρακα (P-31 / GAC-101), όπου ο ζωμός αποχρωματίζεται και οι περισσότερες ακαθαρσίες απομακρύνονται από το διάλυμα (broth decolourization). Το ρεύμα προϊόντος της στήλης χρωματογραφίας, φορτώνεται σε μια δεξαμενή εξισορρόπησης (P-29), θερμαίνεται μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας (P-30 / HX-102) και φορτώνεται σε μία στήλη ενεργού άνθρακα (P-31). Η στήλη αυτή λειτουργεί με διαλείποντα τρόπο και ανεξάρτητα από τις κύριες ασυνεχείς διεργασίες (όπως και η στήλη χρωματογραφίας-περισσότερα στο Κεφάλαιο 4). Προκειμένου να εξασφαλιστεί η συνεχής επεξεργασία του ζωμού, όπως και στην στήλη ιονανταλλαγής, η στήλη άνθρακα λειτουργεί με εναλλασσόμενο τρόπο (stagger mode), με μία επιπλέον μονάδα. Συνεπώς, υπάρχει πάντα μια στήλη που φορτώνεται όσο η άλλη αναγεννάτε. Οι τέσσερις επιμέρους λειτουργίες ενός πλήρους κύκλου της παραπάνω διάταξης είναι:

- *Φόρτωση*: Το διάλυμα φορτώνεται στη στήλη άνθρακα, η οποία το αποχρωματίζει, συγκρατώντας τις ακαθαρσίες (impurities).
- *Έκπλυση 1*: Η στήλη πλένεται με νερό.
- *Αναγέννηση στήλης*: Η στήλη αναγεννάται με διάλυμα NaOH..
- *Έκπλυση 2*: Μια δεύτερη πλύση με νερό αφαιρεί το διάλυμα αναγέννησης και προετοιμάζει τη στήλη για τον επόμενο κύκλο της.

Το αντίστοιχο κομμάτι της προσομοίωσης (περιοχή 300) παρουσιάζεται στο Σχήμα 15 και στο Σχήμα 16, ενώ οι αντίστοιχες πληροφορίες για τις συνθήκες και τις συστάσεις του εκάστοτε ρεύματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 12, τον Πίνακα 13 και τον Πίνακα 14.



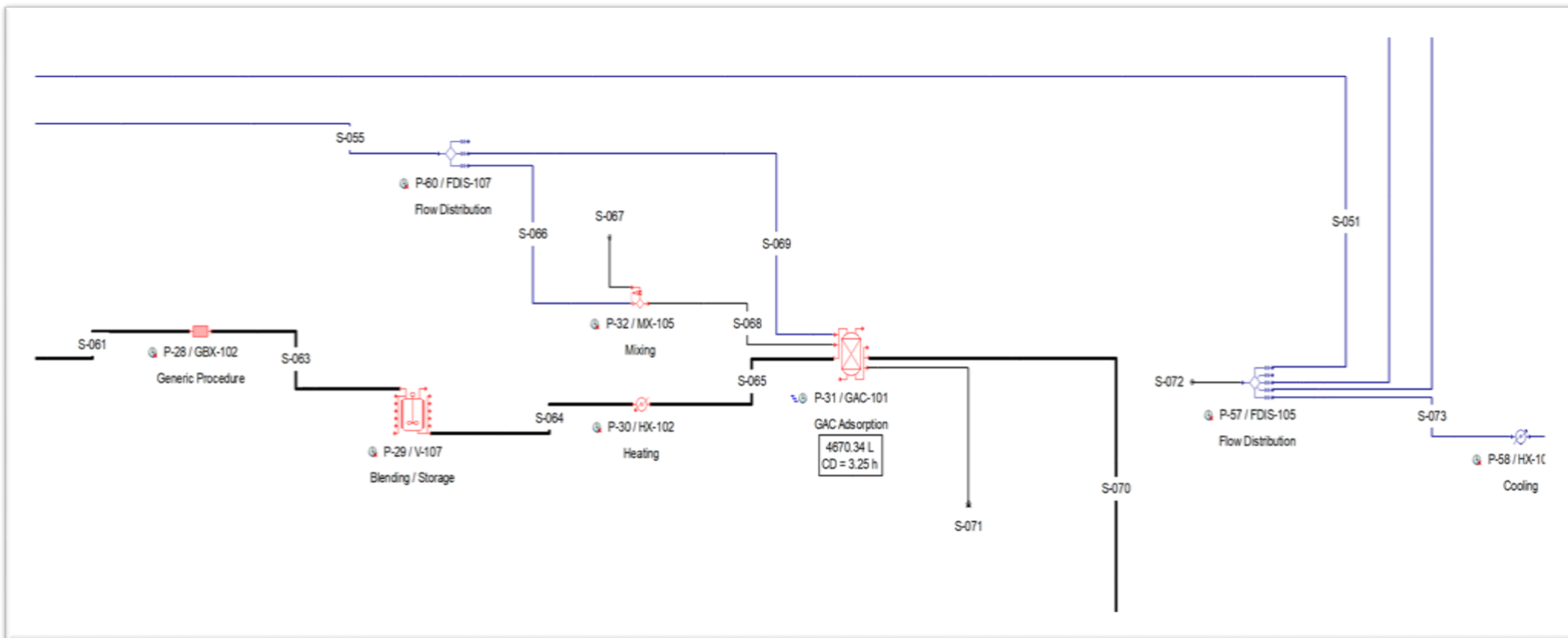
Σχήμα 15: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 300-Α Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™.

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 300-Α (1).

Παράμετρος	S-044	S-045	S-046	S-047	S-048	S-049	S-050	S-051	S-052
Μαζική Ροή (MT / παρτίδα)	248.306	28.442	248.040	0.2673	248.037	248.037	248.037	836.010	97.358
Θερμοκρασία (°C)	39.8	39.8	40.1	40.1	39.7	39.7	52.0	25.0	25.0
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)									
(NH ₄) ₂ HPO ₄	547.0792	19.2583	546.9287	0.1504	546.929	546.929	546.9287	0.0000	0.0000
Οξικό Ανιόν	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	748.734	748.734	748.7344	0.0000	0.0000
Βιομάζα	39.8145	3941.638	0.0000	39.8145	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CaCl ₂	1.9345	0.0681	1.9340	0.0005	1.9340	1.9340	1.9345	0.0000	0.0000
CoCl ₂	0.0625	0.0022	0.0624	0.0000	0.0624	0.0624	0.0625	0.0000	0.0000
CuCl ₂	0.0312	0.0011	0.0312	0.0000	0.0312	0.0312	0.0312	0.0000	0.0000
FeCl ₃ (aq)	0.4997	0.0176	0.4996	0.0001	0.4996	0.4996	0.4996	0.0000	0.0000
HCl(aq)	1.1388	0.0401	1.1385	0.0003	1.1385	1.1385	1.1388	0.0000	0.0000
Ακαθαρσίες	523.1070	18.4144	522.9632	0.1438	522.963	522.963	523.1070	0.0000	0.0000
Οξικό Άλας	1244.788	43.8191	1244.446	0.3422	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Κατιόν Καλίου	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	12469.3	12469.3	12469.26	0.0000	0.0000
Ηλεκτρικό Άλας	29759.56	1047.597	29751.37	8.1823	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
K ₂ CO ₃	22.4014	0.7886	22.3952	0.0062	22.3952	22.3952	22.3952	0.0000	0.0000
K ₂ HPO ₄	783.1917	27.5700	782.9764	0.2153	782.976	782.976	782.9764	0.0000	0.0000
KH ₂ PO ₄	519.3898	18.2836	519.2470	0.1428	519.247	519.247	519.2470	0.0000	0.0000
MgSO ₄ (aq)	30.8353	1.0855	30.8268	0.0085	30.8268	30.8268	30.8268	0.0000	0.0000
Ηλεκτρικό Ανιόν	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	17775.6	17775.6	17775.64	0.0000	0.0000
Νερό	214832.8	23323.50	214614.5	218.282	214615	214615	214614.5	836010.32	97358.03

Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 300-Α (2).

Παράμετρος	S-054	S-056	S-057	S-058	S-059	S-060	S-061	S-062
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	47.337	14.142	33.194	183.617	47.653	183.617	47.653	183.617
Θερμοκρασία (°C)	50.3	50.3	50.3	26.4	40.4	26.4	40.4	37.0
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)								
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	546.9287
Οξικό Ανιόν	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	748.7344	0.0000
CaCl ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.9340
CoCl ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0624
CuCl ₂	0.0000	10923.53	10923.53	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0312
FeCl ₃ (aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4996
HCl(aq)	0.0000	4063.634	4063.634	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3895.4598
NaOH(aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	8717.08	8717.08	0.0000	8019.7097
Ακαθαρσίες	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	522.9632	0.0000
Οξικό Άλας	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Κατιόν Καλίου	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	12469.255
Ηλεκτρικό Άλας	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
K ₂ CO ₃	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	22.3952
K ₂ HPO ₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	782.9764
KH ₂ PO ₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	519.2470
MgSO ₄ (aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	30.8268
Ηλεκτρικό Ανιόν	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	17775.64	0.0000
Νερό	200492.7	169.3183	97527.35	491606	8717.08	209210	214614.5	777542.49



Σχήμα 16: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 300-B Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™.

Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 300-B.

Παράμετρος	S-051	S-055	S-063	S-064	S-065	S-066	S-067	S-068	S-069	S-070	S-071	S-072	S-073
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	8360.10	46.553	233.662	233.662	233.662	11.809	1.027	12.835	34.745	233.139	47.077	1011.583	14.118
Θερμοκρασία (°C)	25.0	25.0	52.1	52.1	60.0	25.0	25.0	25.0	25.0	60.0	25.0	25.0	25.0
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)													
Οξικό Οξύ	0.0000	0.0000	761.4134	761.4134	761.4134	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	761.4134	0.0000	0.0000	0.0000
Ακαθαρσίες	0.0000	0.0000	522.9632	522.9632	522.9632	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	522.9632	0.0000	0.0000
ΝαOH(aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	513.415	513.415	0.0000	0.0000	472.3415	0.0000	0.0000
Ηλεκτρικό Οξύ	0.0000	0.0000	18081.88	18081.88	18081.88	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	18081.883	0.0000	0.0000	0.0000
Νερό	836010.3	46553.80	214295.6	214295.6	214295.6	11808.5	513.415	12322.0	34745.27	214295.57	46081.462	1011583.3	14118.519

2.2.4 Κρυστάλλωση Ηλεκτρικού Οξέος και Ανάκτηση Προϊόντος (Περιοχή 400)

Στο σημείο αυτό, το διάλυμα που έχει προκύψει από την τελευταία διεργασία (P-31) έχει καθαριστεί πλήρως από βιομάζα, στερεά, άλατα και ακαθαρσίες και μένει πλέον η τελική κρυστάλλωση του προϊόντος από το παραγόμενο διάλυμα νερού-ηλεκτρικού οξέος-οξικού οξέος. Το ρεύμα αυτό έχει σύσταση 7.7 wt.% ηλεκτρικό οξύ, 0.4 wt.% οξικό οξύ και 91.9 wt.% νερό. Η ποσότητα νερού είναι πολύ μεγάλη και κρίνεται επιθυμητό να απομακρυνθεί, καθώς διαφορετικά ο όγκος των κρυσταλλωτήρων θα ήταν υπερβολικά υψηλός (όπως και οι απαιτήσεις ψυκτικών). Επιπρόσθετα, όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 1.3.3 η ιδιότητα του ηλεκτρικού οξέος που εκμεταλλευόμαστε είναι η διαλυτότητα του, συνεπώς αυτό που προτιμάται ως σχεδιαστικός στόχος είναι η επίτευξη όσο το δυνατόν υψηλότερων συγκεντρώσεων ηλεκτρικού οξέος στο διάλυμα.

Πιο συγκεκριμένα, κάνοντας την παραδοχή πως η διαλυτότητα του ηλεκτρικού οξέος στο διάλυμα μπορεί να προσεγγιστεί με αυτή του ηλεκτρικού οξέος αντίστοιχης συγκέντρωσης σε διάλυμα καθαρού νερού (αγνοώντας δηλαδή την αλληλεπίδραση που πιθανώς να έχει με το οξικό οξύ) και με βάση θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και σχεδιαστικές προσεγγίσεις βασισμένες στα δεδομένα και τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 1.3.3, η διαλυτότητα του ηλεκτρικού οξέος στους 34°C είναι 110 g/L και στους 4°C είναι 30 g/L. Συνεπώς απομακρύνοντας σημαντική ποσότητα νερού, συγκεντρώνοντας το διάλυμα σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρικού οξέος (μεγαλύτερες των 110 g/L μέχρι και 400-500 g/L), το εξέχων ηλεκτρικό οξύ κατά την διαδικασία της κρυστάλλωσης θα διαχωριστεί. Επίσης, σημειώνεται πως η διαλυτότητα του οξικού οξέος είναι πάρα πολύ υψηλή σε σύγκριση με την συγκέντρωση του στο διάλυμα, συνεπώς δεν κρυσταλλώνεται μαζί με το ηλεκτρικό οξύ (παρά μόνο ένα μικρό ποσοστό ως προσμίξεις κυρίως επιφανειακά, το οποίο είναι δύσκολο να αποφευχθεί σε βιομηχανικό επίπεδο).

Για τον λόγο αυτό έχει σχεδιαστεί πλήρες σύστημα κρυστάλλωσης το οποίο αποτελείται από μία πληθώρα διεργασιών συμπεριλαμβανομένου ενός εξατμιστήρα, δύο συνεχών κρυσταλλωτήρων αλλά και διατάξεων φυγοκέντρισης των κρυστάλλων και ξήρανσης αυτών. Ξεκινώντας με την διεργασία της εξάτμισης, ο καθαρισμένος ζωμός προθερμαίνεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας (P-35 HX-103) και στη συνέχεια διέρχεται μέσω ενός εξατμιστήρα τεσσάρων σταδίων (P-36 / EV-101), ο οποίος συμπυκνώνει το διάλυμα μέχρι συγκέντρωσης ηλεκτρικού οξέος στα 45 wt. %. Το επόμενο βήμα είναι η ανάκτηση του ηλεκτρικού οξέος από το καθαρισμένο διάλυμα μέσω κρυστάλλωσης.

Για την κρυστάλλωση του προϊόντος, έχει σχεδιαστεί ένα σύστημα κρυστάλλωσης δύο σταδίων (two-stage crystallization). Στον πρώτο κρυσταλλωτήρα πραγματοποιείται ψύξη του διαλύματος στους 34°C (P-41) με χρήση βοηθητικής παροχής ψυκτικού νερού, ενώ στον δεύτερο κρυσταλλωτήρα (P-42) το διάλυμα ψύχεται στους 4°C με χρήση ψυκτικού. Το παραγόμενο στερεό από το σύστημα αυτό είναι οι κρύσταλλοι του ηλεκτρικού οξέος, ενώ στην υγρή φάση (mother liquor) υπάρχει μία ποσότητα ηλεκτρικού οξέος στα όρια της διαλυτότητας του (30 g/L), οξικό οξύ και νερό.

Ο πολτός (slurry) φορτώνεται σε σύστημα φυγοκέντρωσης – basket centrifugation (P-44 / BCFD-101), η οποία διαχωρίζει τους κρυστάλλους από την υγρή φάση (mother liquor). Η μονάδα φυγοκέντρωσης (P-44) λειτουργεί με διαλείποντα τρόπο και ανεξάρτητα από την κύρια συνταγή των κυρίων διαλειπουσών διεργασιών, εκτελώντας τις ακόλουθες λειτουργίες:

- *Φιλτράρισμα:* Ο πολτός φιλτράρεται ενώ είναι φορτωμένος στη φυγόκεντρο. Οι κρύσταλλοι συγκρατούνται, ενώ το διήθημα διαχωρίζεται.
- *Πλύση:* Οι κρύσταλλοι που συγκρατήθηκαν προηγουμένως πλένονται με νερό εντός της συσκευής.
- *Εκφόρτωση:* Η συσκευή αδειάζει.

Ως διεργασία διαλείπουσας λειτουργίας, η συγκεκριμένη μονάδα φυγοκέντρωσης λειτουργεί με εναλλασσόμενο τρόπο (stagger mode), με μία επιπλέον συσκευή. Οι διαχωρισμένοι κρύσταλλοι από το P-44 τελικά ξηραίνονται σε μια διαδικασία περιστροφικής ξήρανσης (P-48 / RDR-101). Η είσοδος αέρα αντλείται με ανεμιστήρα (P-45). Στη συνέχεια, η ροή του αέρα χωρίζεται σε έναν διανομέα ροής (P-46). Μέρος του αέρα προθερμαίνεται σε εναλλάκτη θερμότητας (P-47) έναντι ατμού και στη συνέχεια εισάγεται στο σύστημα ξήρανσης (P-48) ενώ ο υπόλοιπος αέρας ψύχει τους αποξηραμένους κρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι εξέρχονται από το σύστημα ξήρανσης με περιεκτικότητα σε υγρασία περίπου 5% w/w με καθαρότητα σε ηλεκτρικό οξύ έως 99.9% (polymer grade succinic acid).

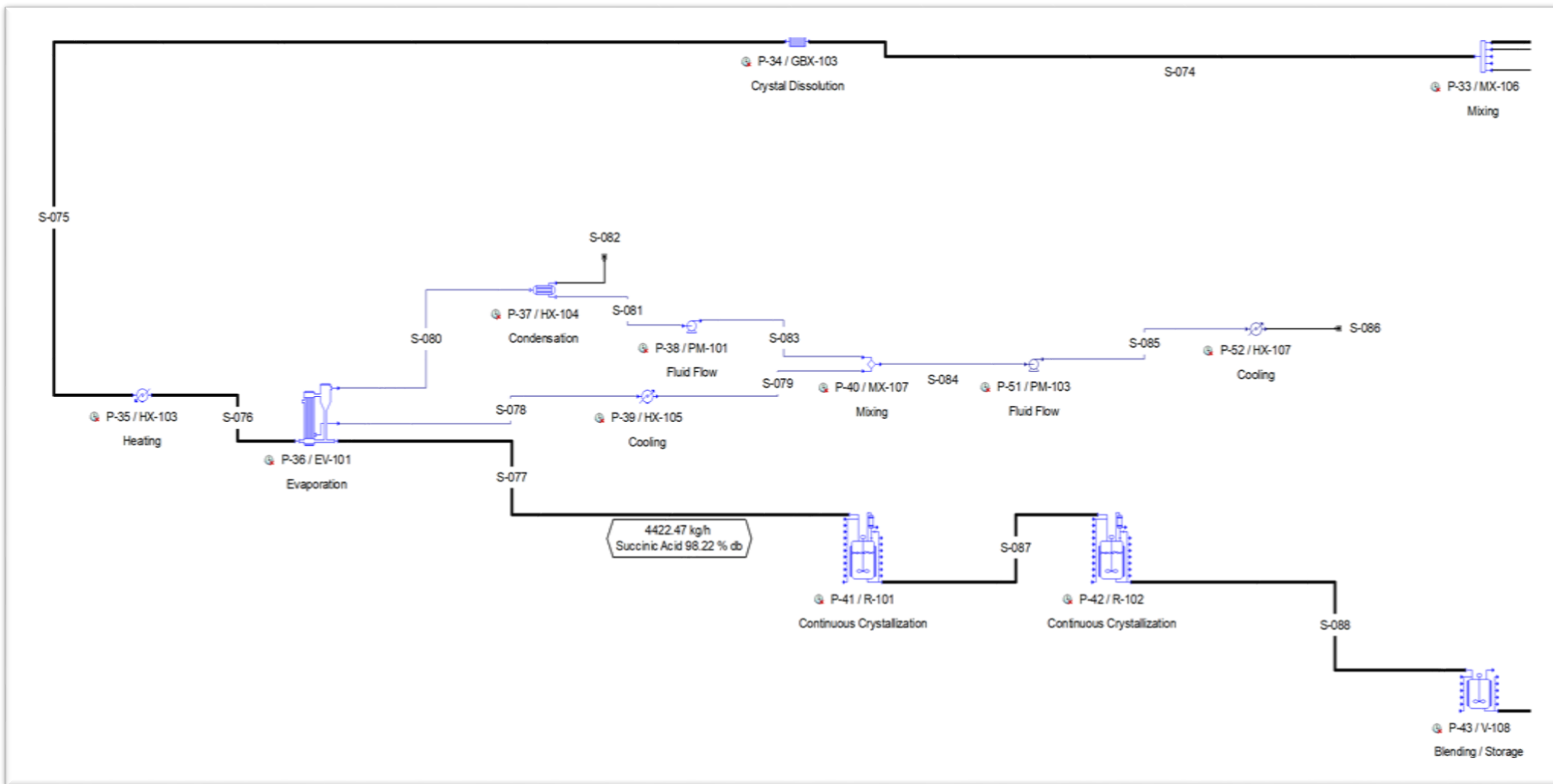
Το μητρικό υγρό (mother liquor) και το νερό πλύσης από τη φυγόκεντρο περιέχουν σημαντική ποσότητα διαλυμένου ηλεκτρικού οξέος. Για τον λόγο αυτό έχει σχεδιαστεί ένα σύστημα ανακύκλωσης του συγκεκριμένου ρεύματος και επανατροφοδότησης του στο σύστημα της κρυστάλλωσης.

Ολόκληρη η ποσότητα ρευστού πλύσης ανακυκλώνεται πίσω μέσω του αναμίκτη P-33 / MX-106, όπου αναμιγνύεται με το ρεύμα που έρχεται από την στήλη ενεργού άνθρακα, πριν εισαχθεί στο τμήμα κρυστάλλωσης. Παράλληλα, μέρος του μητρικού υγρού ανακυκλώνεται,

μέσω διαχωριστή (P-49 / FSP-102). Ο λόγος που δεν ανακυκλώνεται όλη η ποσότητα του συγκεκριμένου ρεύματος είναι πως υπάρχει ο κίνδυνος συσσώρευσης (accumulation) και μη ορθής λειτουργίας με συνέπεια την αδυναμία του προσομοιωτή να λύσει τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας.

Τα ρεύματα ανακύκλωσης μπορεί να περιέχουν μερικούς πυρήνες και μικρούς κρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι αυτοί διαλύονται εκ νέου μέσω μίας ακόμα εικονικής διεργασίας (P-34 / GBX-103), αφού τα δύο αυτά ρεύματα (που δυνητικά περιέχουν ποσότητες μικρών κρυστάλλων) αναμιχθούν με το κύριο ρεύμα εξόδου της στήλης ενεργού άνθρακα. Η εικονική αυτή διεργασία πρακτικά μετασχηματίζει εντός του περιβάλλοντος τους κρυστάλλους σε διαλυμένο ηλεκτρικό οξύ (δηλώνοντας στην ουσία το παραπάνω φυσικό φαινόμενο εντός του περιβάλλοντος προσομοίωσης).

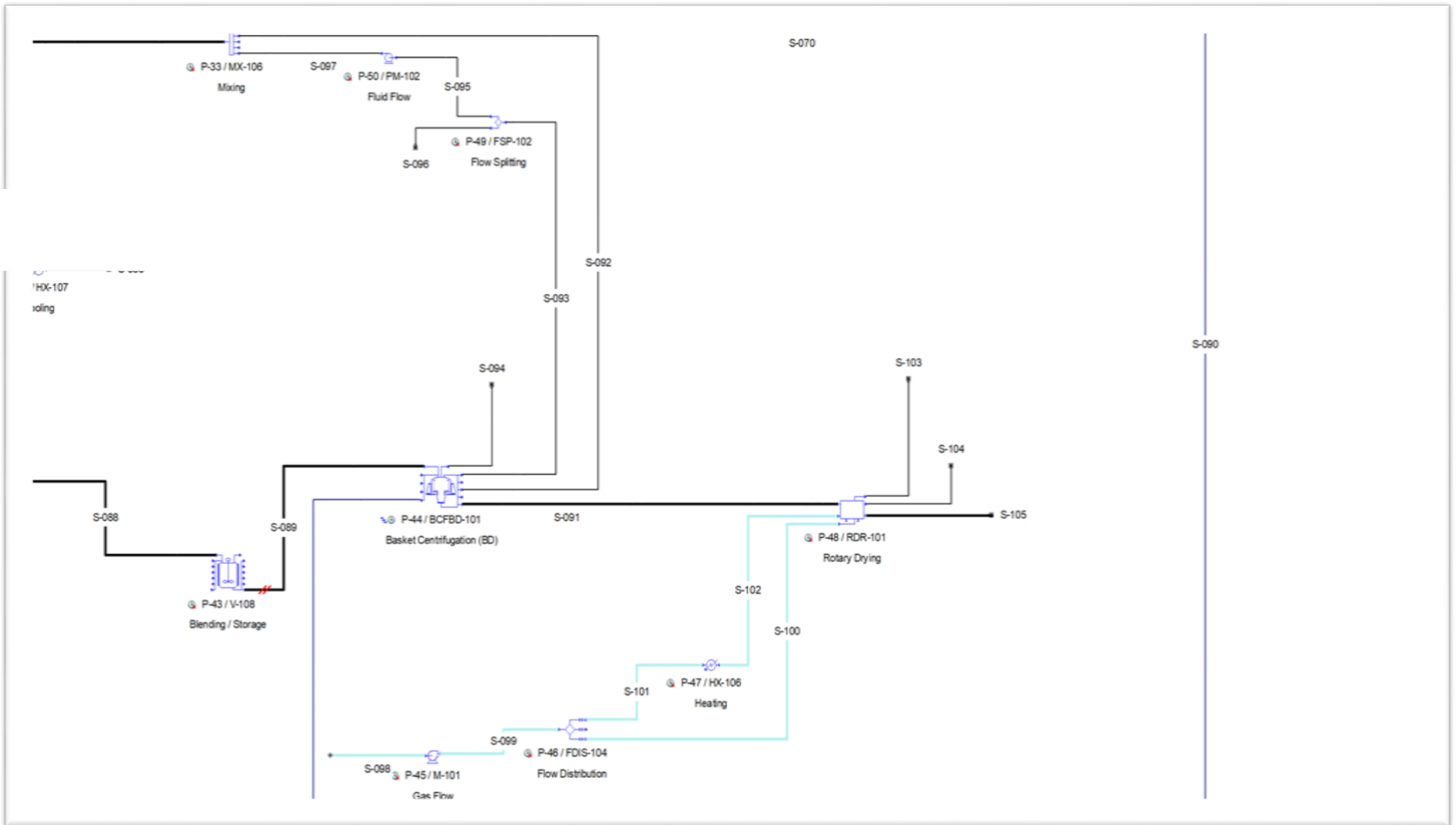
Όλες οι παραπάνω διεργασίες, καθώς και ένας σημαντικός αριθμός βοηθητικού εξοπλισμού (συστήματα συμπύκνωσης και ψύξης των υδρατμών από τον εξατμιστήρα) ο οποίος δεν έχει αναλυθεί εκτενέστερα καθώς κρίθηκε σκόπιμη μία πιο αναλυτική περιγραφή των κυριών συσκευών του συστήματος κρυστάλλωσης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 17 και το Σχήμα 18. Η αντίστοιχη πληροφορία για τη σύσταση των απεικονιζόμενων ρευμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 15, τον Πίνακα 16 και τον Πίνακα 17.



Σχήμα 17: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 400-Α Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™.

Πίνακας 15: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 400-Α.

Παράμετρος	S-074	S-075	S-076	S-077	S-078	S-079	S-080	S-081	S-082	S-083	S-084	S-085	S-086	S-087	S-088
Μαζική Ροή (MT / παρτίδα)	258.830	258.830	258.830	44.102	139.184	139.184	75.544	75.544	0.0000	75.544	214.728	214.728	214.728	44.102	44.102
Θερμοκρασία (°C)	54.8	54.8	95.0	80.0	114.4	60.0	80.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.1	25.0	34.0	4.0
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.169	1.169	0.473	0.450	0.450	1.450	1.169	6.169	6.169	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)															
Οξικό Οξύ	972.644	972.6441	972.6441	360.0695	397.0637	397.064	215.511	215.511	0.0000	215.5110	612.5747	612.5747	612.5747	360.0695	360.0695
Ηλεκτρικό Οξύ	18765.2	19877.0	19877.0	19877.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	4377.2094	1164.8335
Κρύσταλλοι Ηλεκτρικού Οξέος	1111.78	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	15499.786	18712.162
Νερό	237980	237980	237980	23865	138787.1	138787	75328.3	75328.3	0.0000	75328.327	214115.46	214115.46	214115.46	23864.834	23864.834



Σχήμα 18: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 400-B Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™.

Πίνακας 16: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 400-B (1).

Παράμετρος	S-088	S-089	S-090	S-091	S-092	S-093	S-094	S-095	S-096
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	44.102	44.102	14.119	22.057	15.218	20.946	0.016	10.473	10.473
Θερμοκρασία (°C)	4.0	4.0	15.0	10.8	10.8	4.0	4.5	4.0	4.0
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)									
Οξικό Οξύ	360.0695	360.0695	0.0000	1.6435	64.0356	294.3904	0.0000	147.1952	147.1952
Άζωτο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	12.4394	0.0000	0.0000
Οξυγόνο	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3.7764	0.0000	0.0000
Ηλεκτρικό Οξύ	1164.8335	1164.8335	0.0000	5.3168	207.1567	952.3600	0.0000	476.1800	476.1800
Κρύσταλλοι Ηλεκτρικού Οξέος	18712.1615	18712.1615	0.0000	17506.8258	1018.2141	187.1216	0.0000	93.5608	93.5608
Νερό	23864.8344	23864.8344	14118.519	4542.7725	13928.8537	19511.727	0.0000	9755.8635	9755.8635

Πίνακας 17: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 400-B (2).

Παράμετρος	S-097	S-098	S-099	S-100	S-101	S-102	S-103	S-104	S-105
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	10.473	195.358	195.358	55.453	139.905	55.849	10.473	143.123	18.436
Θερμοκρασία (°C)	4.0	25.0	27.4	27.4	27.4	35.0	4.0	70.0	35.0
Πίεση (bar)	2.013	1.013	1.033	1.033	1.033	1.013	2.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)									
Οξικό Οξύ	147.1952	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	147.1952	0.0000	1.6435
Άζωτο	0.0000	149862.6999	149862.6999	42538.7560	107323.944	42538.756	0.0000	107323.94	0.0000
Οξυγόνο	0.0000	45495.4121	45495.4121	12913.9421	32581.4700	12913.942	0.0000	32581.470	0.0000
Ηλεκτρικό Οξύ	476.1800	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	476.1800	0.0000	0.0000
Κρύσταλλοι Ηλεκτρικού Οξέος	93.5608	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	93.5608	0.0000	17512.1426
Νερό	9755.8635	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	396.4637	9755.8635	3224.5305	921.7782

2.3 Διάγραμμα Ροής Ακατέργαστης Γλυκερόλης

Η τροφοδοσία της μονάδας είναι ένα ρεύμα ακατέργαστης γλυκερόλης, όπως αυτό λαμβάνεται από τις βιομηχανίες βιοντίζελ (αφού έχει ανακτηθεί η μεθανόλη). Σε ανάλογη μελέτη που έχει γίνει στο περιβάλλον του SuperPro Designer™ (για την παραγωγή βιοντίζελ) και είναι καταχωρημένη στην βιβλιοθήκη του προγράμματος, αλλά και από βιβλιογραφικές πηγές επιλέγεται μια μέση σύσταση του μίγματος ακατέργαστης γλυκερόλης και εισάγεται στο λογισμικό ένα μίγμα (stock mixture), με την παρακάτω ποσοστιαία κατά βάρος σύσταση:

Πίνακας 18: Σύσταση τροφοδοσίας ακατέργαστης γλυκερόλης.

Συστατικά	w/w %
Γλυκερόλη	75
Ακαθαρσίες	1
Άλατα	2
Νερό	22

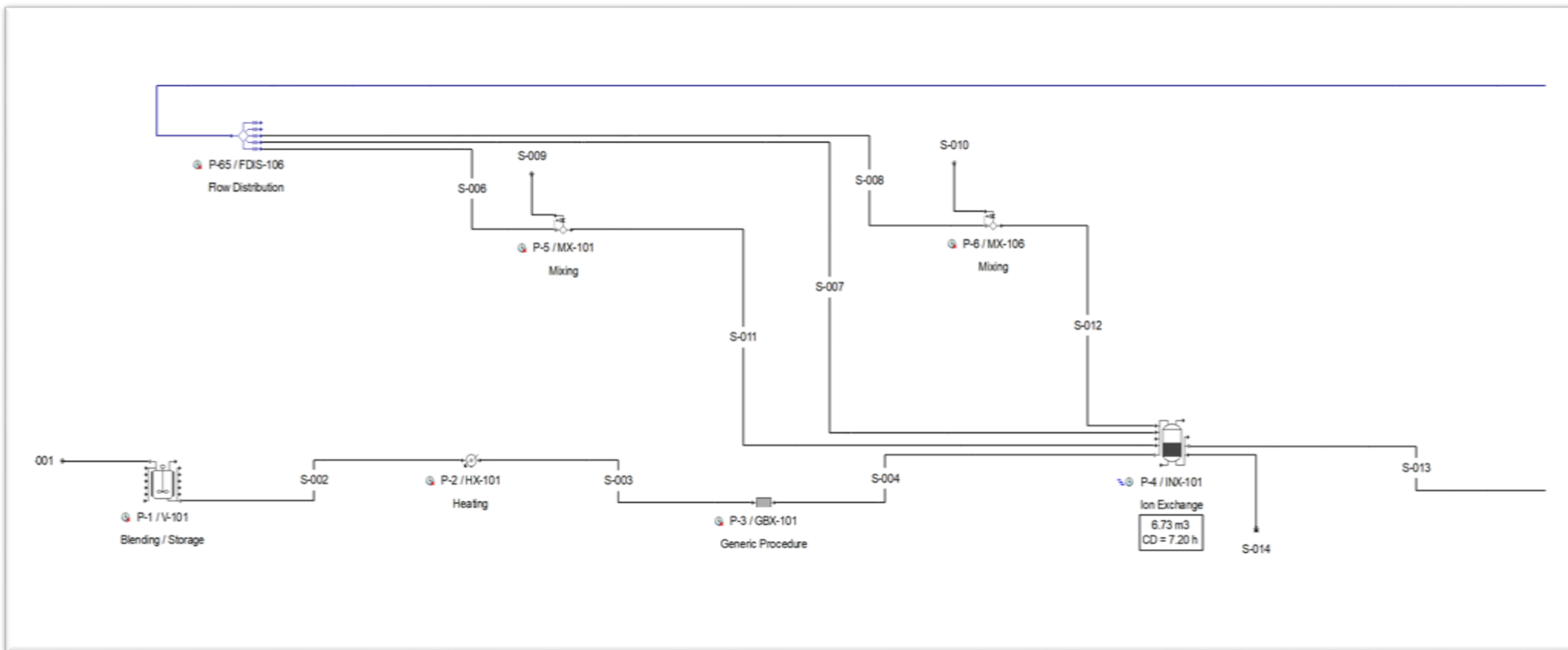
Πρέπει να γίνουν δύο σημαντικές επισημάνσεις. Αρχικά τα άλατα έχουν εισαχθεί ως ψευδοσυστατικό στο περιβάλλον, καθώς για κάθε βιομηχανία βιοντίζελ μπορεί να είναι διαφορετικά (ανάλογα με την καταλυτική διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοντίζελ) και προτιμήθηκε να κρατηθεί μία πιο γενικευμένη προσέγγιση στην μελέτη. Επίσης οι ακαθαρσίες συνήθως είναι είτε κάποια οξέα μακράς αλυσίδας, είτε άλλες απροσδιόριστες προσμίξεις που προκύπτουν από την εκάστοτε παραγωγική διαδικασία.

Το ρεύμα τροφοδοσίας ακατέργαστης γλυκερίνης αποθηκεύεται σε δεξαμενή αποθήκευσης (P-1 / V-101) και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 50°C μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας (P-2 / HX-101) έναντι ατμού. Η θερμαινόμενη ακατέργαστη γλυκερόλη επεξεργάζεται περαιτέρω από μια στήλη ανταλλαγής ιόντων μικτής κλίνης (P-4/INX-101), για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ανιόντων και κατιόντων των αλάτων που μπορεί να έχουν ανασταλτική δράση στο σύστημα ζύμωσης, αλλά και να δράσουν ως επιμόλυνση στο παραγόμενο κρυσταλλικό ηλεκτρικό οξύ. Τα κατακρατούμενα ιόντα αλάτος εγκαταλείπουν τη στήλη και αποστέλλονται σε επεξεργασία λυμάτων. Η μονάδα χρωματογραφίας (P-4) λειτουργεί με διαλείποντα τρόπο. Ένας πλήρης κύκλος της στήλης αποτελείται από τις παρακάτω ενέργειες, οι οποίες έχουν εισαχθεί και προγραμματιστεί αναλυτικά στο περιβάλλον του προσομοιωτή:

- *Φόρτωση:* Η στήλη φορτώνεται με την σύνθετη ακατέργαστη πρώτη ύλη γλυκερόλης που ρέει μέσω της στήλης όσο τα ιόντα των αλάτων δεσμεύονται από αυτήν.

- *Έκπλυση 1:* Μετά την κατακράτηση των ιόντων αλατιού η ρητίνη πλένεται με νερό.
- *Αναγέννηση ανιόντων:* Τα ανιόντα της στήλης αναγεννούνται με αντίστοιχο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.
- *Έκπλυση 2:* Μια δεύτερη πλύση με νερό αφαιρεί το διάλυμα αναγέννησης και προετοιμάζει τη στήλη.
- *Αναγέννηση κατιόντων:* Τα κατιόντα της στήλης αναγεννούνται με αντίστοιχο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.
- *Έκπλυση 3:* Μια δεύτερη πλύση με νερό αφαιρεί το διάλυμα αναγέννησης και προετοιμάζει τη στήλη για τον επόμενο κύκλο της.

Η μονάδα χρωματογραφίας λειτουργεί με εναλλασσόμενο τρόπο (stagger mode) με μία επιπλέον στήλη έτσι ώστε να υπάρχει πάντα μια μονάδα φόρτωσης και καθαρισμού ακατέργαστου σιροπιού γλυκερίνης (φάση φόρτωσης), όσο η δεύτερη μονάδα αναγεννάται (από φάση έκπλυσης 1, μέχρι έκπλυση 3). Το ρεύμα καθαρισμένης γλυκερίνης κατευθύνεται στη συνέχεια στο τμήμα προετοιμασίας-αποστείρωσης, όπως αυτό περιεγράφηκε στο Κεφάλαιο 2.2.1. Η συνέχεια του διαγράμματος ροής είναι παρόμοια με αυτή του παραπάνω κεφαλαίου και δεν θα αναλυθεί περαιτέρω. Παρόλα αυτά παρουσιάζεται το κομμάτι το οποίο αλλάζει (Περιοχή 100), στο Σχήμα 19 και στον αντίστοιχο Πίνακα 19 .



Σχήμα 19: Διάγραμμα Ροής Περιοχής 100 Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™ Για Την Περίπτωση Ακατέργαστης Γλυκερόλης.

Πίνακας 19: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Περιοχής 100 Designer Για Την Περίπτωση Ακατέργαστης Γλυκερόλης.

Παράμετρος	S-001	S-002	S-003	S-004	S-005	S-006	S-007	S-008	S-009	S-010	S-011	S-012	S-013	S-014
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	48.776	48.776	48.776	48.776	6.607	33.360	13.605	48.777	47.653	183.617	18.206	4.273	47.653	54548.4696
Θερμοκρασία (°C)	25.0	25.0	50.0	50.3	25.0	25.0	25.0	25.0	37.0	37.0	25.0	25.0	40.4	25.2
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)														
Γλυκερίνη	36582.5	36582.45	36582.45	36582.5	0.0000	0.0000	0.0000	36582.453	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	36582.4532	0.0000
Ακαθαρσίες	487.766	487.7660	487.7660	487.766	0.0000	0.0000	0.0000	487.7660	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	487.7660	0.0000
Άλατα	0.0000	0.0000	0.0000	0.0364	0.0282	0.0364	0.0282	0.0364	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HCl(aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	275.7607	0.0000	275.7607	0.0000	0.0000	264.2707
NaOH(aq)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	591.5454	0.0000	591.5454	0.0000	544.2218
Ανιόντα Αλάτων	0.0000	0.0000	0.0000	591.990	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	591.9896
Κατιόντα Αλάτων	0.0000	0.0000	0.0000	383.543	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	383.5425
Νερό	10730.9	10730.85	10730.85	10730.9	6606.77	33360.6	13605.54	10730.853	11.4900	591.5454	6618.2577	14197.089	10730.8529	52764.4451

2.4 Διάγραμμα Ροής Σιροπιού Γλυκόζης

Η τροφοδοσία στην τελευταία εναλλακτική είναι ένα διάλυμα σιροπιού γλυκόζης 95% (προϊόν επεξεργασίας καλαμποκιού). Το 95% δεν αποτελεί την σύσταση της γλυκόζης στο συνολικό διάλυμα, αλλά το ποσοστό που καταλαμβάνει η γλυκόζη επί των συνολικών σακχάρων (μαλτόζη, μαλτοτρίοζη, κ.α.) Η κατά βάρος σύσταση του συγκεκριμένου εμπορικού προϊόντος παρουσιάζεται στον Πίνακα 20:

Πίνακας 20: Σύσταση Τροφοδοσίας Σιροπιού Γλυκόζης 95%.

Συστατικά	w/w %
Γλυκόζη	67.8635
Μαλτόζη	1.6892
Μαλτοτρίοζη	1.2396
DP _n	0.1933
Διαλυτές Πρωτεΐνες	0.0085
Ακαθαρσίες	0.0043
Νερό	29.0016

Το συγκεκριμένο διάλυμα κατευθύνεται στην Περιοχή 100 και υποβάλλεται στην ακριβώς ίδια διαδικασία με αυτή που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2.2.1 (και αναπαρίσταται στο Σχήμα 13). Γενικότερα το σύνολο των διεργασιών και του διαγράμματος ροής είναι ίδιο με τα δύο διαγράμματα ροής που αναλύθηκαν παραπάνω, με αποκλειστική και πολύ σημαντική διαφορά τη χρήση διαφορετικής πρώτης ύλης και την αξιοποίηση διαφορετικής τεχνολογίας ζύμωσης. Συνεπώς, στο κεφάλαιο αυτό θα παρατεθούν μόνο οι διαφοροποιήσεις στο κομμάτι της ζύμωσης. Επισημαίνεται επίσης πως μετά την παραγωγή του ζωμού, η κατάντη επεξεργασία είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2.2.3 και Κεφάλαιο 2.2.4, με στόχο την πιο αντιπροσωπευτική σύγκριση των διαφορετικών πρώτων υλών, χωρίς αλλαγή στις υπόλοιπες διεργασίες του διαγράμματος ροής.

Αναφορικά με την τεχνολογία ζύμωσης, η καλλιέργεια των μικροοργανισμών (και πάλι γενετικά τροποποιημένα στελέχη *E.coli*) λαμβάνει χώρα υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ στον παραγωγικό αντιδραστήρα λαμβάνει χώρα ζύμωση δύο-φάσεων (dual-phase fermentation), με τον αντιδραστήρα αρχικά να λειτουργεί υπό αερόβιες συνθήκες για την περαιτέρω ανάπτυξη των μικροοργανισμών και στην συνέχεια η παροχή αέρα να διακόπτεται και να γίνεται επιβολή αναερόβιων συνθηκών αλλά και ημισυνεχούς τροφοδοσίας συμπυκνωμένου υποστρώματος

(ανάλογη με αυτή που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2.2.2). Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις τροποποιημένες στοιχειομετρικές εξισώσεις για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών αλλά και την παραγωγική ζύμωση.

Πίνακας 21: Στοιχειομετρικές Αντιδράσεις Ζύμωσης Γλυκόζης

Αντιδράσεις Ζύμωσης - Στοιχειομετρία	Μετατροπή
Παραγωγή Βιομάζας (Στοιχειομετρία μάζας)	
$2 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 80 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 10 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 + 8 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 + 2 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$ $+ 1 \text{K}_2\text{HPO}_4 + 1 \text{KH}_2\text{PO}_4 + 96 \text{O}_2 \rightarrow 40 \text{Βιομάζα} + 140 \text{CO}_2 + 20 \text{H}_2\text{O}$	90%
Παραγωγή Ηλεκτρικού Οξέος (Στοιχειομετρία Μάζας)	
$150 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 + 2 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3$ $+ 40 \text{CO}_2 \rightarrow 150 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $+ 2 \text{Ακαθαρσίες} + 40 \text{H}_2\text{O}$	100%
Εξουδετέρωση Ηλεκτρικού Οξέος (Γραμμομοριακή Στοιχειομετρία)	
$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	100%
Εξουδετέρωση Οξικού Οξέος (Γραμμομοριακή Στοιχειομετρία)	
$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	100%

Σημειώνεται πως όλες οι τεχνολογίες ζύμωσης που έχουν χρησιμοποιηθεί στις προσομοιώσεις (τεχνολογία αερόβιας ζύμωσης γλυκερόλης για παραγωγή ηλεκτρικού οξέος από τροποποιημένα στελέχη E.coli, αλλά και τεχνολογία αναερόβιας ζύμωσης γλυκόζης για παραγωγή ηλεκτρικού οξέος), έχουν υιοθετηθεί από ανάλογες βιβλιογραφικές αναφορές - πατέντες οι οποίες έχουν συγκεντρωθεί στον Πίνακα 4 (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2). Στην τεχνολογία ζύμωσης της γλυκόζης παρατηρείται υψηλότερη απόδοση σε προϊόν (1 γραμμάριο πρώτης ύλης παράγει ένα γραμμάριο προϊόντος), αλλά το σύστημα ζύμωσης διπλής φάσης χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερους χρόνους ζύμωσης (74 ώρες, σε αντίθεση με τις 52 ώρες της τεχνολογίας γλυκερόλης).

Σχεδιασμός και Οικονομική Αξιολόγηση

3.1 Γενικά

Μετά την περιγραφή την σχεδιαστικής πορείας σύνθεσης των διαγραμμάτων ροής που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2, ακολουθεί το κόμματι του σχεδιασμού-διαστασιολόγησης και οικονομικής αξιολόγησης κάθε μίας από τις 3 διαφορετικές μονάδες που περιγράφηκαν παραπάνω. Οι διαφορές των τριών μονάδων από άποψη δομής και διεργασιών δεν είναι πολύ μεγάλες και περιορίζονται κυρίως στο κομμάτι αξιοποίησης διαφορετικών πρώτων υλών και τεχνολογιών ζύμωσης, καθώς στόχος αποτελεί η κατά το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική σύγκριση των τριών εναλλακτικών σε μία κοινή βάση όπως το περιβάλλον προσομοίωσης του SuperPro Designer™.

Κατά την εισαγωγή των μοντέλων των συσκευών και των δεδομένων σχεδιασμού, ο προσομοιωτής επιλέχθηκε να λειτουργεί στο “Designer Mode”, στο οποίο λαμβάνει χώρα ανάλογη διαστασιολόγηση και σχεδιασμός κάθε συσκευής με βάση τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται εντός του προγράμματος και αποτελούν ένα πρώτης τάξεως αποτέλεσμα για την προσομοίωση. Σε συνέχεια αυτού, το λογισμικό πραγματοποιεί μία ενδεδεγμένη οικονομική ανάλυση για τον υπολογισμό του κόστους κάθε συσκευής, με ήδη υπάρχοντα ενσωματωμένα μοντέλα υπολογισμού κόστους, τον υπολογισμό του κόστους πρώτων υλών αλλά και βοηθητικών παροχών και στην συνέχεια τον υπολογισμό και ανάλυση των χρηματοροών κάθε προσομοιωμένης εγκατάστασης. Τέλος εξάγονται σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με αντιπροσωπευτικούς δείκτες αξιολόγησης επενδύσεων όπως η Καθαρά Παρούσα Αξία (NPV ή Net Present Value), ο Εσωτερικός Ρυθμός Επιστροφής (IRR ή Internal Rate of Investment), ο χρόνος αποπληρωμής (PBT ή Payback Time), αλλά και το μοναδιαίο κόστος παραγωγής ανά κιλό προϊόντος.

Για λόγους έκτασης της παρούσας μελέτης κρίνεται σκόπιμο να γίνει παρουσίαση του αποστάγματος των παραπάνω υπολογισμών, δηλαδή των κυρίων οικονομικών αποτελεσμάτων (από την στιγμή που στο Κεφάλαιο 2 έγινε πλήρης ανάλυση της πλειοψηφίας των συσκευών και των συστάσεων και λειτουργικών παραμέτρων των ρευμάτων μετά την επίλυση των ισοζυγίων μάζας-ενέργειας). Παρόλα αυτά, στο Παράρτημα Α παρουσιάζεται αναλυτικά η διαστασιολόγηση κάθε συσκευής, αλλά και το υπολογιζόμενο πάγιο κόστος αγοράς. Ακόμη, πάλι για λόγους έκτασης της μελέτης και λόγω της σημαντικής ομοιότητας των διαγραμμάτων ροής θα γίνει αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων για το πρώτο διάγραμμα ροής και

θα αναφερθούν οι κύριες διαφοροποιήσεις των άλλων δύο σε σχέση με αυτό (αλλαγές στο κόστος πάγιας επένδυσης, κόστος παραγωγής και στους οικονομικούς δείκτες).

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται κάποιες κατασκευαστικές παραδοχές που έγιναν για την συγκεκριμένη μελέτη (και στις τρεις προσομοιώσεις):

Πίνακας 22: Ορισμός Διαφόρων Κατασκευαστικών και Οικονομικών Παραδοχών Στην Ανάλυση.

Παράμετρος	Τιμή
Έτος Ανάλυσης	2023
Έτος Κατασκευής Μονάδας	2023
Περίοδος Κατασκευής	30 μήνες
Περίοδος Εκκίνησης	4 μήνες
Διάρκεια Ζωής Μονάδας	30 έτη
Ετήσιος Πληθωρισμός	4%

Αναφορικά με τις διάφορες τιμές αγοράς πρώτων υλών, τιμές πώλησης προϊόντος αλλά και τιμές-κόστη βοηθητικών παροχών, κάποιες εξ αυτών αντλήθηκαν από τις βιβλιοθήκες του λογισμικού, ενώ άλλες αντλήθηκαν από την βιβλιογραφία και εισήχθησαν μέσα στο πρόγραμμα.

Ειδική αναφορά γίνεται στα κόστη αγοράς των τριών εναλλακτικών πρώτων υλών και την προέλευση των τιμών αυτών. Η τιμή του σιροπιού γλυκόζης λήφθηκε από αντίστοιχη μελέτη που είναι δημοσιευμένη στο documentation της Intelligen INC και πραγματεύεται τον σχεδιασμό ενός Corn Refinery για την παραγωγή μίας πληθώρας εμπορικών προϊόντων με βάση την γλυκόζη, με ένα εξ' αυτών το συγκεκριμένο σιρόπι. Η τιμή αυτή με αντίστοιχη αναγωγή σε τιμές 2023 λήφθηκε ίση με 300 \$/MT [50]. Αναφορικά με την τιμή της ακατέργαστης γλυκερόλης λήφθηκε από βιβλιογραφικά δεδομένα καθώς δεν υπήρχε καταχωρημένη στο λογισμικό [71]. Τέλος, υιοθετήθηκε η τιμή της καθαρής γλυκερόλης που υπήρχε στην βιβλιοθήκη του προγράμματος μετά από έλεγχο και επικαιροποίηση από την βιβλιογραφία [62].

Ο Πίνακας 23 συνοψίζει τις παραπάνω τιμές, αλλά και πολλές άλλες οι τιμές των οποίων λήφθηκαν και πάλι με παρόμοια λογική.

Πίνακας 23: Βασικές Τιμές Κόστους Οικονομικής Μελέτης.

Πηγή Κόστους	Τιμή
Κόστος Μίγματος Καθαρής Γλυκερόλης	550 \$/MT
Κόστος Μίγματος Ακατέργαστης Γλυκερόλης	40 \$/MT
Κόστος Μίγματος Σιροπιού Γλυκόζης	300 \$/MT
Κόστος Ρυθμιστή pH	100 \$/MT
Κόστος Ατμού Χαμηλής Πίεσης	32 \$/MT
Κόστος Ηλεκτρισμού	0.1 \$/kWh
Κόστος Ψυκτικού Νερού	0.1 \$/MT
Κόστος Νερού Ψύξης	0.5 \$/MT
Κόστος Γλυκόλης	0.8 \$/MT
Τιμή Πώλησης Προϊόντος	5 \$/MT

3.2 Οικονομική Αξιολόγηση Εναλλακτικής Ακατέργαστης Γλυκερόλης

Το διάγραμμα ροής που θα αναλυθεί εκτενώς είναι αυτό που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2.3 καθώς είναι αυτό που περιλαμβάνει και τις περισσότερες διεργασίες και εξοπλισμό (είναι το πιο πλήρες).

Στους Πίνακες 24 και 25 παρουσιάζεται ο υπολογισμός του Άμεσου Πάγιου Κόστους (Fixed Direct Cost ή FCI), μέσω του υπολογισμού των συνολικών άμεσων και έμμεσων πηγών κόστους της εγκατάστασης άλλα και του κόστους αμοιβής αναδόχου (και άλλα απρόβλεπτα). Στην συνέχεια γίνεται υπολογισμός του κόστους των πρώτων υλών της μονάδας στον Πίνακα 26, αλλά και του κόστους των βοηθητικών παροχών στον Πίνακα 27, ενώ τέλος παρατίθενται και τιμές κόστους διαχείρισης όλων των παραγόμενων αποβλήτων και του συνολικού λειτουργικού κόστους στον Πίνακα 28.

Πίνακας 24: Υπολογισμός Συνολικού Άμεσου Κόστους Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης (Total Plant Direct Cost - TPDC).

Πηγή Κόστους	Τιμή (\$)
1. Κόστος Αγοράς Εξοπλισμού	23,924,000
2. Κόστος Εγκατάστασης Εξοπλισμού	9,615,000
3. Κόστος Σωληνώσεων	7,153,000
4. Όργανα Εποπτείας και Ρύθμισης	7,177,000
5. Μονωτικός Εξοπλισμός	718,000
6. Ηλεκτρολογικός Εξοπλισμός	2,392,000
7. Δαπάνες Κτηριακών Εγκαταστάσεων	7,177,000
8. Βελτίωση Οικοπέδου	3,589,000
9. Εγκαταστάσεις Βοηθητικών Παροχών	7,177,000
Συνολικό Άμεσο Κόστος Εγκατάστασης	68,922,000

Πίνακας 25: Υπολογισμός Πάγιου Κόστους (Fixed Direct Cost) Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.

Παράμετρος	Τιμή
1. Έξοδα Μηχανικών	10,338,000
2. Κατασκευή	13,784,000
Συνολικό Έμμεσο Κόστος Εγκατάστασης	24,123,000
Συνολικό Κόστος Εγκατάστασης (Άμεσο + Έμμεσο)	93,045,000
3. Αμοιβή Αναδόχου	4,652,000
4. Απρόβλεπτα	9,305,000
Συνολικό Πάγιο Κόστος (FCI)	107,002,000

Πίνακας 26: Υπολογισμός Κόστους Πρώτων Υλών Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.

Πηγή Κόστους	Τιμή (\$)
1. Πρώτη Ύλη Γλυκερόλης	1,187,563
2. Ρυθμιστής pH	1,854,826
3. Διάλυμα HCl	352,347
4. Διάλυμα NaOH	1,993,806
5. Φρέσκο Νερό	2,870,297
6. (NH ₄) ₂ HPO ₄	49,721
7. Θρεπτικά Ιχνοστοιχεία	26,234
8. K ₂ HPO ₄	221,748
9. KH ₂ PO ₄	155,223
10. Διαλύματα CIP	22,125
Σύνολο	8,739,398

Πίνακας 27: Υπολογισμός Κόστους Βοηθητικών Παροχών Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.

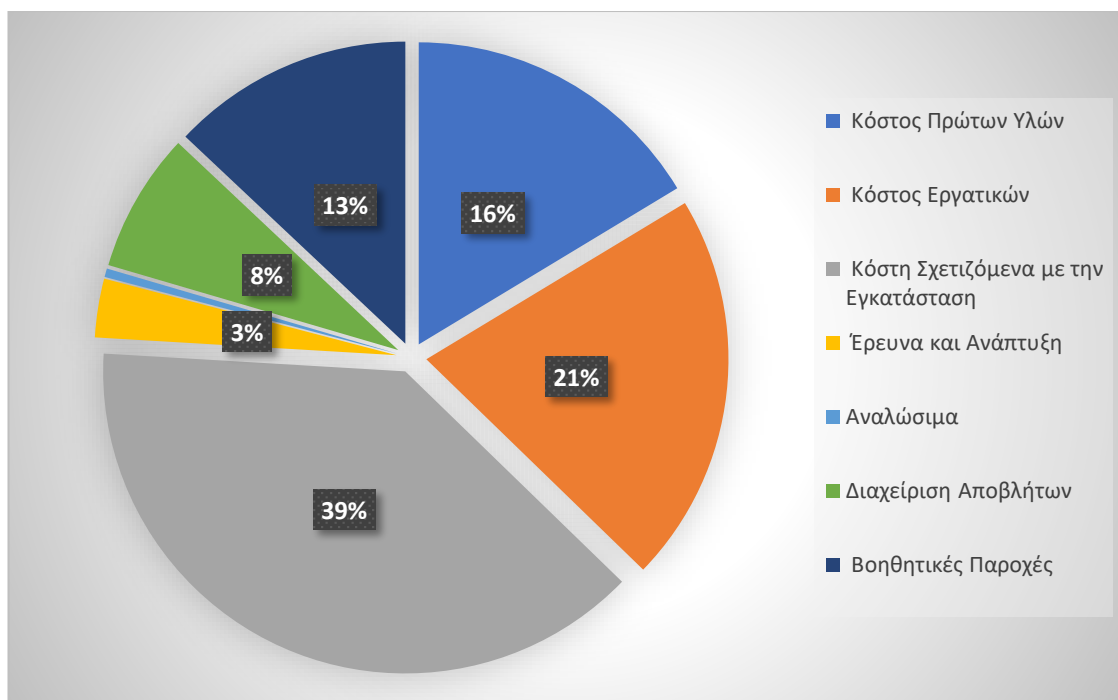
Πηγή Κόστους	Κατανάλωση	Τιμή (\$)
1. Ηλεκτρισμός	21,536 MWh	2,153,563
2. Ατμός	85,951 MT	2,750,426
3. Ψυκτικό Νερό (Cooling Water)	13,346,613 MT	1,334,661
4. Νερό Ψύξης (Chilled Water)	1,236,993 MT	618,496
5. Γλυκόλη	97,674 MT	78,139
Σύνολο		6,935,286

Πίνακας 28: Υπολογισμός Ετήσιου Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.

Πηγή Κόστους	Τιμή (\$)
1. Κόστος Πρώτων Υλών	8,739,000
2. Κόστος Εργατικών	11,177,000
3. Κόστη Σχετιζόμενα με την Εγκατάσταση	20,671,000
4. Έρευνα και Ανάπτυξη	1,676,000
5. Αναλώσιμα	245,000
6. Διαχείριση Αποβλήτων	3,996,000
7. Βοηθητικές Παροχές	6,935,000
Συνολικό Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος	53,441,000

Ο Πίνακας 28 αποτελεί μία σύνοψη των αναλυτικών υπολογισμών που έχουν γίνει για κάθε μία από τις πηγές λειτουργικού κόστους της μονάδας. Ο υπολογισμός του κόστους των πρώτων υλών, αλλά και των βοηθητικών παροχών παρουσιάστηκε αναλυτικά στους Πίνακες 26 και 27, ενώ το κόστος των εργατικών αλλά και των αποβλήτων αν και υπολογίστηκε αναλυτικά για λόγους έκτασης της μελέτης παραλείπεται και γίνεται αναφορά στο συνολικό κόστος των πηγών αυτών.

Το Σχήμα 20 παρουσιάζει την κατανομή του συνολικού λειτουργικού κόστους ανάμεσα στα διάφορα είδη λειτουργικού κόστους (βοηθητικές παροχές, πρώτες ύλες κ.α.). Είναι εμφανές πως τα κόστη σχετιζόμενα με την εγκατάσταση και τον εξοπλισμό λαμβάνουν την σημαντικότερη μερίδα στο διάγραμμα πίτας, ενώ η δεύτερη σε ιεραρχία κυριότερη πηγή κόστους είναι τα εργατικά. Το κόστος των πρώτων υλών κρίνεται ιδιαίτερα χαμηλό, κυρίως διότι η ακατέργαστη γλυκερολη διατίθεται σε χαμηλή τιμή και με πολλές προσμίξεις και ακαθαρσίες, με συνέπεια το κόστος καθαρισμού της να υπεισέρχεται σε άλλους παράγοντες κόστους (εργατικά, βοηθητικές παροχές, εξοπλισμό). Σημαντικό τέλος, είναι και το κόστος διαχείρισης των αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα, της βιομάζας και των πολύπολοκων ρευμάτων εξόδου από της στήλες χρωματογραφίας και την στήλη ενεργού άνθρακα (περιέχουν σημαντικές ποσότητες αλάτων και ανόργανων).



Σχήμα 20: Κατανομή Πηγών Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.

Τέλος, γίνεται μία ανάλυση κερδοφορίας για την εγκατάσταση, με βάση όλα τα παραπάνω δεδομένα που παρουσιάστηκαν σε σχήματα και πίνακες. Από την ανάλυση αυτή, υπολογίζεται το μοναδιαίο κόστος παραγωγής ηλεκτρικού οξέος ανά κιλό, αλλά και άλλοι πολύ σημαντικοί οικονομικοί δείκτες για την επένδυση όπως η καθαρά παρούσα αξία η οποία υπολογίζεται ίση με περίπου \$150,000,000 καθιστώντας την επένδυση εξαιρετικά ελκυστική. Ο χρόνος αποπληρωμής υπολογίστηκε κοντά στα 4.4 χρόνια, ενώ ο εσωτερικός ρυθμός επιστροφής (IRR) βρέθηκε ίσος με 17.79%. Το συνολικό κόστος της επένδυσης είναι περί τα \$115,000,000. Το μοναδιαίο κόστος παραγωγής ανά κιλό ηλεκτρικού οξέος υπολογίστηκε στα 3.57 \$/kg, παρέχοντας ένα περιθώριο κέρδους της τάξεως του 28.6% (για τιμές πώλησης 5 \$/kg). Πρέπει να σημειωθεί βέβαια ότι αν και βιβλιογραφικά οι τιμές πώλησης κυμαίνονται από 6-9 \$/kg, απαιτείται μείωση της τιμής πώλησης μέχρι και τα 1-2 \$/kg για καθολική υιοθέτηση του ηλεκτρικού οξέος σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας (bulk chemicals κ.α.). Παρόλα αυτά, προφανώς η δυνητική υιοθέτηση του ηλεκτρικού οξέος από τέτοιους τομείς της βιομηχανίας, συνεπάγεται με αύξηση της ζήτησης, δίνοντας την δυνατότητα αύξησης της δυναμικότητας της μονάδας και μείωσης του μοναδιαίου κόστους, εκμεταλλευόμενοι τις οικονομίες κλίμακας (τέτοια ανάλυση θα γίνει στο Κεφάλαιο 4). Μία περίληψη της ανάλυσης κερδοφορίας της μονάδας αυτής παρατίθεται στον Πίνακα 29:

Πίνακας 29: Ανάλυση Κερδοφορίας Εγκατάστασης Ακατέργατης Γλυκερόλης.

Πηγή Κόστους	Τιμή
Άμεσο Πάγιο Κόστος	107,002,000 \$
Κεφάλαιο Κίνησης	2,699,000 \$
Κόστος Εκκίνησης	5,350,000 \$
Συνολικό Κόστος Επένδυσης (TCI)	115,051,000 \$
Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος (AOC)	53,441,000 \$
Μέγεθος Παρτίδας	18.44 MT
Κέρδη Από Πωλήσεις	74,849,000 \$
Φόροι	25%
Κόστος Παραγωγής Προϊόντος	3.57 \$/kg
Τιμή Πώλησης Προϊόντος	5.00 \$/kg
Περιθώριο Κέρδους	28.60 %
ROI	22.79 %
Χρόνος Αποπληρωμής	4.39
IRR (μετά φόρων)	17.79 %
NPV	149,834,000 \$

3.3 Οικονομική Σύγκριση Διαγραμμάτων Ροής

Η παραπάνω ανάλυση και υπολογισμοί έγιναν και για τα δύο άλλα εναλλακτικά διαγράμματα ροής (καθαρή γλυκερόλη, σιρόπι γλυκόζης). Για λόγους έκτασης της μελέτης οι αντίστοιχοι πίνακες υπολογισμού πάγιου κόστους, λειτουργικών και ανάλυσης κερδοφορίας θα παρατεθούν συγκεντρωτικά και για τις δύο εναλλακτικές στους Πίνακες 30-35 και θα γίνει μία πρώτη τάξης σύγκριση τους.

Πίνακας 30: Υπολογισμός Συνολικού Άμεσου Κόστους (Total Plant Direct Cost - TPDC).

Πηγή Κόστους	Καθαρή Γλυκερόλη (\$)	Σιρόπι Γλυκόζης (\$)
1. Κόστος Αγοράς Εξοπλισμού	22,179,000	22,394,000
2. Κόστος Εγκατάστασης Εξοπλισμού	8,881,000	8,769,000
3. Κόστος Σωληνώσεων	6,630,000	6,718,000
4. Όργανα Εποπτείας και Ρύθμισης	6,654,000	6,718,000
5. Μονωτικός Εξοπλισμός	665,000	672,000
6. Ηλεκτρολογικός Εξοπλισμός	2,218,000	2,239,000
7. Δαπάνες Κτηριακών Εγκαταστάσεων	6,654,000	6,718,000
8. Βελτίωση Οικοπέδου	3,327,000	3,359,000
9. Εγκαταστάσεις Βοηθητικών Παροχών	6,654,000	6,718,000
Συνολικό Άμεσο Κόστος Εγκατάστασης	63,860,000	64,306,000

Πίνακας 31: Υπολογισμός Πάγιου Κόστους (Fixed Direct Cost).

Παράμετρος	Καθαρή Γλυκερόλη (\$)	Σιρόπι Γλυκόζης (\$)
1. Έξοδα Μηχανικών	9,579,000	9,646,000
2. Κατασκευή	12,772,000	12,861,000
Έμμεσο Κόστος Εγκατάστασης	22,351,000	22,507,000
Κόστος Εγκατάστασης	86,211,000	86,813,000
3. Αμοιβή Αναδόχου	4,311,000	4,341,000
4. Απρόβλεπτα	8,621,000	8,681,000
Συνολικό Πάγιο Άμεσο Κόστος (FCI)	99,143,000	99,835,000

Πίνακας 32: Υπολογισμός Κόστους Πρώτων Υλών.

Πηγή Κόστους	Καθαρή Γλυκερόλη (\$)	Σιρόπι Γλυκόζης (\$)
1. Πρώτη Ύλη	20,807,949	7,415,446
2. Ρυθμιστής pH	1,857,110	1,730,885
3. Διάλυμα HCl	330,374	301,468
4. Διάλυμα NaOH	1,876,097	1,717,761
5. Φρέσκο Νερό	2,768,996	2,107,097
6. (NH ₄) ₂ HPO ₄	49,782	34,004
7. Θρεπτικά Ιχνοστοιχεία	26,266	28,347
8. K ₂ HPO ₄	222,021	96,885
9. KH ₂ PO ₄	155,415	67,820
10. Διαλύματα CIP	22,155	13,080
Σύνολο	28,121,677	13,517,657

Πίνακας 33: Υπολογισμός Κόστους Βοηθητικών Παροχών Εναλλακτικής Καθαρής Γλυκερόλης.

Πηγή Κόστους	Κατανάλωση	Τιμή (\$)
1. Ηλεκτρισμός	21,564 MWh	2,156,378
2. Ατμός	97,524 MT	3,120,777
3. Ψυκτικό Νερό (Cooling Water)	14,648,373 MT	1,464,837
4. Νερό Ψύξης (Chilled Water)	1,240,945 MT	620,473
5. Γλυκόλη	97,837 MT	78,270
Σύνολο		7,440,734

Πίνακας 34: Υπολογισμός Κόστους Βοηθητικών Παροχών Εναλλακτικής Γλυκόζης.

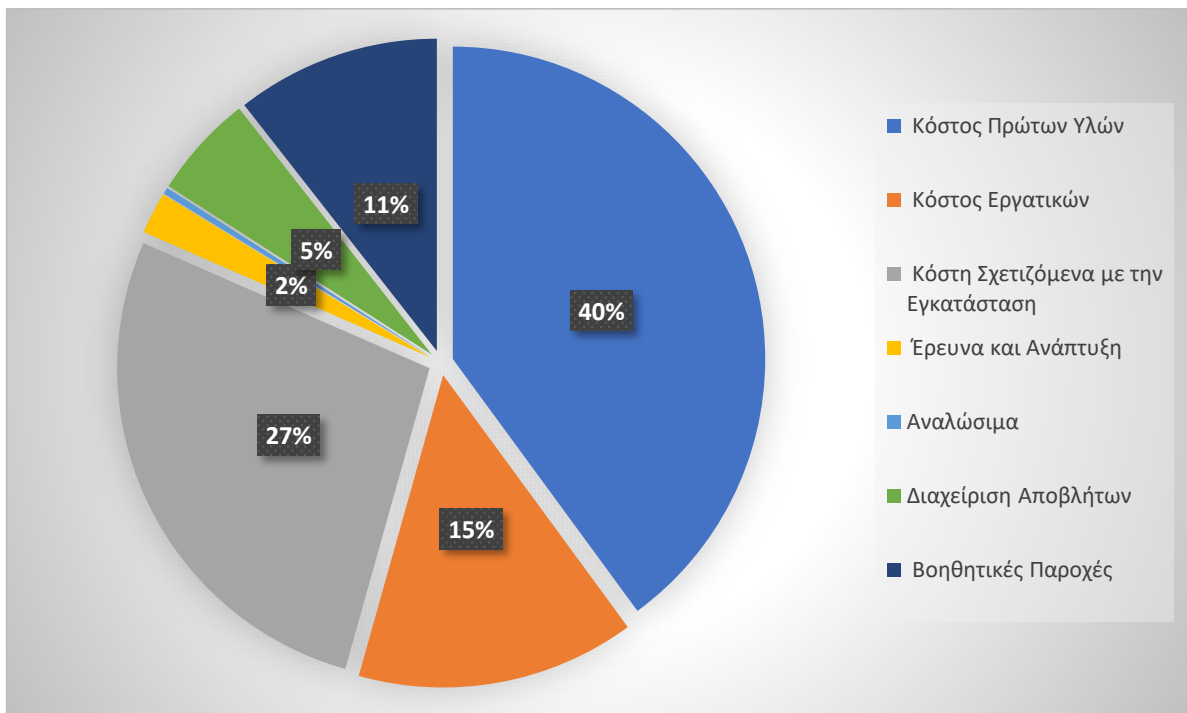
Πηγή Κόστους	Κατανάλωση	Τιμή (\$)
1. Ηλεκτρισμός	19,681 MWh	1,968,126
2. Ατμός	122,026 MT	3,904,827
3. Ψυκτικό Νερό (Cooling Water)	9,932,656 MT	993,266
4. Νερό Ψύξης (Chilled Water)	1,399,485 MT	699,742
5. Γλυκόλη	84,550 MT	67,640
Σύνολο		7,633,601

Πίνακας 35: Υπολογισμός Ετήσιου Λειτουργικού Κόστους.

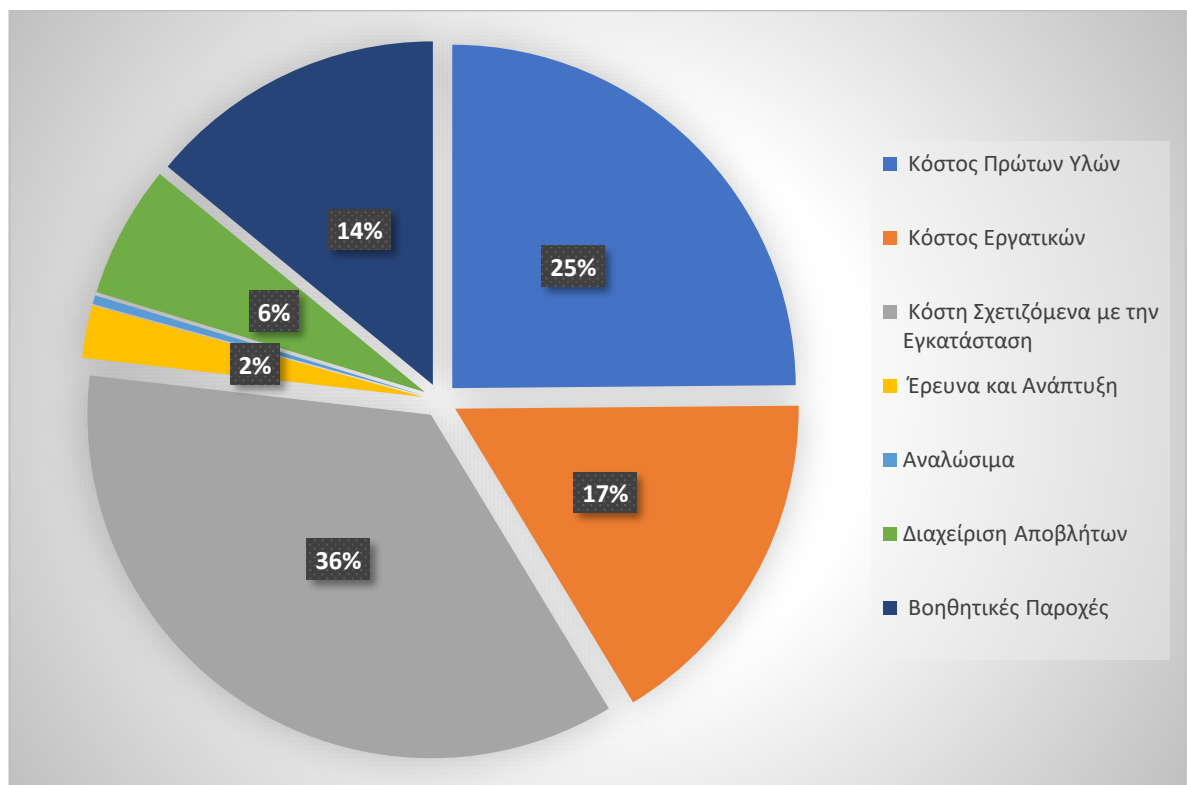
Πηγή Κόστους	Καθαρή Γλυκερόλη (\$)	Σιρόπι Γλυκόζης (\$)
1. Κόστος Πρώτων Υλών	28,122,000	13,518,000
2. Κόστος Εργατικών	10,157,000	8,954,000
3. Κόστη Σχετιζόμενα με την Εγκατάσταση	19,157,000	19,295,000
4. Έρευνα και Ανάπτυξη	1,523,000	1,343,000
5. Αναλώσιμα	242,000	225,000
6. Διαχείριση Αποβλήτων	3,778,000	3,400,000
7. Βοηθητικές Παροχές	7,441,000	7,634,000
Συνολικό Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος	70,419,000	54,368,000

Με σύγκριση του συνολικού ετήσιου κόστους για τις τρεις εναλλακτικές (Πίνακας 28 και Πίνακας 35), παρατηρείται πως οι εναλλακτικές αξιοποίησης εξευγενισμένου-καθαρού υποστρώματος έχουν ένα σημαντικά αυξημένο λειτουργικό κόστος, καθώς το κόστος αγοράς του υποστρώματος αυτού είναι σημαντικά υψηλότερο του κόστους αγοράς αλλά και

επεξεργασίας της ακατέργαστης γλυκερόλης. Τα Σχήματα 21 και 22, δείχνουν την κατανομή του κόστους αυτού στις επιμέρους πηγές.



Σχήμα 21: Κατανομή Πηγών Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Καθαρής Γλυκερόλης.



Σχήμα 22: Κατανομή Πηγών Λειτουργικού Κόστους Εγκατάστασης Γλυκόζης.

Η διαφορά αυτή στο κόστος των πρώτων υλών μπορεί να γίνει πολύ εμφανής αν γίνει σύγκριση για παράδειγμα του Σχήματος 20 με το Σχήμα 21. Παρατηρείται πως για την εγκατάσταση της καθαρής γλυκερόλης, η κυριότερη πηγή λειτουργικού κόστους είναι το κόστος των πρώτων υλών το οποίο αποτελεί το 40% των λειτουργικών, με τα κόστη σχετιζόμενα με την εγκατάσταση και τον εξοπλισμό να έρχονται δεύτερα σε ιεραρχία με ποσοστό της τάξεως του 27%. Αντίθετα, στην εγκατάσταση της ακατέργαστης γλυκερόλης τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν σχεδόν αντίστροφα (16% και 39% αντίστοιχα). Επίσης, το κόστος των εργατικών αν και σε απόλυτη τιμή παραμένει σχεδόν το ίδιο, το ποσοστό επιρροής του στα οικονομικά των μονάδων είναι διαφορετικό (λόγω διαφορετικών τιμών συνολικού λειτουργικού κόστους).

Τέλος, ο Πίνακας 36 συνοψίζει τα αποτελέσματα της αντίστοιχης ανάλυσης κερδοφορίας για διαγράμματα ροής καθαρής γλυκερόλης και γλυκόζης. Σημειώνεται πως αν και όλες οι εναλλακτικές κρίνονται κερδοφόρες με απόλυτους όρους (έχουν καθαρά παρούσα αξία μεγαλύτερη του μηδενός), η εναλλακτική της καθαρής γλυκερόλης παρουσιάζει σημαντικά μικρότερη κερδοφορία από τις άλλες δύο, πράγμα που οφείλεται στην πολύ ακριβή τιμή αγοράς της πρώτης ύλης.

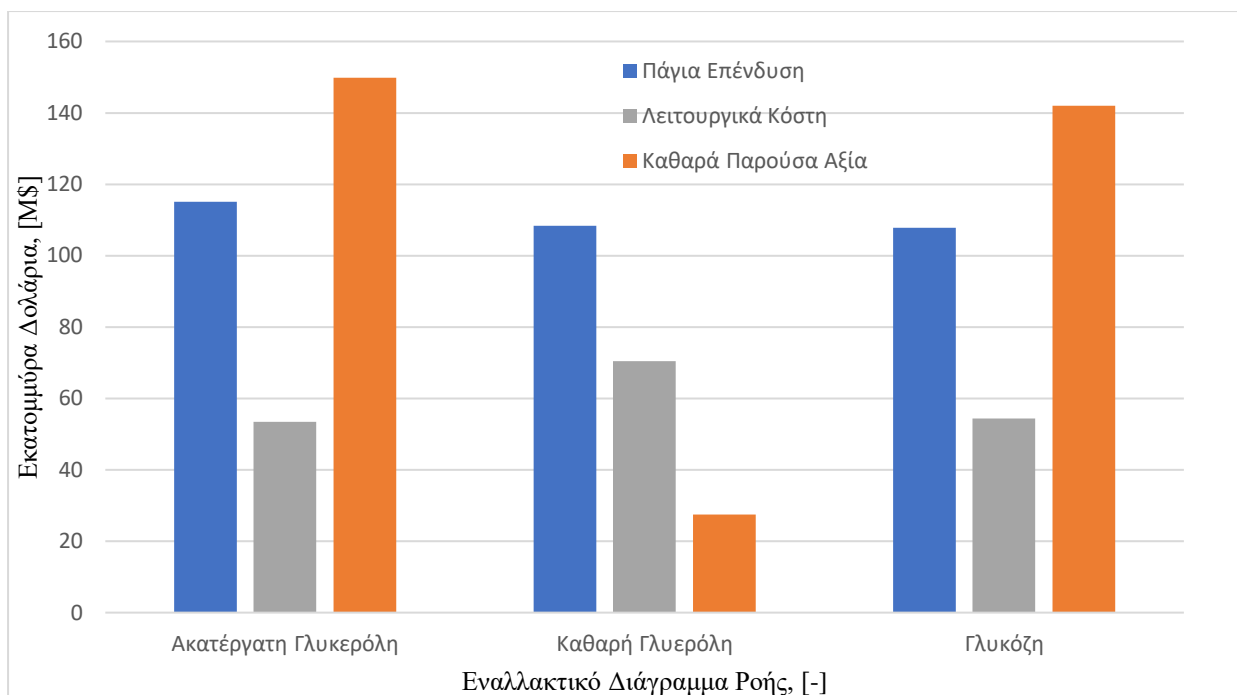
Πιο αναλυτικά, οι δείκτες της καθαρής παρούσας αξίας υπολογίστηκαν ίσοι με \$27,500,000 και 142,000,000\$, για τις εναλλακτικές της καθαρής γλυκερόλης και του σιροπιού γλυκόζης. Το μοναδιαίο κόστος παραγωγής ανά κιλό ηλεκτρικού οξέος για την εναλλακτική της καθαρής γλυκερόλης βρέθηκε ίσο με 4.69 \$/kg (με αντίστοιχο περιθώριο κέρδους 6.03%), ενώ για την εναλλακτική της γλυκόζης υπολογίστηκε ίσο με 3.65 \$/kg (με αντίστοιχο περιθώριο κέρδους 27.05%). Ακόμη, υπολογίζονται ο χρόνος αποπληρωμής, ο εσωτερικός ρυθμός επιστροφής (IRR) και η επιστροφή επί της επένδυσης (ROI). Για το διάγραμμα ροής της καθαρής γλυκερόλης οι δείκτες αυτοί είναι ίσοι με 8.46 χρόνια, 9.69% και 11.81%, ενώ για το διάγραμμα ροής του σιροπιού γλυκόζης 95% είναι ίσοι με 4.38 χρόνια, 18.01% και 22.83%, αντίστοιχα.

Επισημαίνεται και εδώ πως η τιμή πώλησης αν και θεωρείται χαμηλή με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα, θα πρέπει δυνητικά να πέσει σχεδόν στην μέση για ανταγωνιστική μαζική παραγωγή ηλεκτρικού οξέος (πράγμα που θα καθιστούσε τις υπάρχουσες μονάδες με την δεδομένη δυναμικότητα οικονομικά ασύμφορες). Περεταίρω ανάλυση στο κατά πόσο μπορούν να μειωθούν τα κόστη παραγωγής, παρατίθεται στο Κεφάλαιο 4.

Πίνακας 36: Ανάλυση Κερδοφορίας Δύο Εναλλακτικών.

Πηγή Κόστους	Καθαρή Γλυκερόλη	Σιρόπι Γλυκόζης
Άμεσο Πάγιο Κόστος	99,143,000 \$	99,835,000 \$
Κεφάλαιο Κίνησης	4,331,000 \$	2,937,000 \$
Κόστος Εκκίνησης	4,957,000 \$	4,992,000 \$
Συνολικό Κόστος Επένδυσης (TCI)	108,431,000 \$	107,763,000 \$
Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος (AOC)	70,419,000 \$	54,368,000 \$
Μέγεθος Παρτίδας	18.44 MT	33.42 MT
Κέρδη Από Πωλήσεις	74,941,000 \$	74,527,000 \$
Φόροι	25%	25%
Κόστος Παραγωγής Προϊόντος	4.69 \$/kg	3.65 \$/kg
Τιμή Πώλησης Προϊόντος	5.00 \$/kg	5.00 \$/kg
Περιθώριο Κέρδους	6.03 %	27.05 %
ROI	11.81 %	22.83 %
Χρόνος Αποπληρωμής	8.46	4.38
IRR (μετά φόρων)	9.69 %	18.01 %
NPV	27,462,000 \$	142,034,000 \$

Τρεις από τους σημαντικότερους δείκτες σύγκρισης λειτουργίας αλλά και οικονομικής ελκυστικότητας μονάδων παραγωγής του ίδιου προϊόντος στην ίδια δυναμικότητα με διαφορετικές τεχνολογίες είναι το συνολικό πάγιο κόστος, τα ετήσια συνολικά λειτουργικά κόστη αλλά και η καθαρά παρούσα αξία. Οι παραπάνω λοιπόν δείκτες, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο διάγραμμα μπάρας του Σχήματος 23, από το οποίο φαίνεται ιεραρχικά η οικονομική αποδοτικότητα κάθε μίας επένδυσης (καθαρή γλυκερόλη, σιρόπι γλυκόζης, ακατέργαστη γλυκερόλη σε αύξουσα σειρά).



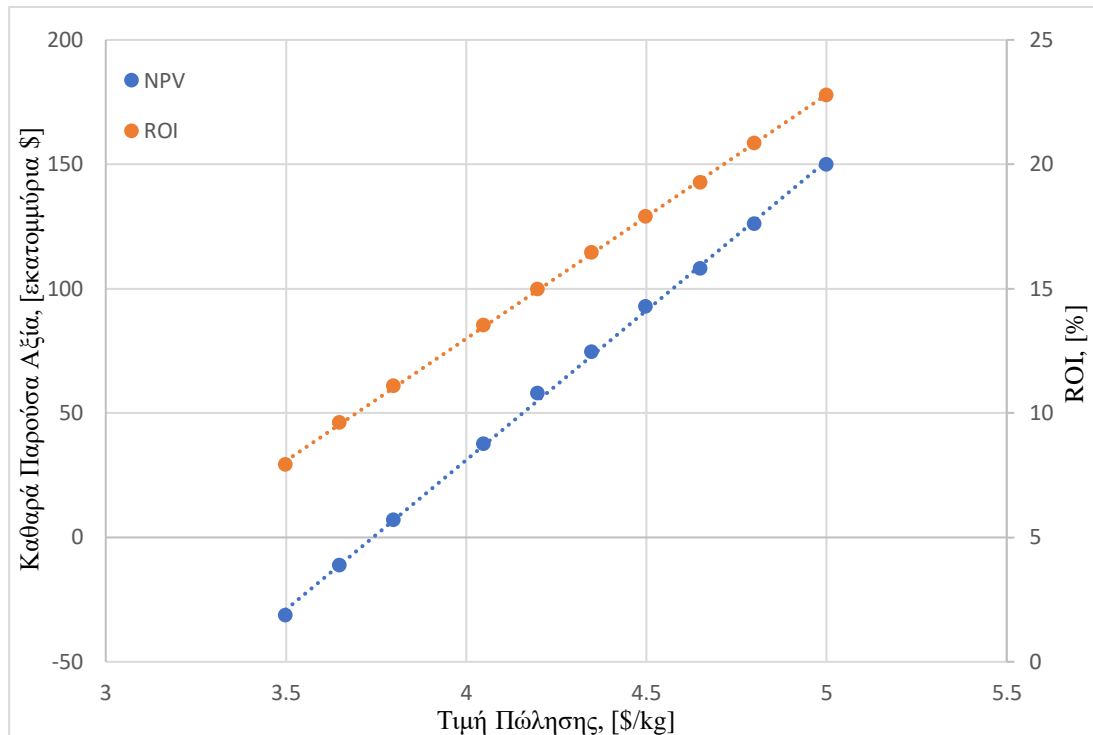
Σχήμα 23: Οικονομική Σύγκριση Εναλλακτικών Σεναρίων Επιλογής Πρώτης Ύλης.

3.4 Ανάλυση Νεκρού Σημείου - Καθορισμός Ελάχιστης Τιμής Πώλησης

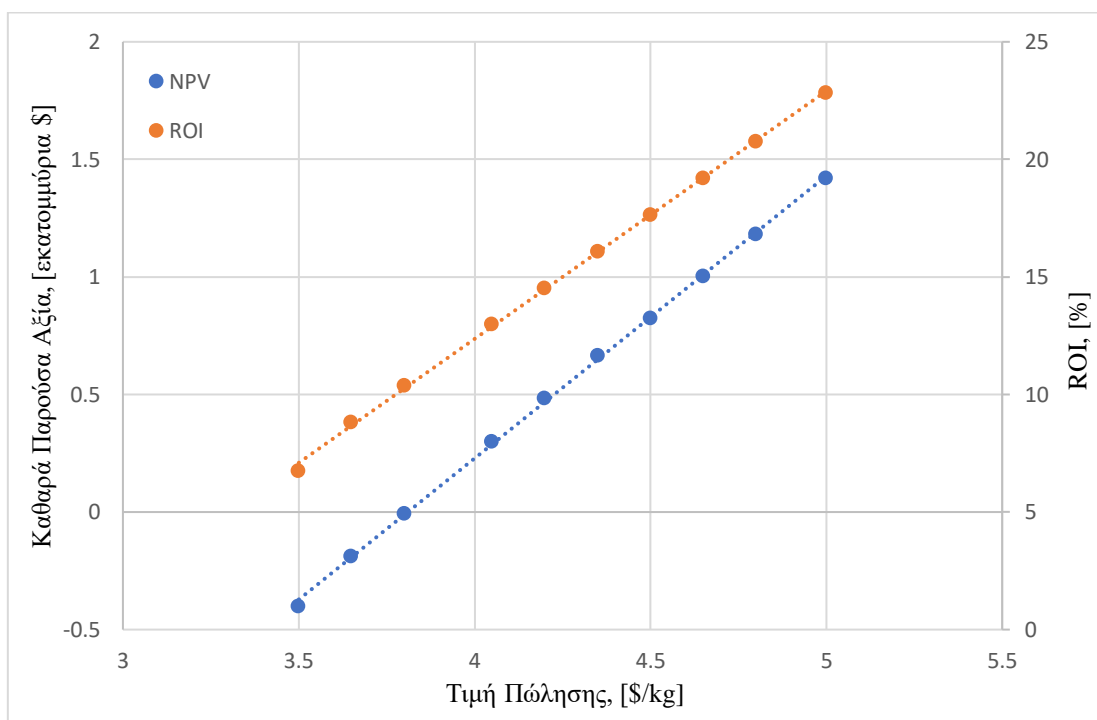
Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μία ανάλυση που στη διεθνή βιβλιογραφία συνήθως αναφέρεται ως ανάλυση νεκρού σημείου (break-even point analysis). Στόχος της ανάλυσης αυτής είναι η εύρεση του νεκρού σημείου (break-even point), ή αλλιώς του σημείου όπου η καθαρά παρούσα αξία της επένδυσης γίνεται ίση με 0. Στη συγκεκριμένη μελέτη, η ανάλυση αυτή θα γίνει με βάση την τιμή πώλησης του προϊόντος και στόχος είναι η εύρεση της τιμής πώλησης, όπου η καθαρά παρούσα αξία για κάθε μονάδα μηδενίζεται. Η τιμή πώλησης η οποία αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο σημείο ονομάζεται ελάχιστη τιμή πώλησης και αποτελεί έναν δείκτη της τεχνολογικής ωριμότητας αλλά και της οικονομικής βιωσιμότητας μίας τεχνολογίας προς βιομηχανική υιοθέτηση.

Σημειώνεται πως η ελάχιστη τιμή πώλησης δεν είναι ταυτόσημη με το κόστος παραγωγής του προϊόντος, καθώς στην (θεωρητική) περίπτωση όπου το προϊόν πωλείται στην τιμή που παράγεται τα ετήσια έσοδα της μονάδας είναι μηδενικά, με συνέπεια την αδυναμία πληρωμής της επένδυσης ή του δανείου. Η ελάχιστη τιμή πώλησης (με βάση την συγκεκριμένη θεωρία), ορίζεται ως η τιμή αυτή που εξασφαλίζει την κάλυψη όλων των λειτουργικών εξόδων της επένδυσης, αλλά και όλων των σταθερών ή πάγιων πηγών κόστους που έχουν υπάρξει κατά την διάρκεια της επένδυσης.

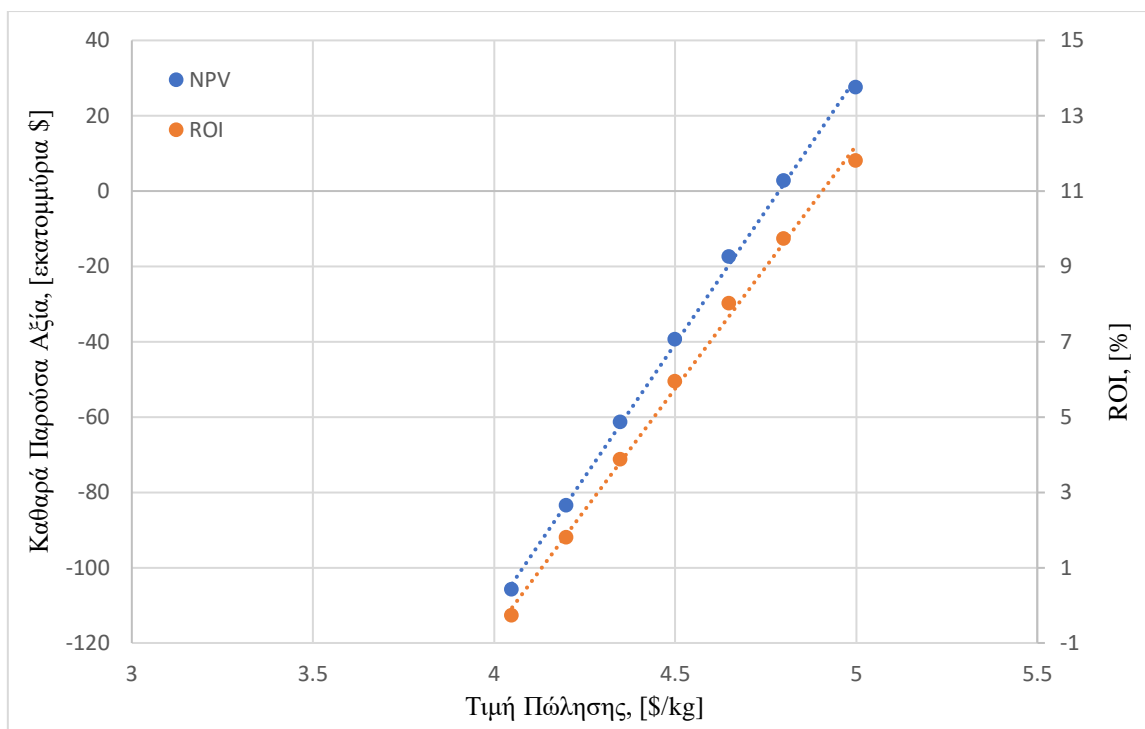
Τα Σχήματα 24, 25 και 26, απεικονίζουν την εξάρτηση της καθαρής παρούσας αξίας, αλλά και του δείκτη ROI από την τιμή πώλησης του ηλεκτρικού οξέος για κάθε μία από τις τρεις σχεδιαζόμενες μονάδες.



Σχήμα 24: Ανάλυση Νεκρού Σημείου Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.



Σχήμα 25: Ανάλυση Νεκρού Σημείου Μονάδας Γλυκόζης.



Σχήμα 26: Ανάλυση Νεκρού Σημείου Μονάδας Καθαρής Γλυκερόλης.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα ο δείκτης της καθαρής παρούσας αξίας μηδενίζεται για κάθε εναλλακτική σε ένα μοναδικό σημείο το οποίο αντιστοιχεί σε μία μοναδική τιμή πώλησης. Η τιμή αυτή είναι χαμηλότερη για τις εναλλακτικές της ακατέργαστης γλυκερόλης και γλυκόζης, καθώς αποτελούν τα δύο διαγράμματα ροής με τα χαμηλότερα κόστη παραγωγής και τους καλύτερους οικονομικούς δείκτες. Αντίθετα η τιμή πώλησης που αντιστοιχεί σε μηδενισμό της καθαρής παρούσας αξίας για την εναλλακτική της καθαρής γλυκερόλης είναι σημαντικά υψηλότερη και η ανάλυση έγινε για ένα μικρότερο εύρος τιμών πώλησης μέχρι και τα 4 \$/kg (καθώς μετά το νεκρό σημείο η επένδυση είναι συνεχώς όλο και πιο ζημιογόνα). Επίσης, τονίζεται πως σε αντίθεση με τις εναλλακτικές της ακατέργαστης γλυκερόλης και του σιροπιού γλυκόζης, ο δείκτης ROI παρουσιάζει αρνητική τιμή, για τιμές πώλησης περίπου στο 4.2 \$/kg (και κάτω).

Για πιο ακριβή προσδιορισμό του νεκρού σημείου σε κάθε διάγραμμα και εξαγωγή της ελάχιστης τιμής πώλησης, έχει γίνει γραμμική προσέγγιση της εξάρτησης της καθαρής παρούσας αξίας (NPV) από την τιμή πώλησης με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων στο υπολογιστικό περιβάλλον του Microsoft Excel. Η επίλυση των εξισώσεων για $NPV = 0$ μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της ελάχιστης τιμής πώλησης. Ο Πίνακας 37, συνοψίζει τις εξισώσεις που προέκυψαν από την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, την αντίστοιχη

ακρίβεια τους (όρος R^2), αλλά και την υπολογιζόμενη ελάχιστη τιμή πώλησης για κάθε εναλλακτική.

Πίνακας 37: Εκτίμηση Ελάχιστης Τιμής Πώλησης.

Εναλλακτικό Διάγραμμα Ροής	Εξίσωση	R^2	Ελάχιστη Τιμή Πώλησης (\$/kg)
Ακατέργαστη Γλυκερόλη	$NPV = 120.10 * \text{Τιμή} - 457.56$	0.9995	3.81
Σιρόπι Γλυκόζης	$NPV = 120.22 * \text{Τιμή} - 449.78$	0.9993	3.74
Καθαρή Γλυκερόλη	$NPV = 141.41 * \text{Τιμή} - 676.95$	0.9988	4.79

Σημειώνεται πως η χαμηλότερη ελάχιστη τιμή πώλησης παρατηρείται για την περίπτωση του διαλύματος σιροπιού γλυκόζης. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα είναι σε αντίθεση με την οικονομική ανάλυση που έχει παρατεθεί παραπάνω, καθώς θεωρητικά θα αναμενόταν η χαμηλότερη ελάχιστη τιμή πώλησης να υπολογιζόταν για την περίπτωση της ακατέργαστης γλυκερόλης. Το συγκεκριμένο αντικρουόμενο αποτέλεσμα, πιθανώς πηγάζει από την μικρή απόκλιση και το σφάλμα που υπεισέρχεται στην μέθοδο υπολογισμού των ελαχίστων τετραγώνων, καθώς οι δύο εξισώσεις για τις δύο εναλλακτικές έχουν και διαφορετική ακρίβεια. Όπως και να έχει η απόκλιση είναι της τάξεως του δεύτερου δεκαδικού και η παραπάνω ανάλυση μπορεί απλά να χρησιμοποιηθεί ως μία πρώτη εικόνα για τα επίπεδα στα οποία κυμαίνεται η ελάχιστη τιμή πώλησης.

Χρονοπρογραμματισμός Παραγωγής και Ανάλυση Δυναμικότητας

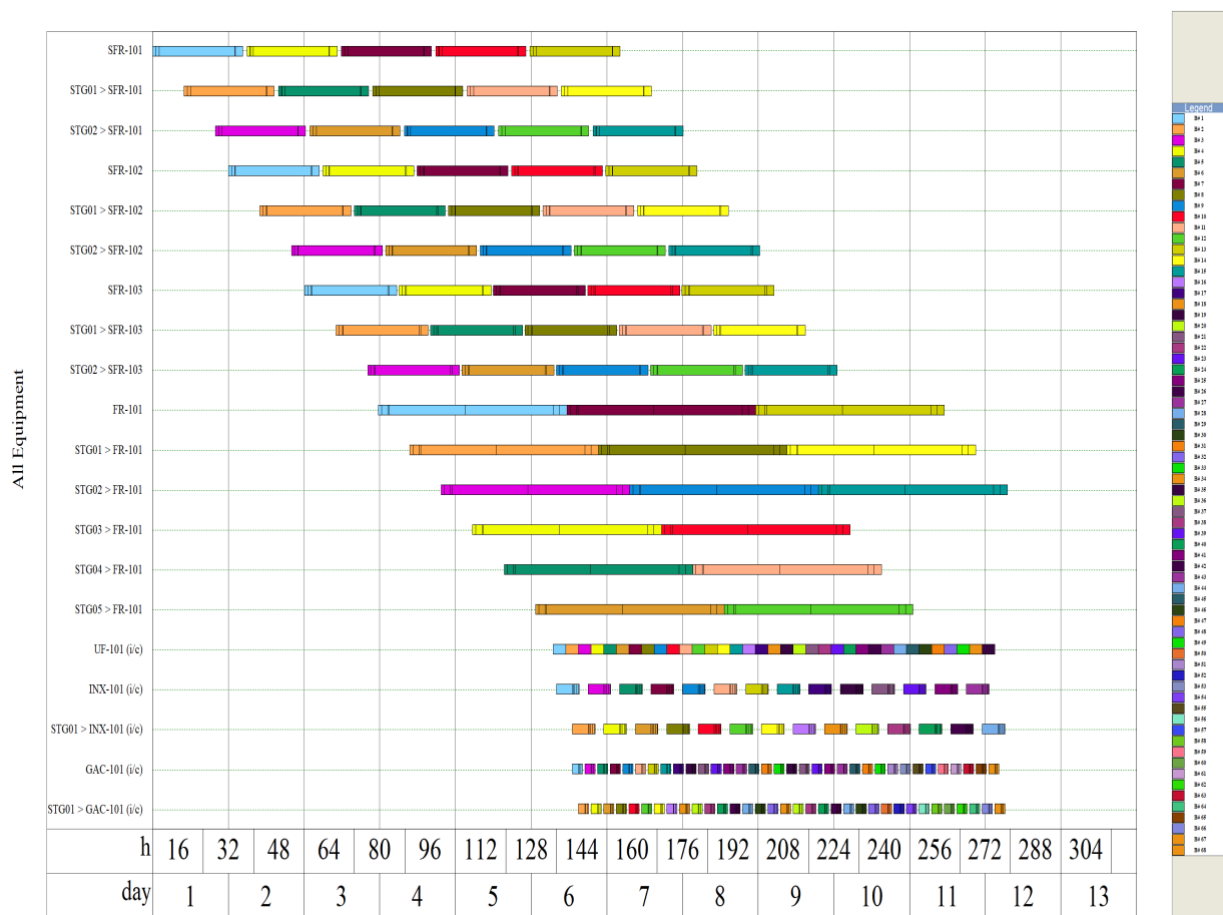
4.1 Ανάλυση Χρονοπρογραμματισμού Ευέλικτων Διαγραμμάτων Ροής

Τα διαγράμματα ροής που σχεδιάστηκαν και προσομοιώθηκαν στο λογισμικό του SuperPro Designer™, περιέχουν στο σύνολο 50-60 συσκευές (unit operations), μέρος των οποίων λειτουργεί συνεχώς, ενώ άλλες λειτουργούν με διαλείποντα τρόπο. Η παραπάνω ιδιαιτερότητα δημιουργεί το ερώτημα του πως οι διεργασίες αυτές συγχρονίζονται μεταξύ τους, πως γίνεται προγραμματισμός της παραγωγής σε παρτίδες και αν τα παραπάνω μπορούν να μοντελοποιηθούν με ακρίβεια στο περιβάλλον της προσομοίωσης.

Μία από τις δυνατότητες που προσφέρει το λογισμικό του SuperPro Designer™ είναι η ακριβής εισαγωγή και προσομοίωση του πλήρους συνταγολογίου της παραγωγής. Μπορούν να ληφθούν διαγράμματα χρονοπρογραμματισμού των συσκευών (Equipment Occupancy Charts) ή και Gantt Charts. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης λειτουργικότητας της μονάδας με βάση την συνταγή και η εξαγωγή συμπερασμάτων για το ποιες συσκευές αξιοποιούνται πλήρως και ποιες έχουν περιορισμένη λειτουργία, ενώ επίσης μπορεί επίσης να γίνει και αποσυμφόρηση του διαγράμματος ροής (debottlenecking).

Στο σημείο αυτό θα γίνει μία μικρή περιγραφή του πως τα παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν ως εργαλείο για την ακριβή προσομοίωση καθεμίας διεργασίας και την ανάλυση της δυναμικότητας της μονάδας με προοπτικές επέκτασης-κλιμάκωσης της παραγωγής. Η ανάλυση θα γίνει αρχικά για το διάγραμμα ροής αξιοποίησης καθαρής γλυκερόλης, αλλά παραμένει η ίδια και για τα άλλα διαγράμματα ροής. Αρχικά ορίζεται η κυρίως συνταγή (“batch recipe”), η οποία προφανώς έχει να κάνει με το κομμάτι των ζυμώσεων. Οι ζυμώσεις αποτελούν το κέντρο του προγραμματισμού της παραγωγής. Το προϊόν των ζυμώσεων λαμβάνεται σε παρτίδες και αποθηκεύεται σε μία δεξαμενή εξισορρόπησης, η οποία με την σειρά της τροφοδοτεί το κομμάτι των κατάντη διεργασιών. Αναφορικά με τις κατάντη διεργασίες που λειτουργούν με διαλείποντα τρόπο (μεμβράνες, στήλες χρωματογραφίας και ενεργού άνθρακα και φυγοκέντριση των κρυστάλλων), επιλέγονται να λειτουργούν ανεξάρτητα από την κύρια συνταγή και χρησιμοποιείται μία επιπλέον συσκευή σε κάθε διεργασία με στόχο την λειτουργία σε «ψευδομόνιμη κατάσταση» για εξασφάλιση συνεχής ροής προϊόντος.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει ο τρόπος προγραμματισμού των αντιδραστήρων καθώς ο κάθε ένας είναι συνδεδεμένος με τον προηγούμενο του (καθώς αποτελεί το εμβόλιο του). Αυτό επιτεύχθηκε με εισαγωγή κάποιων master-slave relationships μεταξύ λειτουργιών διαφορετικών διεργασιών (αναλυτική περιγραφή στο Παράρτημα Β). Για παράδειγμα, η λειτουργία εκφόρτωσης του προϊόντος του πρώτου ζυμωτήρα καλλιέργειας των μικροοργανισμών ορίζεται ως κύρια (master), με δευτερεύουσα της την λειτουργία φόρτωσης του εμβολίου του δεύτερου αντιδραστήρα (slave). Πρακτικά, αν και στην ουσία οι παραπάνω λειτουργίες εκφράζουν την ίδια ενέργεια (προφανώς η εκφόρτωση του αντιδραστήρα 1, συνεπάγεται με φόρτωση του αντιδραστήρα 2), ορίζονται ξεχωριστά στον κύκλο κάθε αντιδραστήρα, δηλώνεται η σχέση τους και οι υπόλοιπες λειτουργίες ρυθμίζονται κατάλληλα γύρω από αυτές (αναλυτική περιγραφή στο Παράρτημα Β με Screenshots από το περιβάλλον της προσομοίωσης). Στο Σχήμα 27 παρουσιάζεται το Διάγραμμα Αξιοποίησης Εξοπλισμού (Equipment Occurpance Chart), στο οποίο φαίνεται η λειτουργία κάθε μίας συσκευής σε σχέση με τον χρόνο αλλά και ο χρονοπρογραμματισμός κάθε παρτίδας.



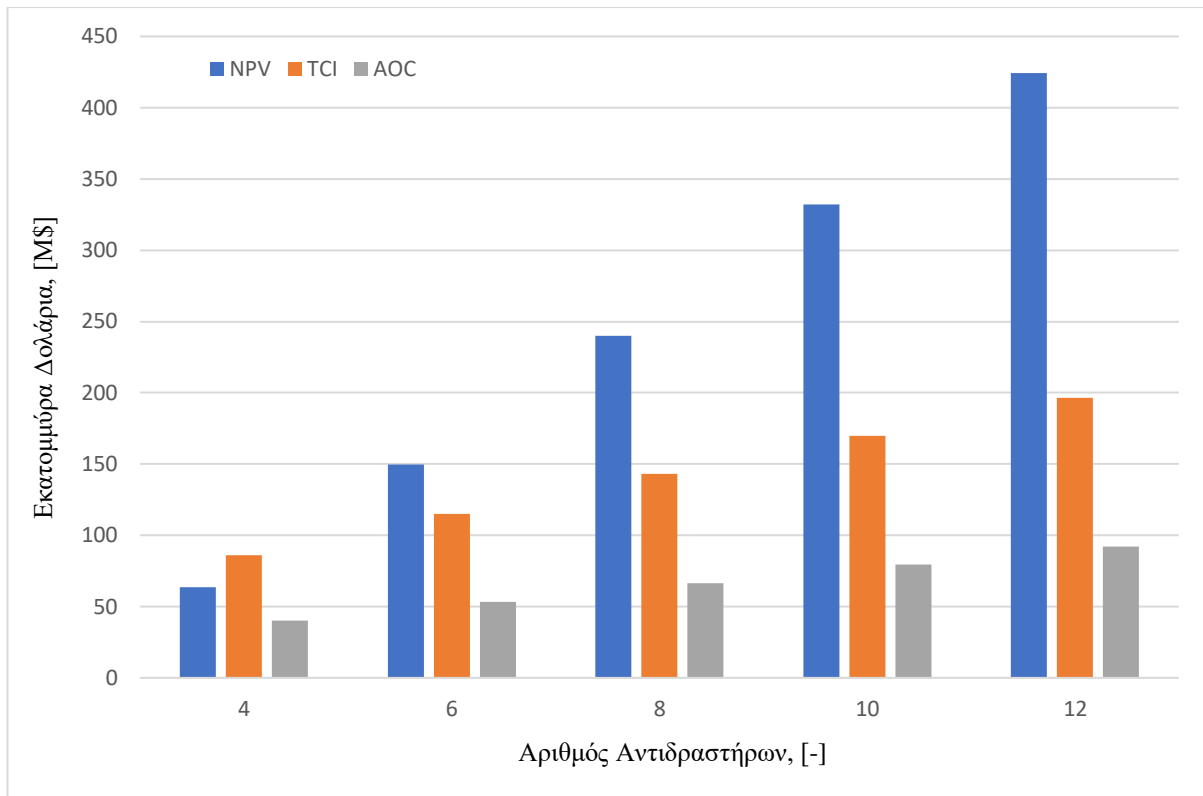
Σχήμα 27: Χρονοδιάγραμμα Αξιοποίησης Εξοπλισμού Εγκατάστασης Καθαρής Γλυκερόλης 15,000 MT/χρόνο.

Το παραπάνω διάγραμμα προέκυψε μετά από σωστή επιλογή του αριθμού των αντίστοιχων αντιδραστήρων και όπως φαίνεται υπάρχει ελάχιστος χρόνος αδράνειας (idle time) για τους ζυμωτήρες καλλιέργειας (seed fermenters), ενώ ο χρόνος αυτός για τους παραγωγικούς αντιδραστήρες είναι μηδέν. Αυτό εξασφαλίζει μέγιστη αξιοποίηση του εξοπλισμού και βελτιστοποίηση της γραμμής παραγωγής για την δεδομένη δυναμικότητα των περίπου 15,000 μετρικών τόνων.

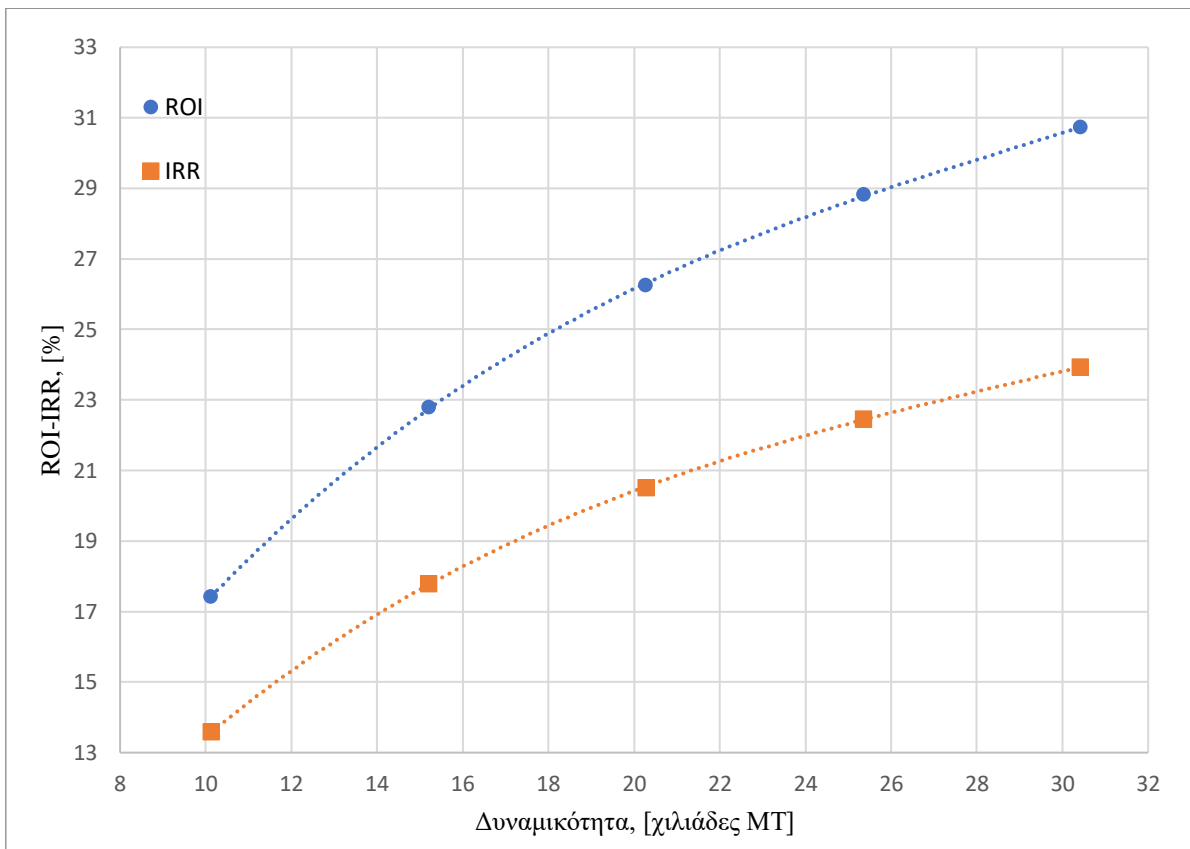
Στην συνέχεια έγινε διερεύνηση αύξησης του αριθμού των αντιδραστήρων και της επίδρασης αυτού στην δυναμικότητα αλλά και τα οικονομικά της μονάδας. Πρέπει να σημειωθεί ότι αύξηση του αριθμού των παραγωγικών αντιδραστήρων από μόνη της, επιφέρει αρνητικές συνέπειες στον προγραμματισμό της παραγωγής καθώς όπως φαίνεται από στο Σχήμα 27, δεν υπάρχουν διαθέσιμοι αντιδραστήρες καλλιέργειας για επιπλέον καλλιέργεια εμβολίου (καθώς οι ήδη υπάρχοντες αξιοποιούνται περίπου στο 97-98% του χρόνου τους). Μία τέτοια αλλαγή χωρίς μέριμνα στον προγραμματισμό των αντιδραστήρων καλλιέργειας θα επέφερε λάθος αξιοποίηση του εξοπλισμού και σημαντικές ζημιές στα οικονομικά της μονάδας (ένα παράδειγμα κακού προγραμματισμού θα παρατεθεί στο Παράρτημα Γ σε σύγκριση με ένα παράδειγμα βέλτιστου προγραμματισμού).

Με λεπτομερή ρύθμιση του Διαγράμματος Αξιοποίησης Εξοπλισμού (Equipment Occurpency Chart), πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για διάφορους αριθμούς παραγωγικών αντιδραστήρων. Πιο συγκεκριμένα έγινε ανάλυση για 4 μέχρι 12 παραγωγικούς αντιδραστήρες με την δυναμικότητα να μεταβάλλεται από τους περίπου 10,000 MT τον χρόνο (για 4 αντιδραστήρες), στους περίπου 30,000 MT τον χρόνο (για 12 αντιδραστήρες). Το Σχήμα 28 δείχνει την επίδραση του αριθμού των αντιδραστήρων στο συνολικό πάγιο κόστος της εγκατάστασης, στα ετήσια λειτουργικά κόστη αλλά και στην καθαρά παρούσα αξία της εναλλακτικής που παρουσίασε τα καλύτερα οικονομικά στο Κεφάλαιο 3 (δηλαδή αυτής της αξιοποίησης ακατέργαστης γλυκερόλης). Αν και τα πάγια και λειτουργικά κόστη αυξάνονται σημαντικά, προκαλούν αύξηση της παραγωγικής δυναμικότητας της μονάδας και τελικά αύξηση των εσόδων αλλά και της καθαρής παρούσας αξίας.

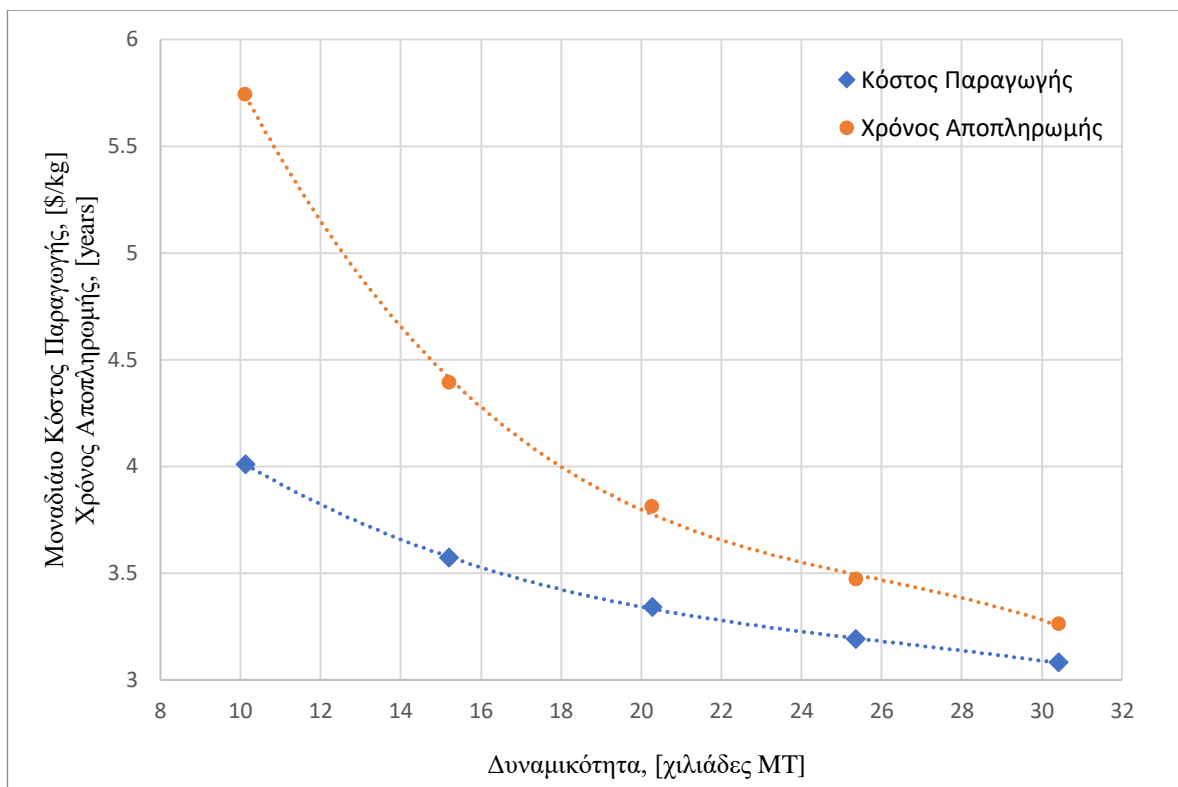
Επιπρόσθετα, παρατίθενται τα Σχήματα 29 και 30, στα οποία παρουσιάζεται η αύξηση των οικονομικών δεικτών IRR και ROI και η αντίστοιχη (θετική) μείωση του χρόνου αποπληρωμής αλλά και του μοναδιαίου κόστους παραγωγής του προϊόντος. Σημειώνεται πως παρόλο την σημαντική αύξηση των συνολικών ετήσιων λειτουργικών, η ανηγμένη ανά μονάδα κιλού προϊόντος τιμή του κόστους παραγωγής παρουσιάζει μείωση μέχρι και 23.2%.



Σχήμα 28: Επίδραση Αριθμού Αντιδραστήρων Στα Οικονομικά Της Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.



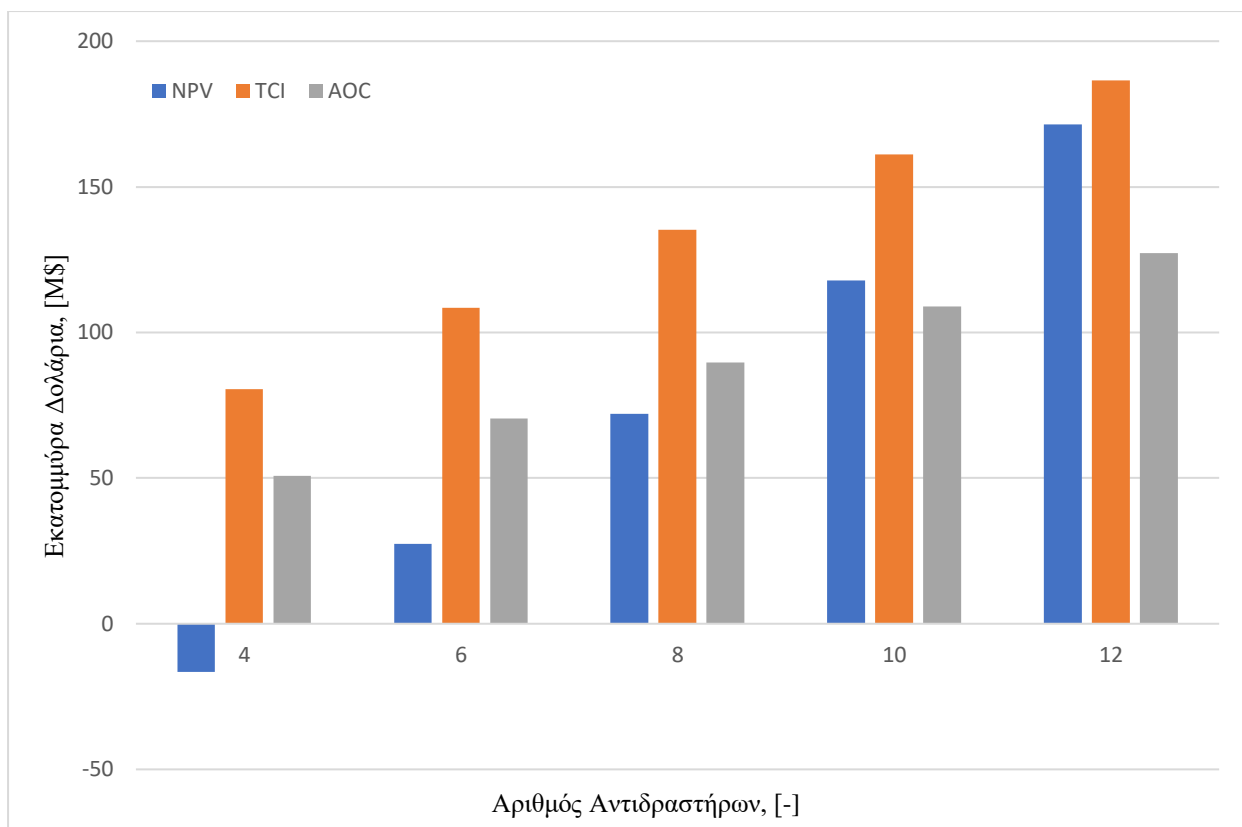
Σχήμα 29: Επίδραση Δυναμικότητας Στους Δείκτες ROI και IRR Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.



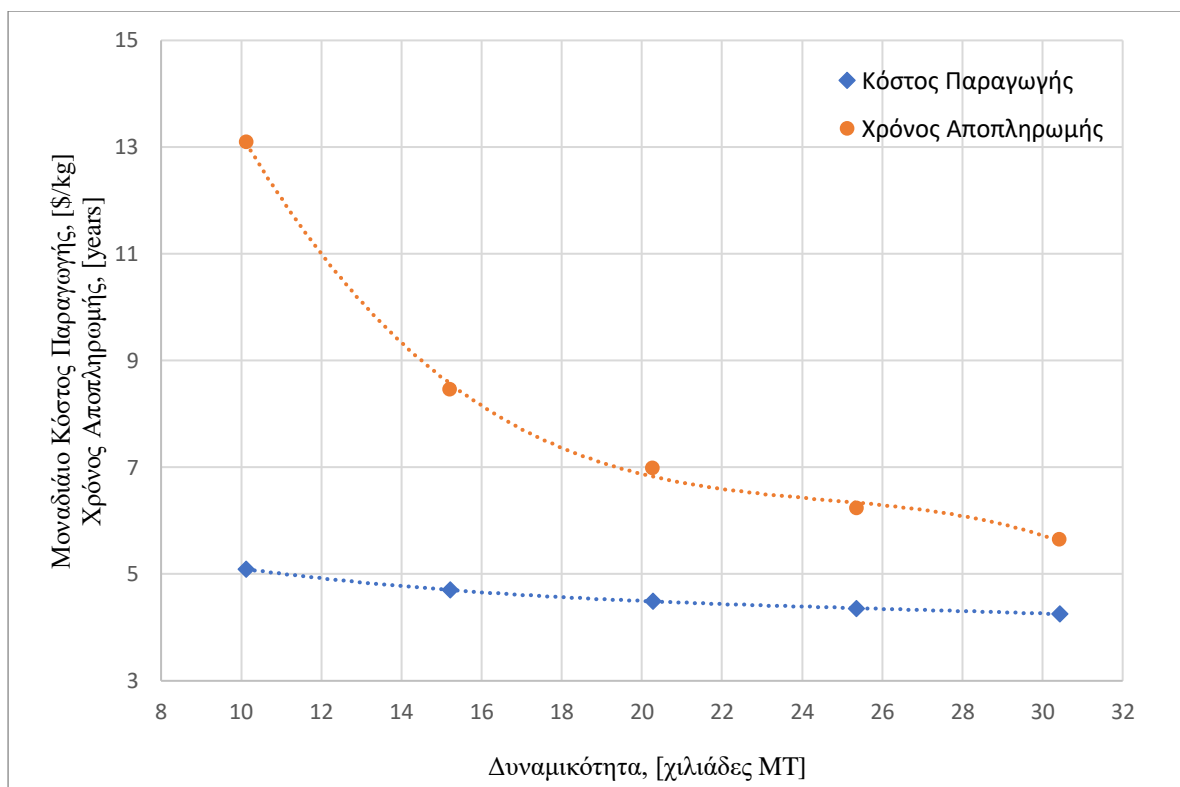
Σχήμα 30: Επίδραση Δυναμικότητας Στον Χρόνο Αποπληρωμής και Στο Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής Της Μονάδας Ακατέργαστης Γλυκερόλης.

Είναι λοιπόν εμφανές πως η αύξηση στην δυναμικότητα μπορεί να επιφέρει βελτίωση στα οικονομικά των μονάδων. Για τον λόγο αυτό παρουσιάζεται παρόμοια ανάλυση για την οικονομικά λιγότερο ελκυστική λύση, αυτή της χρησιμοποίησης καθαρής γλυκερόλης. Στόχος είναι η διερεύνηση της δυνατότητας μείωσης του μοναδιαίου κόστους παραγωγής για το συγκεκριμένο διάγραμμα ροής (δηλαδή αύξηση του περιθωρίου κέρδους), καθώς ο μέχρι τώρα σχεδιασμός καθιστά την συγκεκριμένη εναλλακτική οριακά θετική σε καθαρά παρούσα αξία, εισάγοντας ένα σημαντικό επισφαλές στην επένδυση.

Για λόγους έκτασης της μελέτης, παρουσιάζονται μόνο δύο διαγράμματα: αυτό που απεικονίζει την μεταβολή της καθαρής παρούσας αξίας, του πάγιου κόστους και του συνολικού λειτουργικού κόστους (Σχήμα 31) και αυτό που απεικονίζει την μεταβολή του κόστους παραγωγής και του χρόνου αποπληρωμής (Σχήμα 32). Πρέπει να σημειωθεί ότι και η μεταβολή των δεικτών ROI και IRR έχει πανομοιότυπη τάση με αυτήν που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 30, παρόλα αυτά παραλείπεται για λόγους έκτασης της μελέτης (όπως και η αντίστοιχη ανάλυση για το διάγραμμα ροής αξιοποίησης σιροπιού γλυκόζης).

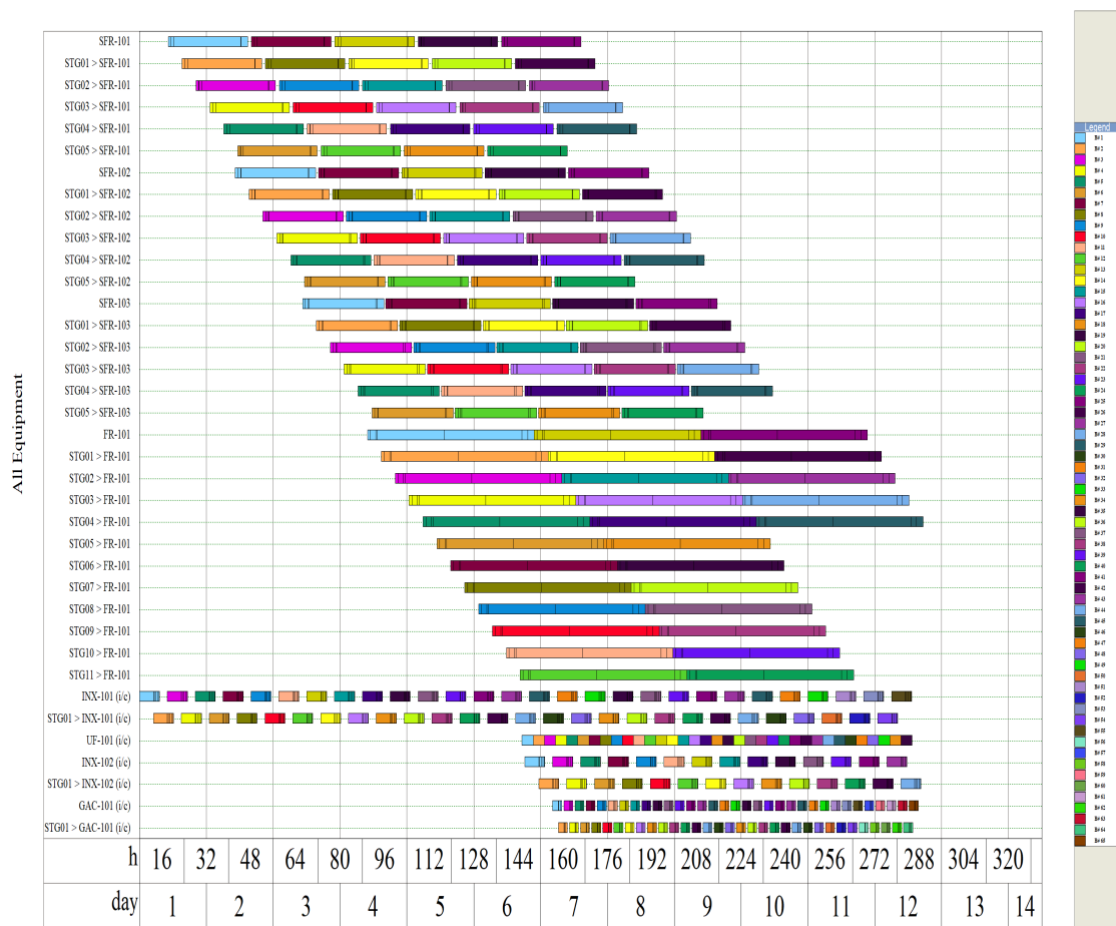


Σχήμα 31: Επίδραση Αριθμού Αντιδραστήρων Στα Οικονομικά Της Μονάδας Καθαρής Γλυκερόλης.



Σχήμα 32: Επίδραση Δυναμικότητας Στον Χρόνο Αποπληρωμής και Στο Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής Της Μονάδας Καθαρής Γλυκερόλης.

Αξίζει να σημειωθεί πως στην τελευταία περίπτωση η χρήση 4 παραγωγικών αντιδραστήρων οδηγεί σε μη κερδοφόρα επένδυση (αρνητική καθαρά παρούσα αξία). Αυτό το γεγονός έχει εισάγει και κάποια μη αναμενόμενα σημεία στο διάγραμμα του Σχήματος 32. Τέλος είναι σημαντικό να αναφερθεί πως και στις δύο περιπτώσεις, οικονομικά ελκυστικότερη λύση ήταν αυτή των 12 παραγωγικών αντιδραστήρων και δυναμικότητας περίπου 30,000 MT τον χρόνο, πράγμα απολύτως λογικό λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι και οι δύο μονάδες ήταν από οριακά έως πολύ κερδοφόρες σε ήδη μικρότερες δυναμικότητες. Το μοναδιαίο κόστος παραγωγής για την δυναμικότητα των 30,000 MT τον χρόνο υπολογίστηκε ίσο με 3.08 \$/kg και 4.25 \$/kg, για τις εναλλακτικές της ακατέργαστης και της καθαρής γλυκερόλης αντίστοιχα. Στο Σχήμα 33, παρουσιάζεται το αντίστοιχο Διάγραμμα Αξιοποίησης Εξοπλισμού για την περίπτωση χρήσης 12 παραγωγικών αντιδραστήρων για το διάγραμμα ροής της ακατέργαστης γλυκερόλης. Σημειώνεται πως για την βέλτιστη λειτουργία και αξιοποίηση των συσκευών απαιτούνται 6 αντιδραστήρες καλλιέργειας σε κάθε ένα από τα 3 στάδια του τρένου (seed train). Τέλος σε αντίθεση με το Σχήμα 27 (καθαρή γλυκερόλη) παρατηρείται η ύπαρξη ακόμα μίας συσκευής χρωματογραφίας (για τον καθαρισμό της γλυκερόλης, βλέπε Κεφάλαιο 2).



Σχήμα 33: Διάγραμμα Αξιοποίησης Εξοπλισμού Εγκατάστασης Ακατέργαστης Γλυκερόλης 30,000 MT/χρόνο.

4.2 Μελέτη Επίδρασης Δυναμικότητας Μονάδας

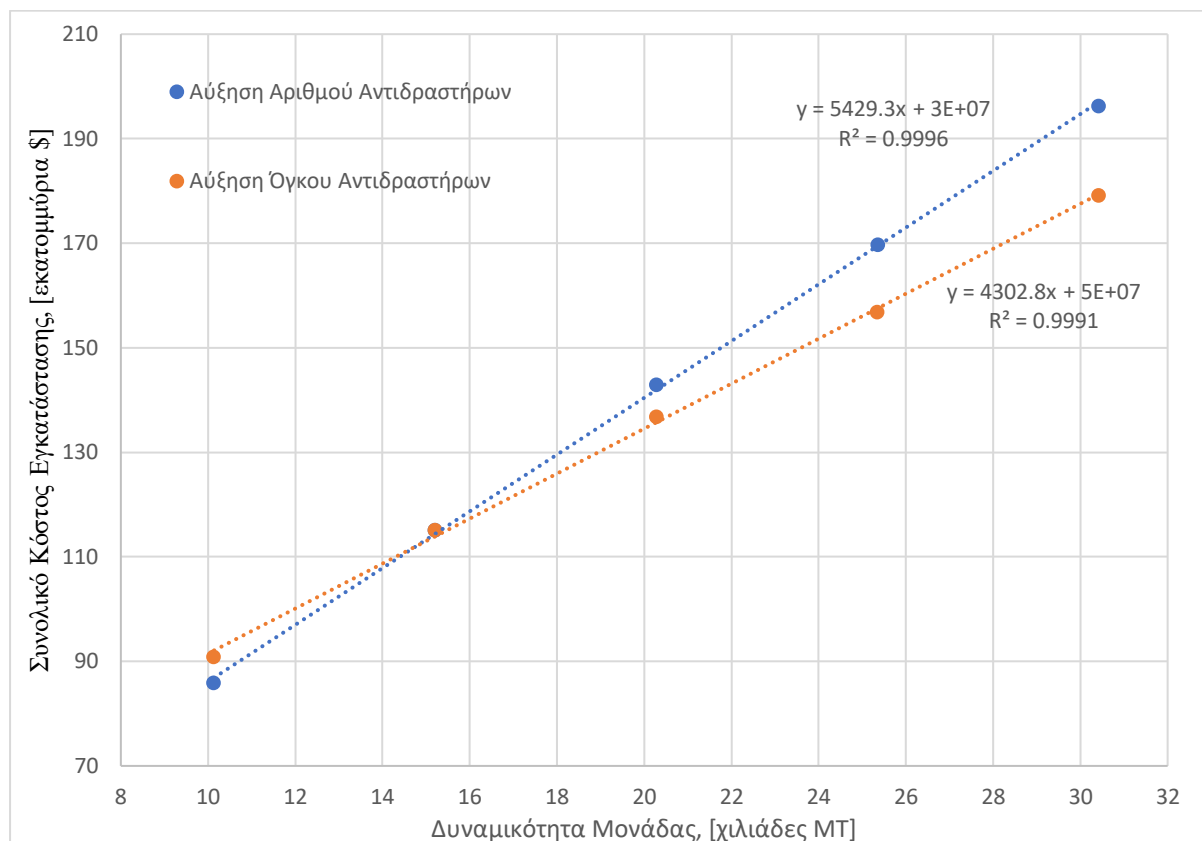
Η παραπάνω ανάλυση είχε ως κύριο στόχο την μελέτη της επίδρασης του αριθμού των αντιδραστήρων παραγωγής στην δυναμικότητα αλλά και τα οικονομικά της μονάδας. Η προκύπτουσα αύξηση της δυναμικότητας δεν προήλθε από κλιμάκωση (αύξηση) του όγκου των αντιδραστήρων, αλλά προήλθε λόγω αύξησης του αριθμού αντιδραστήρων ίδιου μεγέθους. Με τον τρόπο αυτό η αύξηση της δυναμικότητας και τα αποτελέσματα αναφορικά με την παραγωγικότητα και τις αποδόσεις των αντιδραστήρων θεωρούνται 100% αξιόπιστα και δεν υπάρχει κάποια εισαγωγή αβεβαιότητας σε αυτά παρά μόνο οι βασικές παραδοχές που έχουν γίνει στο Κεφάλαιο 2.

Στόχος του υποκεφαλαίου αυτού είναι η μελέτη αύξησης της δυναμικότητας μέσω αύξησης του όγκου των παραγωγικών αντιδραστήρων και όχι του αριθμού τους. Συνεπώς η βάση του χρονοπρογραμματισμού παραγωγής αποτελεί το Διάγραμμα Αξιοποίησης Εξοπλισμού του Σχήματος 27 (3 επί 3 αντιδραστήρες καλλιέργειας και 6 παραγωγικοί αντιδραστήρες), με την αλλαγή να αποτελεί την αύξηση του όγκου των δεδομένων συσκευών. Σε αντίθεση με την αύξηση του αριθμού των αντιδραστήρων, σε αυτή την ανάλυση υπεισέρχεται ένας σημαντικός παράγοντας αβεβαιότητας, ο οποίος έχει να κάνει με την δυνατότητα αποδοτικής κλιμάκωσης (scale up) της τεχνολογίας σε μεγαλύτερους όγκους όπου τα διάφορα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενέργειας αλλά και οι κινητικές ανάπτυξης των μικροοργανισμών μπορεί να διαφέρουν σημαντικά. Πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο αερισμός της καλλιέργειας και η μεταφορά μάζας οξυγόνου, η αποδοτικότητα των οποίων είναι σε άμεση συνάρτηση με το μέγεθος του αντιδραστήρα. Αντιδραστήρες μεγάλου όγκου συνήθως αδυνατούν να διατηρήσουν τις ίδιες συνθήκες με αυτούς μικρότερων όγκων ακόμα και σε κομμάτια όπως η θέρμανση-ψύξη (μεταφορά ενέργειας).

Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε ένας μέγιστος όγκος αντιδραστήρων στον οποίο έγινε η ανάλυση ο οποίος είναι στα 900 m³. Η επιλογή αυτή προέκυψε από αντίστοιχα βιβλιογραφικά και βιομηχανικά δεδομένα για αερόβιες διεργασίες παραγωγής βιο-οργανικών οξέων. Πρέπει να σημειωθεί πως σε πιο ώριμες τεχνολογίες ζύμωσης όπως για παράδειγμα αυτές των βιοκαυσίμων ή σε άλλες αναερόβιες τεχνολογίες οι όγκοι των αντιδραστήρων μπορούν να είναι ακόμα μεγαλύτεροι (μέχρι και 3000 m³).

Η επίδραση της δυναμικότητας στο συνολικό κόστος της επένδυσης φαίνεται στο Σχήμα 34. Στο ίδιο σχήμα γίνεται σύγκριση με την αντίστοιχη καμπύλη που προκύπτει από αύξηση δυναμικότητας με αύξηση του αριθμού των αντιδραστήρων και όχι του όγκου τους. Τα

διαγράμματα αυτά αναφέρονται στο διάγραμμα ροής που αξιοποιεί την ακατέργαστη γλυκερόλη.

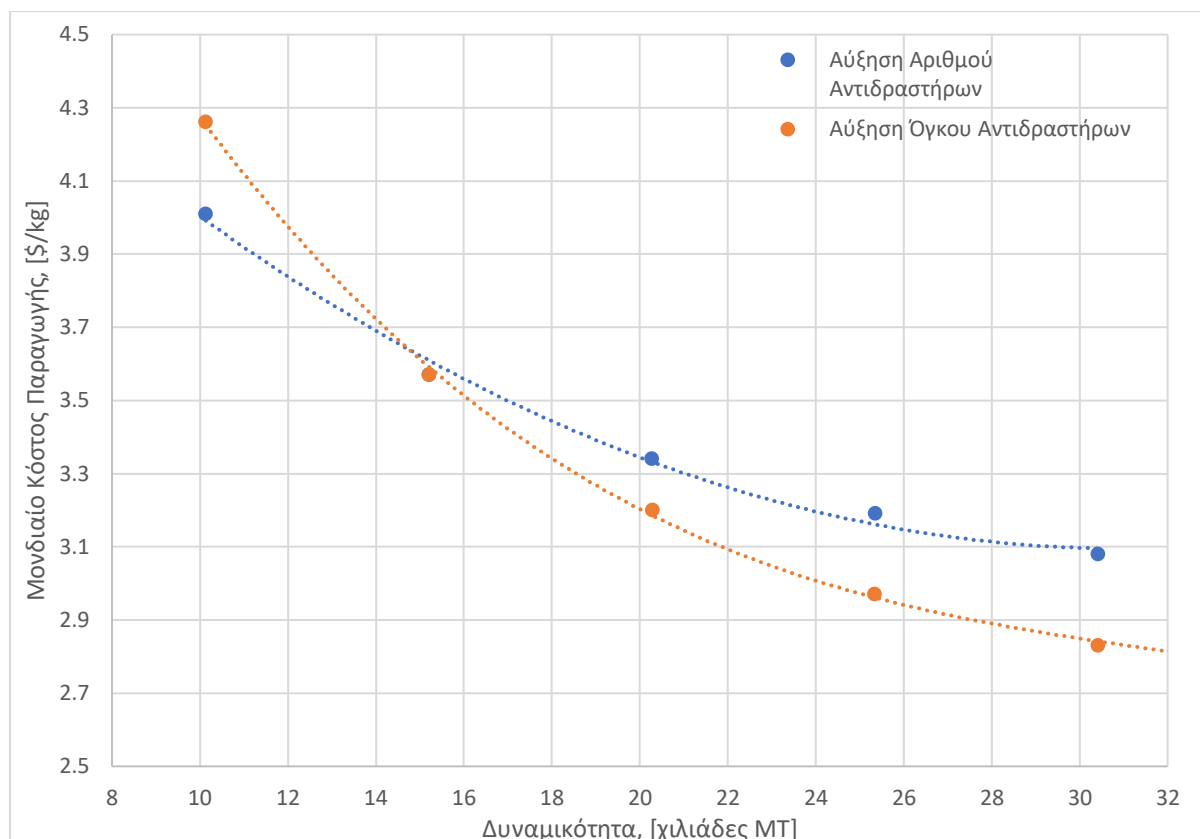


Σχήμα 34: Επίδραση Δυναμικότητας Στα Συνολικό Κόστος Εγκατάστασης.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα η αύξηση της δυναμικότητας είναι προτιμότερη με αύξηση του όγκου και όχι του αριθμού των αντιδραστήρων, καθώς με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται μικρότερη αύξηση στο πάγιο κόστος. Αυτό το αποτέλεσμα κρίνεται λογικό, καθώς στην περίπτωση αύξησης του αριθμού των αντιδραστήρων το κόστος αγοράς του εξοπλισμού αυτού υπολογίζεται προσθετικά στην βάση της τιμής αγοράς ενός αντιδραστήρα δεδομένου όγκου V , ενώ στην δεύτερη περίπτωση γίνεται εκμετάλλευση των οικονομικών κλίμακας και των εκθετικών νόμων που συνήθως διέπουν το κόστος ενός αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το μέγεθος του.

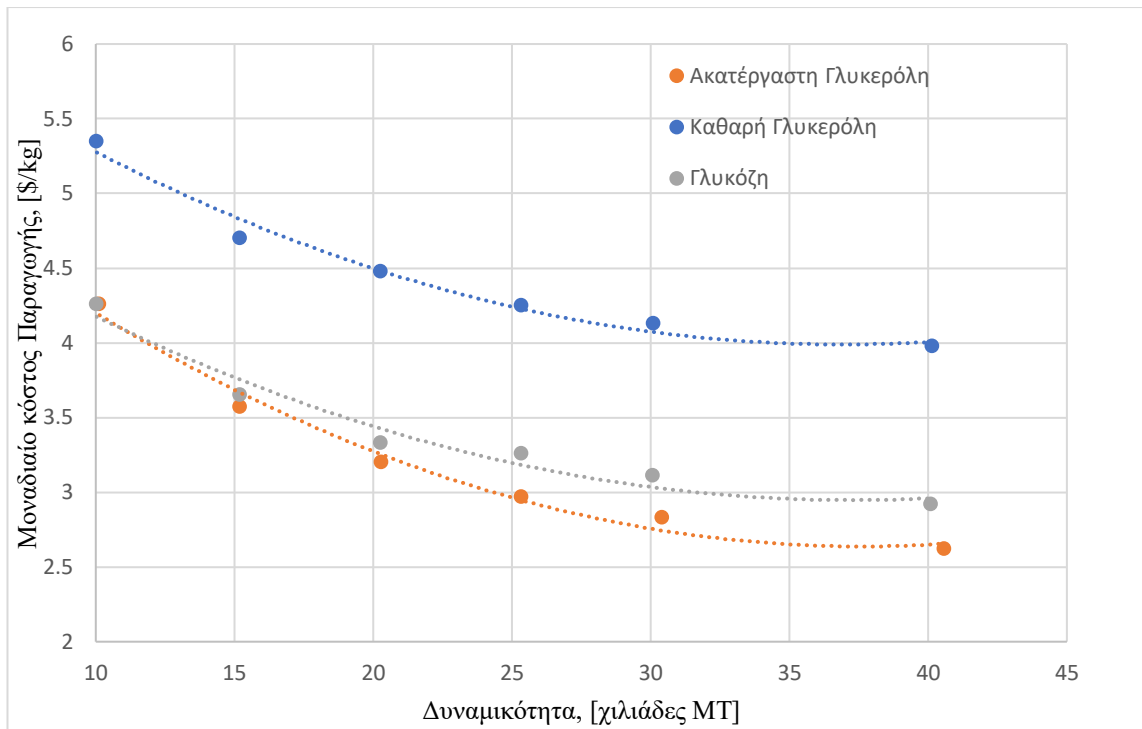
Ακόμη, παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα αναφορικά με την επίδραση της αύξησης της δυναμικότητας στο μοναδιαίο κόστος παραγωγής ηλεκτρικού οξέος (ανά κιλό προϊόντος). Όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 35, σε συμφωνία με το προηγούμενο διάγραμμα, η περίπτωση αύξησης του όγκου με αύξηση του όγκου και όχι του αριθμού των αντιδραστήρων είναι προτιμότερη, καθώς συνεπάγεται με χαμηλότερες τιμές κόστους παραγωγής. Πιο

συγκεκριμένα, όπως είδαμε και προηγουμένως, στην περίπτωση αύξησης της δυναμικότητας με αύξηση του αριθμού των αντιδραστήρων η χαμηλότερη τιμή πώλησης που επιτυγχάνεται είναι 3.08 \$/kg, ενώ στην περίπτωση αύξησης του όγκου το κόστος αυτό μπορεί να φτάσει τα επίπεδα του 2.83 \$/kg.



Σχήμα 35: Επίδραση Δυναμικότητας Στο Κόστος Παραγωγής

Τέλος με βάση την τελευταία μεθοδολογία γίνεται και μία τελευταία προσομοίωση για ετήσια δυναμικότητα 40,000 MT, που αντιστοιχεί σε αντιδραστήρες όγκου περίπου 900 m³. Η ανάλυση δυναμικότητας λοιπόν τώρα έχει γίνει στο εύρος 10,000 MT – 40,000 MT (και για τα τρία εναλλακτικά διαγράμματα ροής) και το τελευταίο διάγραμμα που επιλέγεται να παρουσιαστεί είναι ένα συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του κόστους παραγωγής μεταξύ των τριών διαφορετικών εναλλακτικών (Σχήμα 36). Από το διάγραμμα αυτό, γίνεται αντιληπτό πως στις περιπτώσεις της αξιοποίησης ακατέργαστης, καθαρής γλυκερόλης και σιροπιού γλυκόζης, το μοναδιαίο κόστος παραγωγής ελαχιστοποιείται στην δυναμικότητα των 40,000 MT και είναι ίσο με 2.62 \$/kg, 3.98 \$/kg και 2.92 \$/kg αντίστοιχα.



Σχήμα 36: Μελέτη Επίδρασης Δυναμικότητας στο Μοναδιαίο Κόστος Παραγωγής.

Παραμετρική Βελτιστοποίηση και Ανάλυση Ευαισθησίας

5.1 Ανακύκλωση Νερού

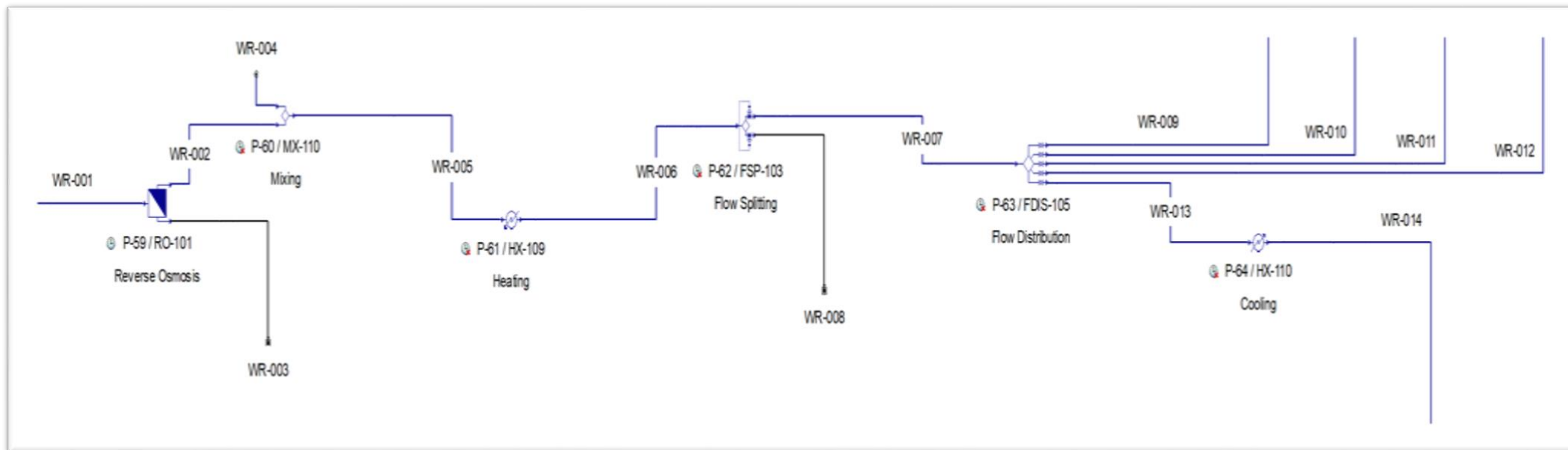
Μετά τον αναλυτικό τεχνικό σχεδιασμό και την εκτενή οικονομική ανάλυση αλλά και σύγκριση των τριών εναλλακτικών, γίνονται κάποιες προσπάθειες βελτιστοποίησης του σχεδιασμού αλλά και των οικονομικών των παραπάνω μονάδων. Για να γίνει αυτό αρχικά γίνεται ανάλυση του ήδη υπάρχοντος σχεδιασμού με βάση τα δεδομένα του κόστους πρώτων υλών. Παρατηρείται πως ένα σημαντικό κόστος κ προέρχεται από την πρώτη ύλη (γλυκερόλη ή γλυκόζη) ενώ πολύ σημαντικό σε όλα τα διαγράμματα ροής είναι και το κόστος του νερού για την ζύμωση. Για την μείωση του συγκεκριμένου κόστους, έχει σχεδιαστεί και προσομοιωθεί στα ήδη υπάρχοντα διαγράμματα ροής, ένα σύστημα ανακύκλωσης νερού από το κομμάτι του εξατμιστήρα (πριν την κρυστάλλωση - Περιοχή 400).

Ο εξατμιστήρας διαχωρίζει νερό από το προϊόν του ηλεκτρικού οξέος και παράγει το ρεύμα συμπυκνωμένου προϊόντος και ένα ρεύμα, το οποίο περιέχει νερό με μία μικρή ποσότητα οξικού οξέος, το οποίο εξατμίζεται μερικώς λόγω της πτητικότητας του. Για την ασφαλή ανακύκλωση του ρεύματος αυτού στις διεργασίες που απαιτούν νερό στο διάγραμμα ροής, απαιτείται κατάλληλος καθαρισμός αυτού από το οξικό οξύ, καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα συσσώρευσης (accumulation) οξικού οξέος στο διάγραμμα ροής με συνέπεια την μη ορθή ολοκλήρωση των ισοζυγίων μάζας, ή και να υποβαθμίσει την ποιότητα των κρυστάλλων του προϊόντος. Τέλος, ένας ακόμη κίνδυνος είναι, η πιθανώς αρνητική επίδραση που μπορεί να επιφέρει στις αποδόσεις της ζύμωσης, σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως νερό για την προετοιμασία του υποστρώματος.

Οι διεργασίες που καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες νερού είναι η ζύμωση (προετοιμασία υποστρώματος), οι στήλες χρωματογραφίας και οι στήλες απορρόφησης ενεργού άνθρακα (για τις εκπλύσεις τους). Το νερό λοιπόν (σε μορφή ατμού) από το τελευταίο στάδιο του εξατμιστήρα συμπυκνώνεται (P-45), αντλείται μέσω ενός συμπιεστή για την αύξηση της πίεσης του και στη συνέχεια αναμιγνύεται με το συμπύκνωμα από τα προηγούμενα στάδια (P-48), αφού αυτό πρώτα ψυχθεί. Το συνδυασμένο συμπύκνωμα καθαρίζεται μέσω μίας μονάδας αντίστροφης ώσμωσης (P-61/RO-101), για απομάκρυνση του οξικού οξέος, το οποίο κατακρατείται.

Προφανώς η ποσότητα νερού που ανακυκλώνεται δεν επαρκεί για την πλήρη κάλυψη των αναγκών των μονάδων, συνεπώς το καθαρισμένο συμπύκνωμα αναμιγνύεται με το φρέσκο νερό στον αναμικτήρα P-62 και προθερμαίνεται στον θερμαντήρα P-63. Από εκεί ο προσαρμοσμένος διαχωριστής P-64 τροφοδοτεί την κεφαλή νερού P-65, ώστε τελικά να γίνει διανομή του ρεύματος νερού και τροφοδοσία όλων των διεργασιών της εγκατάστασης που έχουν απαίτηση σε νερό.

Η παραπάνω διαδικασία παρουσιάζεται αναλυτικά υπό την μορφή διαγράμματος ροής (που έχει ενσωματωθεί κανονικά στα κύρια διαγράμματα ροής που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2), στο Σχήμα 37, με τον Πίνακα 38 να συνοψίζει τις συνθήκες αλλά και την σύσταση κάθε ρεύματος της διαδικασίας ανακύκλωσης νερού.



Σχήμα 37: Διάγραμμα Ροής Διαδικασίας Ανακύκλωσης Από Το Περιβάλλον Του SuperPro Designer™.

Πίνακας 38: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ρευμάτων Διαδικασίας Ανακύκλωσης.

Παράμετρος	WR-001	WR-002	WR-003	WR-004	WR-005	WR-006	WR-007	WR-008	WR-009	WR-010	WR-011	WR-012	WR-013	WR-014
Μαζική Ροή (ΜΤ / παρτίδα)	213.708	183.155	30.553	877.556	1060.710	1060.710	1060.319	0.391	832.476	150.568	9.828	53.329	14.118	14.118
Θερμοκρασία (°C)	25.0	26.3	26.3	25.0	25.2	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	15.0
Πίεση (bar)	6.013	6.013	6.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Μαζική Ροή Συστατικών Σε Κάθε Ρεύμα (kg/ παρτίδα)														
Οξικό Οξύ	612.4127	0.0000	612.4127	0.0000	0.0000	0.0000	215.511	215.511	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Νερό	213096	183154.77	29941.190	877555.56	1060710.3	1060710	75328.3	75328.3	0.0000	1060319.2	391.1718	832476.35	14117.54	14117.54

Μετά την προσομοίωση της συγκεκριμένης υπομονάδας και την εισαγωγή της στα προηγούμενα διαγράμματα ροής, γίνεται και οικονομική αξιολόγηση των ανανεωμένων διαγραμμάτων ροής. Η οικονομική αυτή αξιολόγηση έβγαλε ένα αρκετά αξιοσημείωτο αποτέλεσμα, καθώς με βάση τα αποτελέσματα αυτής και σε σύγκριση με τις προηγούμενες μονάδες (χωρίς την διαδικασία ανακύκλωσης νερού) έδειξε πως η επένδυση σε μία τέτοια μονάδα δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα. Με άλλα λόγια φάνηκε πως είναι πιο συμφέρον να αγοράζεται αποκλειστικά καθαρό νερό για την κάλυψη του 100% των αναγκών των εγκαταστάσεων, παρά να γίνει μερικός καθαρισμός του ρεύματος από τον συμπυκνωτή με την μονάδα αντίστροφης ώσμωσης. Πιο συγκεκριμένα ο Πίνακας 39 παραθέτει κάποια οικονομικά στοιχεία για το διάγραμμα ροής αξιοποίησης ακατέργαστης γλυκερόλης με και χωρίς την διαδικασία ανακύκλωσης νερού.

Πίνακας 39: Σύγκριση Κερδοφορίας Εναλλακτικής Ακατέργαστης Γλυκερόλης Με και Χωρίς την Διαδικασία Ανακύκλωσης.

Πηγή Κόστους	Χωρίς Ανακύκλωση	Με Ανακύκλωση
Συνολικό Κόστος Επένδυσης (TCI)	115,051,000 \$	116,825,311 \$
Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος (AOC)	53,441,000 \$	54,616,611 \$
Κόστος Παραγωγής Προϊόντος	3.57 \$/kg	3.65 \$/kg
Περιθώριο Κέρδους	28.60 %	27.03 %
ROI	22.79 %	21.82 %
Χρόνος Αποπληρωμής	4.39	4.58
IRR (μετά φόρων)	17.79 %	17.03 %
NPV	149,834,000 \$	139,847,522 \$

Ένας από τους λόγους που ίσως οδήγησαν σε αυτό το αποτέλεσμα είναι η σχετικά μικρή ποσότητα νερού προς ανακύκλωση η οποία προσεγγιστικά είναι αποτελεί το σχεδόν 20% των συνολικών απαιτήσεων σε νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να μην καλύπτεται μεγάλο ποσοστό των αναγκών από την μονάδα αυτή. Ένα σημαντικό ερώτημα που μπορεί να δημιουργηθεί είναι αν υπάρχουν και άλλα ρεύματα εξόδου από διεργασίες που περιέχουν νερό που μπορούν να καθαριστούν, καθώς όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως από την ποσότητα νερού που προστίθεται στην εγκατάσταση ανά παρτίδα, μόνο ένα 20% αποτελεί νερό που

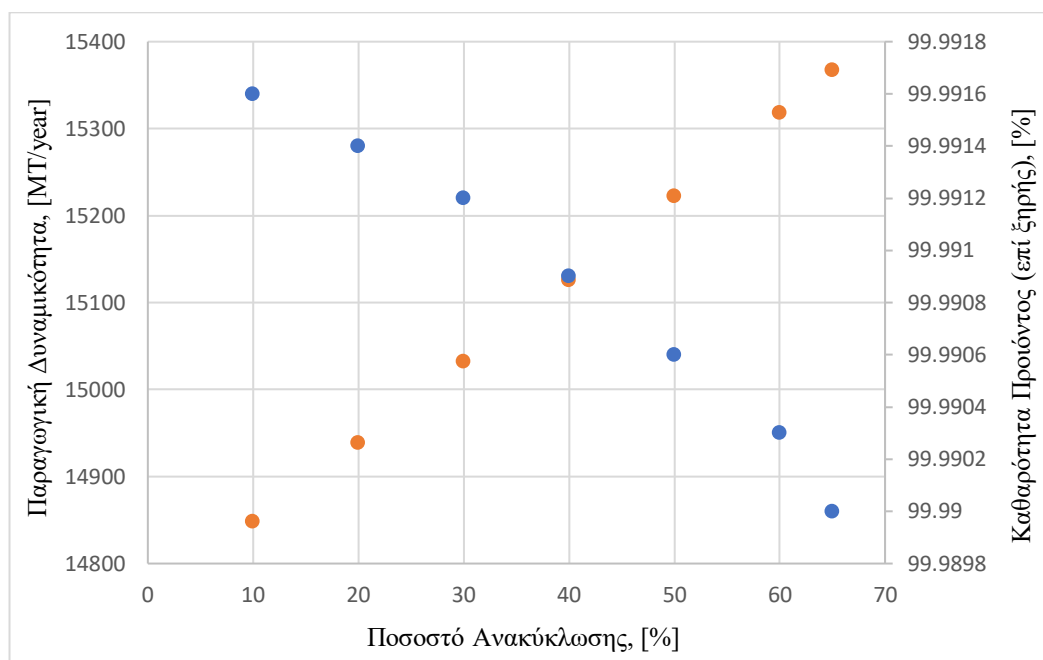
απομακρύνεται από τον εξατμιστήρα. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα, είναι πως εκτός από το κομμάτι της ζύμωσης (προετοιμασία υποστρώματος), οι υπόλοιπες διεργασίες που αξιοποιούν νερό, είναι διεργασίες καθαρισμού (στήλες χρωματογραφίας, μεμβράνες, διεργασίες φυγοκέντρισης, στήλη απορρόφησης ενεργού άνθρακα). Μάλιστα, οι διεργασίες αυτές όπως περιεγράφηκαν και αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 2, έχουν πολύ σημαντικές απαιτήσεις σε νερό με πολλαπλές εκπλύσεις ανά κύκλο. Το πρόβλημα είναι πως λόγω της φύσης αυτών των διεργασιών, αλλά και της ουσιαστικής χρήσης του νερού σε αυτές (καθαρισμός, συμπαρασυρμός ακαθαρσιών – αλάτων), το ρεύμα εξόδου του νερού δεν είναι εύκολο να καθαριστεί και σίγουρα δεν μπορούν όλα αυτά τα ρεύματα να καθαριστούν από την ίδια διεργασία με τις ίδιες συνθήκες (για παράδειγμα αυτή της αντίστροφης ώσμωσης), καθώς κάθε ρεύμα περιέχει και διαφορετικά συστατικά, εκ των οποίων πολλά είναι αρκετά πολύπλοκα (για διαχωρισμό). Για τον λόγο αυτό τα ρεύματα αυτά, οδηγούνται προς μονάδες διαχείρισης αποβλήτων και δεν μπορούν να αξιοποιηθούν περαιτέρω, σε αντίθεση με τα ρεύματα νερού και υδρατμού από το σύστημα συμπύκνωσης όπου περιέχουν κατά κύριο λόγο αποκλειστικά νερό και απαιτείται ένας βασικός μόνο καθαρισμός.

5.2 Ανακύκλωση Μητρικού Υγρού

Στο σημείο αυτό έγινε μία παραμετρική ανάλυση αναφορικά με την διαδικασία ανακύκλωσης του μητρικού νερού που είναι ήδη ενσωματωμένη στο διάγραμμα ροής (βλέπε Σχήμα 18). Το μητρικό υγρό από την διεργασία της κρυστάλλωσης διαχωρίζεται από τους κρυστάλλους (μέσω φυγοκέντρισης), αλλά περιέχει μία αρκετά σημαντική ποσότητα διαλυτού προϊόντος (πιο συγκεκριμένα κοντά στα 33 g/L ηλεκτρικό οξύ), αλλά και μία σημαντική ποσότητα κρυστάλλων προϊόντος (καθώς ο διαχωρισμός δεν είναι 100%). Για τον λόγο αυτό επιλέγεται να ανακυκλωθεί ένα μέρος αυτού του υγρού πίσω προς το κομμάτι της κρυστάλλωσης. Στο σημείο αυτό της μελέτης διεξάγεται μία παραμετρική ανάλυση, αναφορικά με το ποσοστό του ρεύματος που ανακυκλώνεται σε σχέση με αυτό που τελικά απορρίπτεται (bleed of the recycle loop).

Στόχος της ανάλυσης αυτής αποτελεί η εύρεση της επίδρασης που έχει κάθε φορά το ποσοστό που ανακυκλώνεται σε σημαντικούς δείκτες της μονάδας. Πιο συγκεκριμένα θα μελετηθεί η επίδραση που φέρει η μεταβολή του ποσοστού ανακύκλωσης στην καθαρότητα του τελικού κρυσταλλικού προϊόντος, στην παραγωγική δυναμικότητα της μονάδας, αλλά και στο τελικό μοναδιαίο κόστος παραγωγής προϊόντος και στην καθαρά παρούσα αξία της επένδυσης (NPV). Η μελέτη αυτή θα γίνει για το οικονομικά ελκυστικότερο διάγραμμα αξιοποίησης της

ακατέργαστης γλυκερόλης, παρόλα αυτά θεωρείται πως υπάρχει αντιστοίχιση και με τις υπόλοιπες εναλλακτικές καθώς το συγκεκριμένο κομμάτι του διαγράμματος ροής (σύστημα κρυστάλλωσης), είναι ίδιο και για τις τρεις μονάδες. Συνεπώς χωρίς βλάβη της γενικότητας παρουσιάζεται η επίδραση του ποσοστού ανακύκλωσης στην καθαρότητα αλλά και την παραγωγή του προϊόντος (Σχήμα 38):



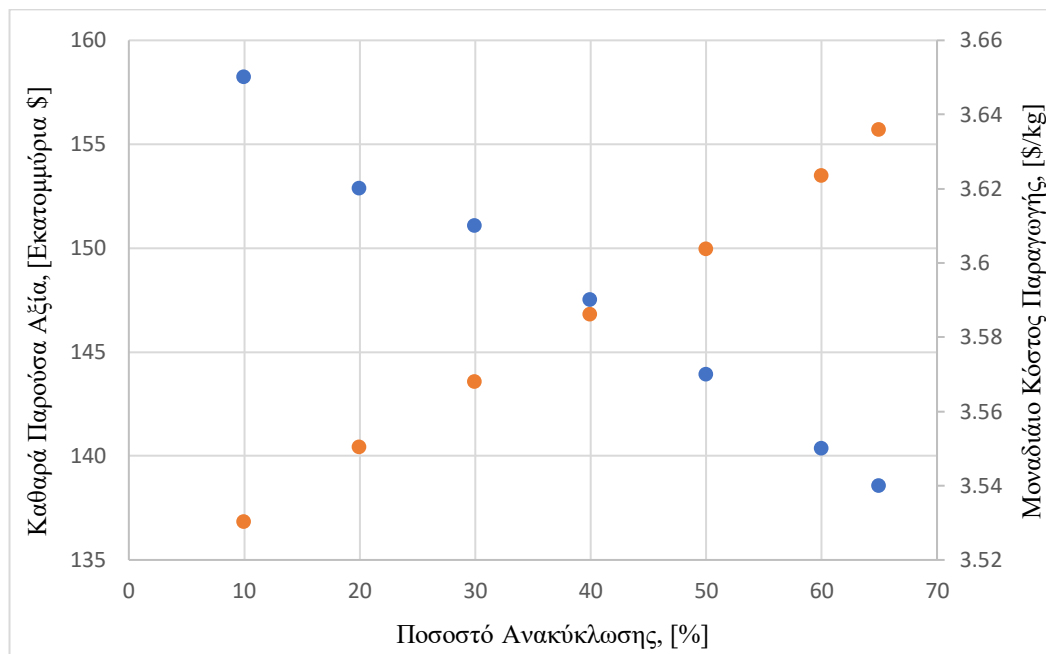
Σχήμα 38: Επίδραση Ποσοστού Ανακύκλωσης Στο Τελικό Προϊόν.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το παραπάνω σχήμα, υπάρχει μία σημαντική αύξηση στην παραγωγή του προϊόντος με αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης (σημειώνεται πως στον αρχικό σχεδιασμό το ποσοστό ανακύκλωσης είχε επιλεγεί στο 50%). Ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση της καθαρότητας του τελικού προϊόντος, με αυτήν πάντως να μην είναι πολύ σημαντική. Σημειώνεται πως όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 1, το υψηλής καθαρότητας ηλεκτρικό οξύ (polymer grade succinic acid) απαιτεί καθαρότητα της τάξεως του 99.5%, ποσοστό αρκετά χαμηλότερο από αυτά που έχουν επιτευχθεί με τον παρόντα σχεδιασμό ακόμα και για υψηλά ποσοστά ανακύκλωσης (η καθαρότητα των κρυστάλλων σε καμία περίπτωση δεν πέφτει κάτω από το 99.98%).

Με ποσοστιαία αναγωγή, η αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης στο 65% (από το 50% του υπάρχοντος σχεδιασμού), μπορεί να επιφέρει αύξηση της παραγωγικής δυναμικότητας της μονάδας της τάξεως του 0.95%. Στο σημείο αυτό τονίζεται πως για ποσοστά ανακύκλωσης μεγαλύτερα του 65% (πιο συγκεκριμένα κοντά στο 66-67%), παρατηρήθηκε πρόβλημα κατά

την προσομοίωση στην ολοκλήρωση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, καθώς η αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης προκάλεσε προβλήματα συσσώρευσης (accumulation) στο σύστημα της κρυστάλλωσης και αδυναμίας επίτευξης μόνιμης κατάστασης.

Αν και το ποσοστό αύξησης της δυναμικότητας (0.95%) μπορεί εκ πρώτης όψεως να μην φαίνεται σημαντικό, πρέπει να σημειωθεί πως αυτό το ποσοστό αύξησης της δυναμικότητας επιτυγχάνεται με ακριβώς την ίδια εγκατάσταση (ίδιος σχεδιασμός, ίδιο μέγεθος – κόστος συσκευών) με την ήδη υπάρχουσα. Το Σχήμα 39 παρουσιάζει την άμεση επίδραση που έχει το ποσοστό ανακύκλωσης του μητρικού υγρού στα οικονομικά της μονάδας και πιο συγκεκριμένα στο μοναδιαίο κόστος παραγωγής του προϊόντος, αλλά και στην καθαρά παρούσα αξία της εγκατάστασης.

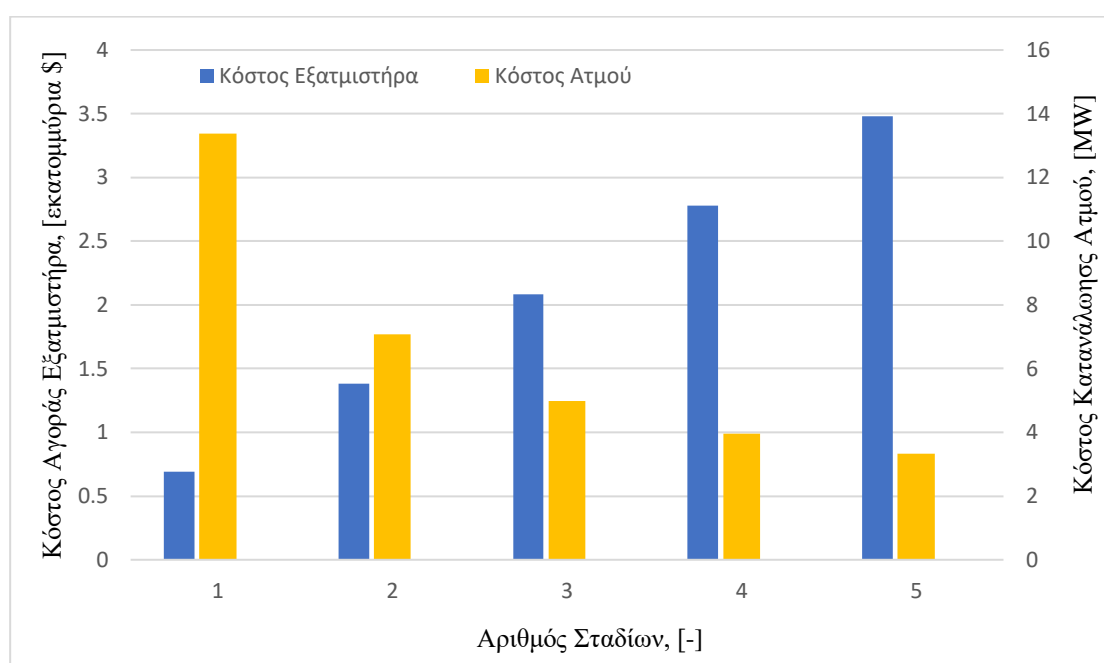


Σχήμα 39: Επίδραση Ποσοστού Ανακύκλωσης Στα Οικονομικά Της Μονάδας.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (και όπως αναμενόταν από την μέχρι τώρα ανάλυση), υπάρχει σχεδόν γραμμική αύξηση της καθαράς παρούσας αξίας αλλά και μείωση στο μοναδιαίο κόστος παραγωγής. Σε απόλυτα νούμερα αλλά και ποσοστά, η αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσης από το 50% στο 65% μπορεί να επιφέρει μείωση του μοναδιαίου κόστους παραγωγής της τάξεως του 0.85% (3.54 \$/kg). Αντίστοιχα η αύξηση που προκαλείται στην τελική καθαρά παρούσα αξία της μονάδας είναι της τάξεως του 3.82% (περίπου 156 εκατομμύρια δολάρια).

5.3 Σχεδιασμός Πολυβάθμιου Συμπυκνωτή

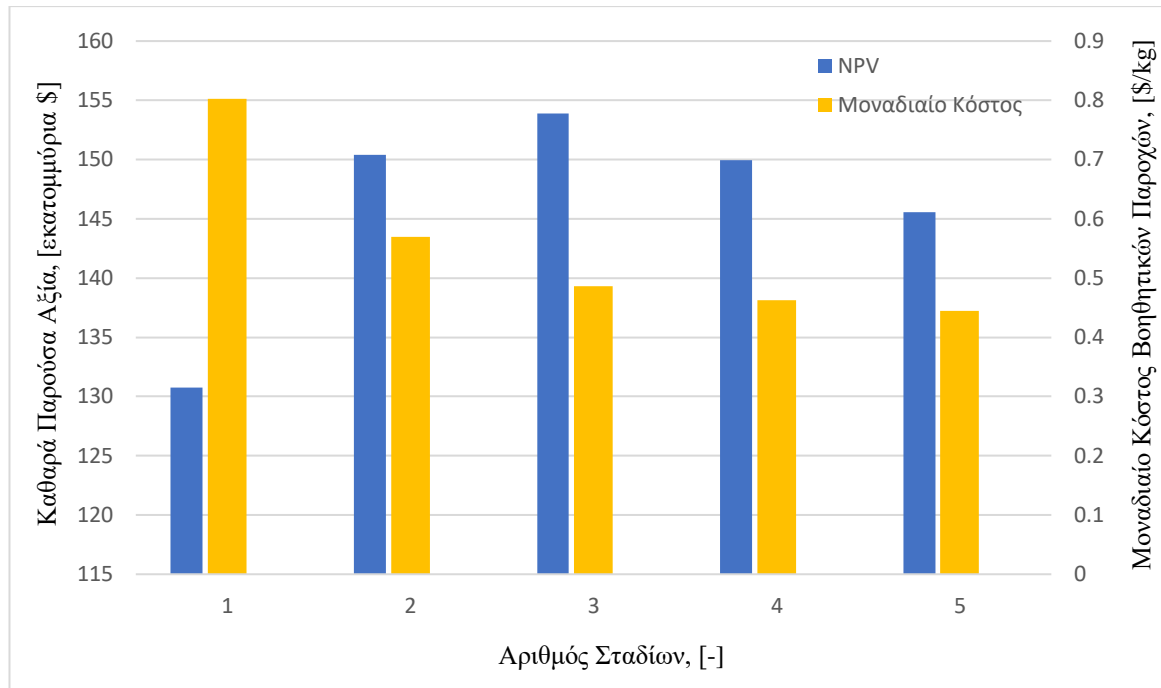
Στο υποκεφάλαιο αυτό, γίνεται μία προσπάθεια παραμετρικής ανάλυσης του συστήματος συμπύκνωσης και πιο συγκεκριμένα μελέτη της επίδρασης του αριθμού των βαθμίδων του συμπυκνωτή στα πάγια αλλά και τα λειτουργικά κόστη της εγκατάστασης, με απώτερο στόχο την επιλογή του βέλτιστου αριθμού σταδίων. Για να γίνει αυτό, πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές προσομοιώσεις για σχεδιασμό εξατμιστήρα από ένα μέχρι και πέντε στάδια στο ίδιο διάγραμμα ροής (ακατέργαστης γλυκερόλης) με καμία άλλη αλλαγή. Πρώτο αποτέλεσμα αποτελεί το Σχήμα 40, στο οποίο παρουσιάζεται η εξάρτηση του πάγιου κόστους αγοράς του εξατμιστήρα αλλά και του λειτουργικού κόστους κατανάλωσης ατμού από τον αριθμό των σταδίων:



Σχήμα 40: Εξάρτηση Πάγιου και Λειτουργικού Κόστους Από Τον Αριθμό Σταδίων.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το παραπάνω διάγραμμα, αύξηση του αριθμού των σταδίων επιφέρει μία αύξηση στο κόστος αγοράς της συσκευής, η οποία παρατηρείται πως είναι αρκετά γραμμική. Αντίθετα, με αύξηση του αριθμού των σταδίων παρατηρείται μείωση του λειτουργικού κόστους σε ατμό, καθώς όλο και παραπάνω ενέργεια αξιοποιείται εντός του συστήματος (το νερό που έχει απομακρυνθεί μέσω εξάτμισης στο στάδιο N, δίνει μέρος της ενέργειας του ως υδρατμός στο στάδιο N+1). Η μείωση αυτή στα λειτουργικά κόστη ακολουθεί ένα εκθετικό προφίλ και δεν είναι γραμμική.

Για την αντιπροσωπευτική σύγκριση των δύο αυτών αντικρουόμενων πηγών κόστους και την τελική εύρεση του βέλτιστου αριθμού σταδίων για το υπάρχον σύστημα, πραγματοποιείται πλήρης οικονομική ανάλυση για όλα τα στάδια, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 41.



Σχήμα 41: Επίδραση Αριθμού Σταδίων Εξατμιστήρα Στα Οικονομικά Της Μονάδας.

Με βάση λοιπόν το παραπάνω διάγραμμα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως ο βέλτιστος αριθμός σταδίων για την διεργασία της συμπύκνωσης είναι 3, καθώς καταλήγει σε σχεδιασμό που παρουσιάζει την υψηλότερη καθαρά παρούσα αξία, η οποία υπολογίζεται στα \$153,874,808.

Πρέπει να σημειωθεί πως παρόλο που η συνεισφορά των βοηθητικών παροχών στην τιμή του μοναδιαίου κόστους παραγωγής ηλεκτρικού οξέος (και γενικότερα η ενεργειακή απόδοση του συστήματος) συνεχίζει να μειώνεται και για μεγαλύτερους αριθμούς σταδίων, η μείωση αυτή είναι αρκετά μικρή σε σύγκριση με την αύξηση σε πάγιο κόστος και την επένδυση για αύξηση του αριθμού των δίσκων. Αυτό είναι ένα συμπέρασμα πως πολλές φορές η βελτιστοποίηση σε οικονομικά πλαίσια, μπορεί να οδηγήσει σε αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα σε σύγκριση με την βελτιστοποίηση πάνω σε μία τεχνική βάση, με έμφαση σε συγκεκριμένους τεχνικούς δείκτες απόδοσης (απόδοση συστήματος, κατανάλωση ενέργειας, οικονομία ατμού, απώλειες κ.α.).

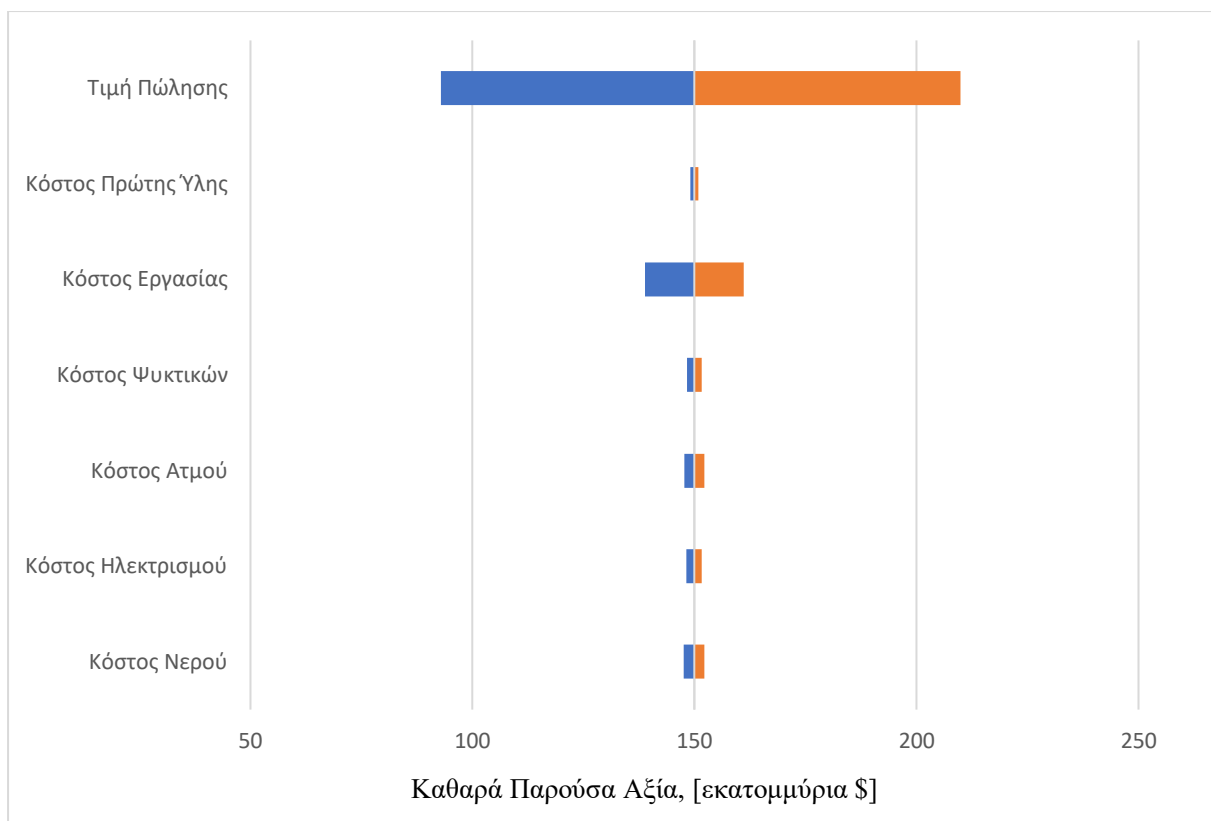
5.4 Ανάλυση Ευαισθησίας

Τελικό στάδιο της μελέτης αυτής αποτελεί η ανάλυση ευαισθησίας της μονάδας, με στόχο την διερεύνηση της αβεβαιότητας αλλά και της διακύμανσης της οικονομικής απόδοσης της μονάδας στην μεταβολή κάποιων σημαντικών οικονομικών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα στην ανάλυση. Μία συνηθισμένη πρακτική για τέτοιες αναλύσεις αποτελεί η δημιουργία «διαγραμμάτων στροβίλου» ή «tornado diagrams», όπως αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία. Με βάση τα διαγράμματα αυτά μπορεί να εκτιμηθεί η επίδραση ορισμένων σημαντικών τιμών κόστους της μελέτης στην οικονομική απόδοση της επένδυσης, αλλά και η ποσοτικοποίηση της επίδρασης αυτής στην αύξηση ή μείωση της κερδοφορίας της επένδυσης. Η γενική ιδέα πίσω από την πραγματοποίηση όλων των οικονομικών αξιολογήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής απεικονίζεται στο Σχήμα 42:

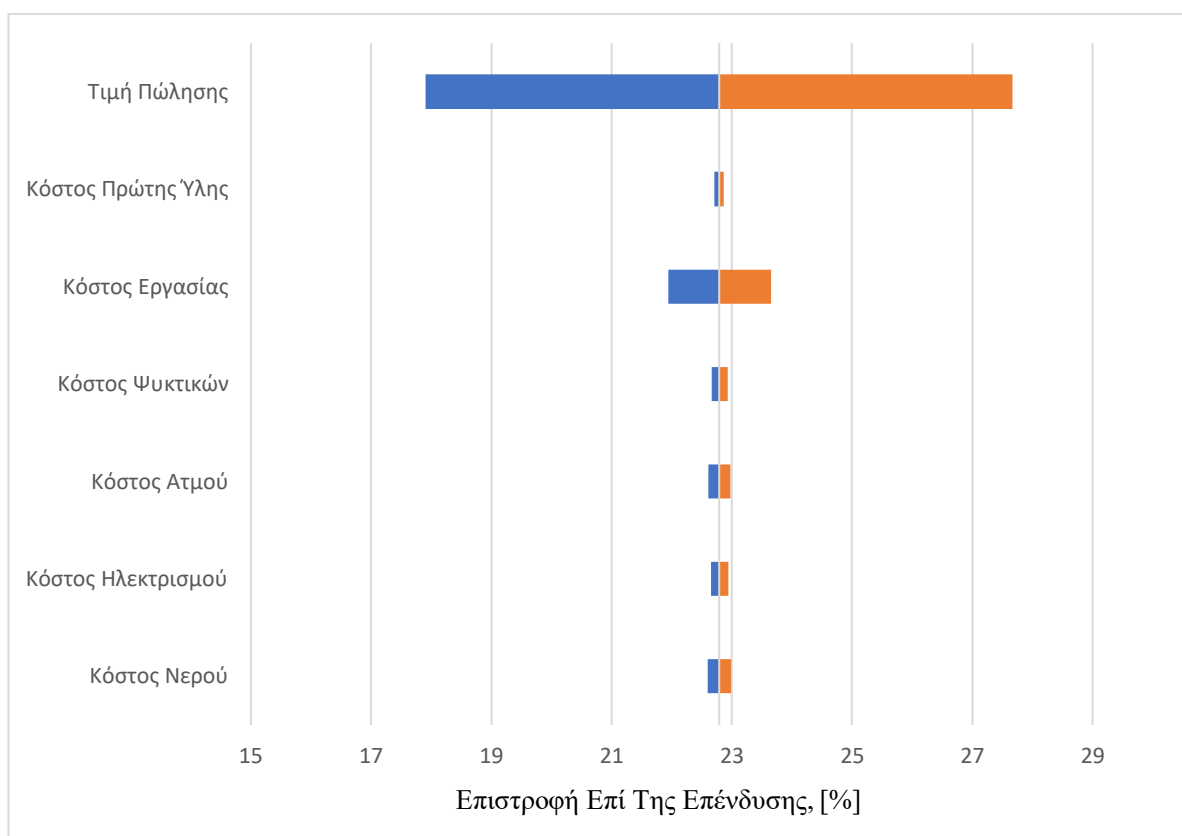


Σχήμα 42: Διαδικασία Προσομοιώσεων και Εξαγωγής Οικονομικών Αξιολογήσεων Κατά Τον Σχεδιασμό.

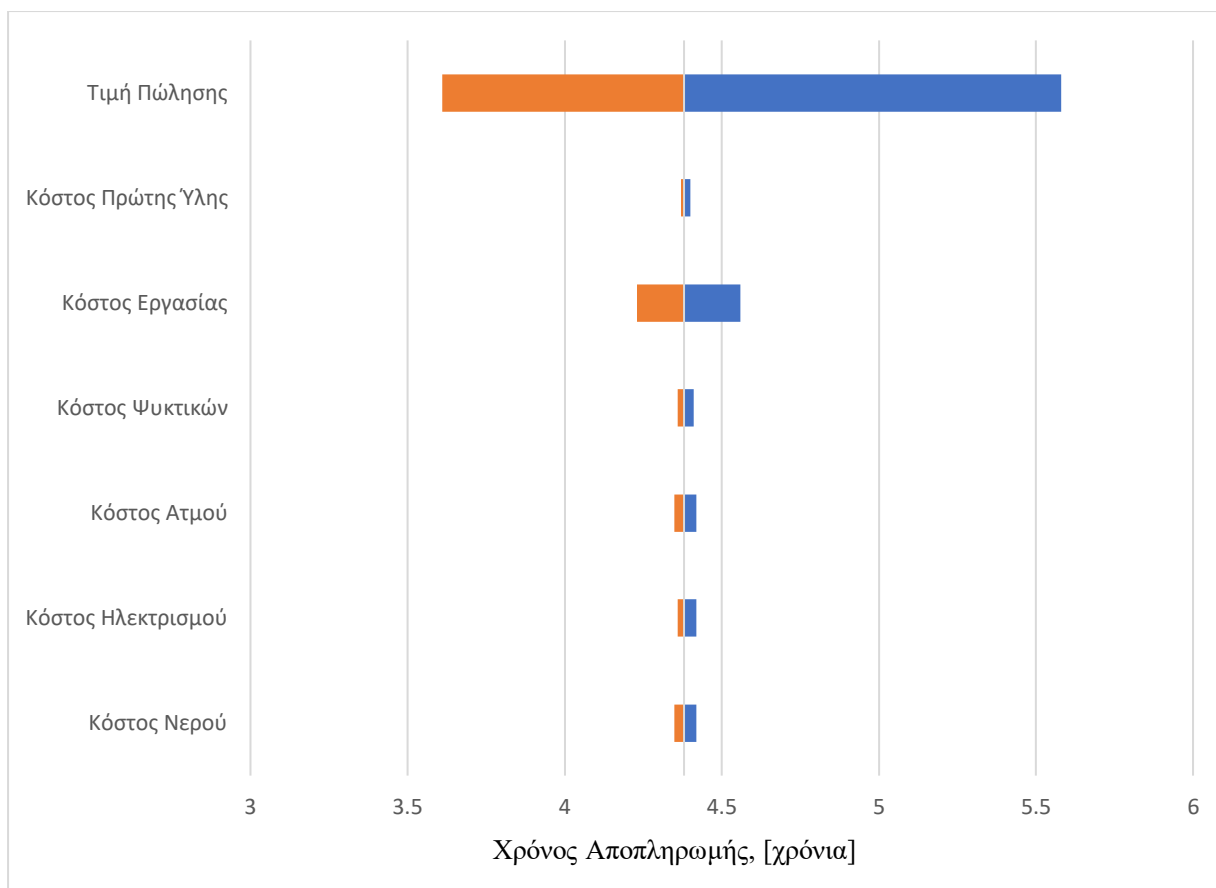
Πρακτικά αφότου κατασκευαστεί ένα πλήρες μοντέλο ολόκληρης της εγκατάστασης με βάση σχεδιαστικά δεδομένα και αποτελέσματα, εισάγονται στο πρόγραμμα οι τιμές των πηγών κόστους οι οποίες καθορίζουν και τα τελικά οικονομικά της επένδυσης. Στα Σχήματα 43 – 51 φαίνεται η επιρροή που έχει η μεταβολή 10% των πηγών κόστους, στην καθαρά παρούσα αξία, την επιστροφή επί της επένδυσης αλλά και τον χρόνο αποπληρωμής (και για τις τρεις εναλλακτικές).



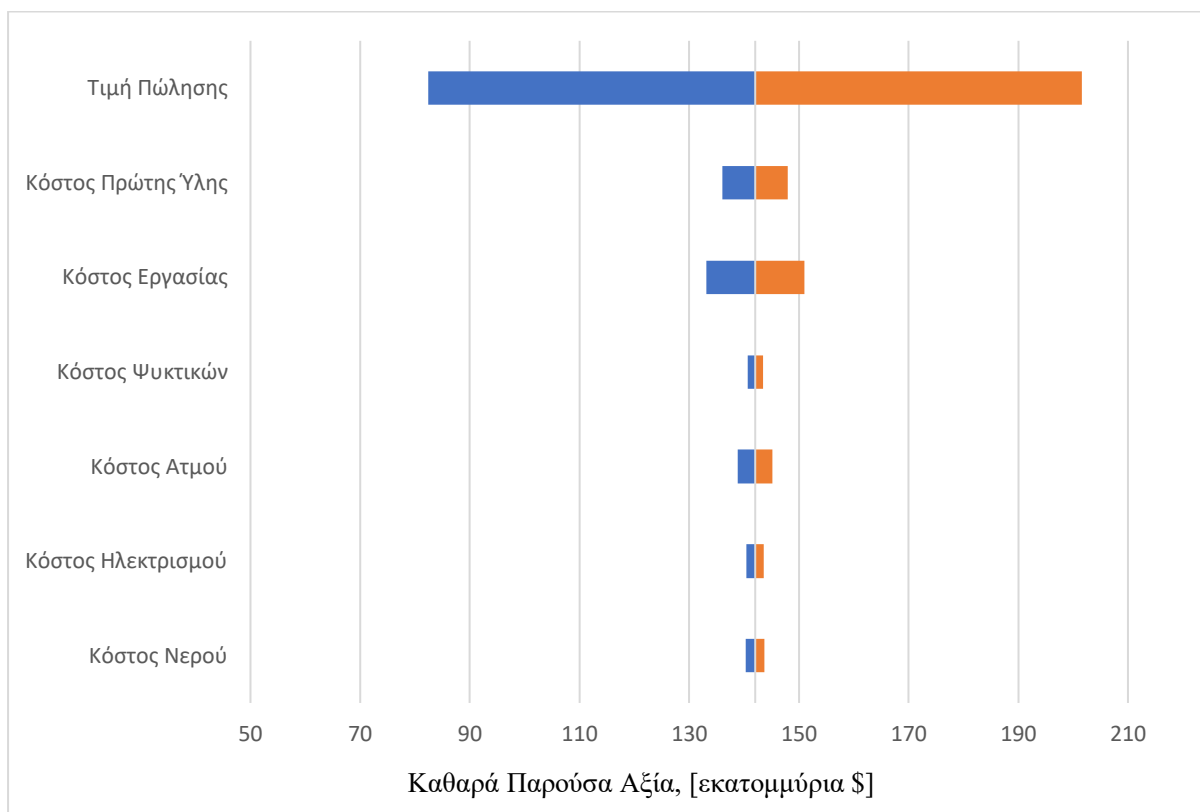
Σχήμα 43: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Καθαρά Παρούσα Αξία (Ακατέργαστη Γλυκερόλη).



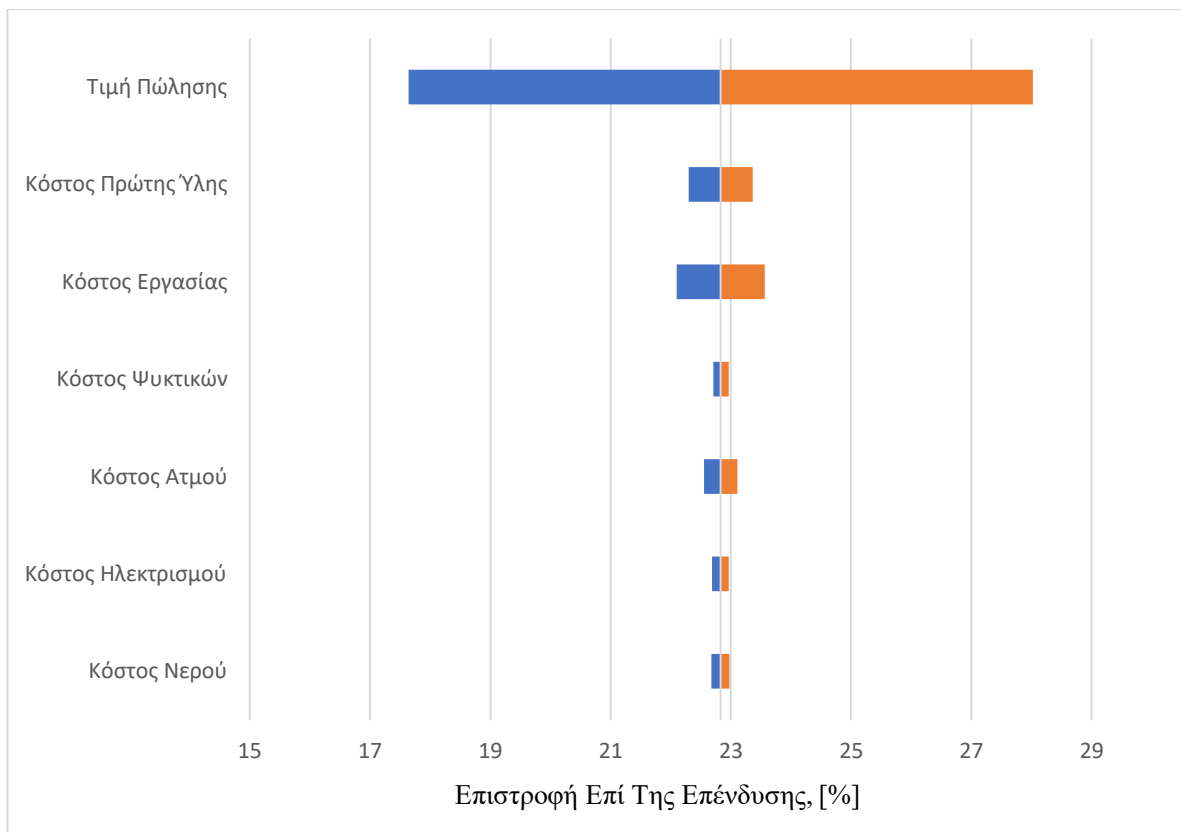
Σχήμα 44: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Επιστροφή Επί Της Επένδυσης (Ακατέργαστη Γλυκερόλη).



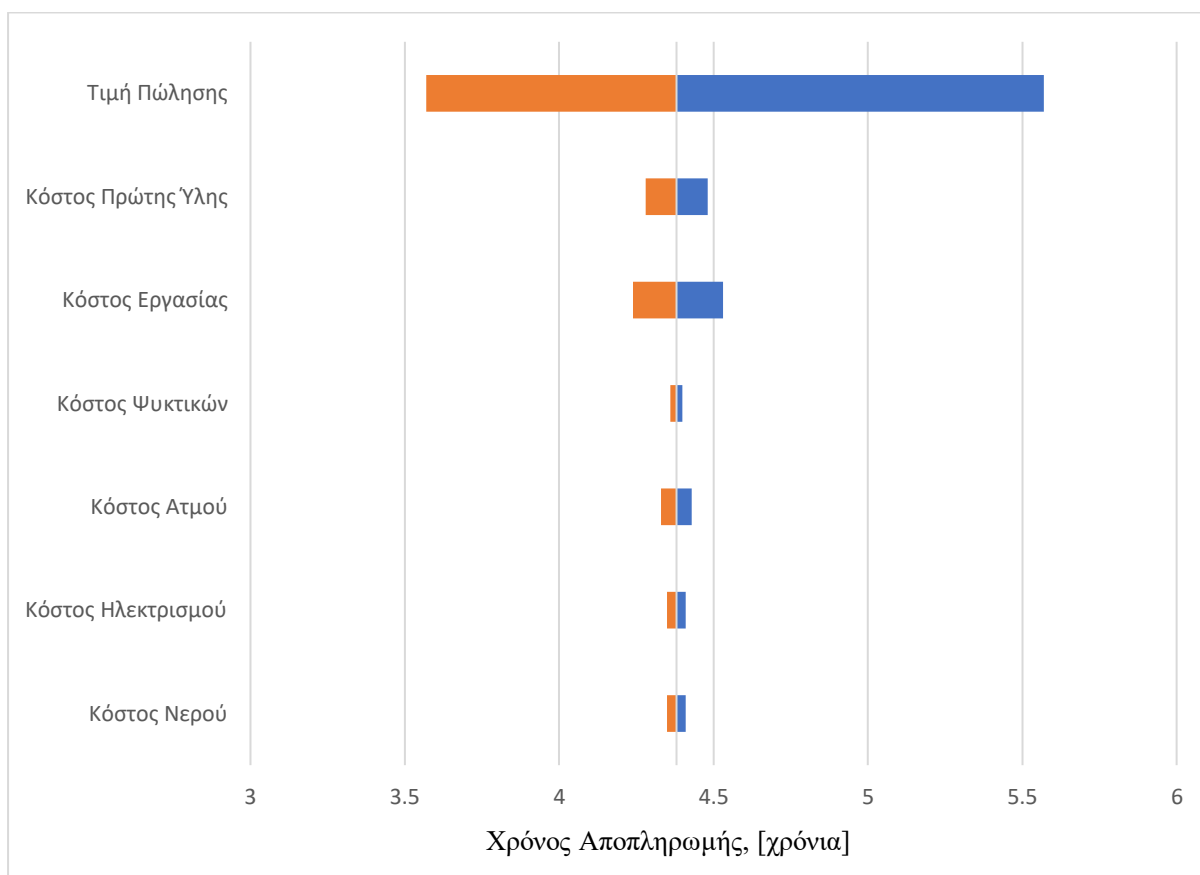
Σχήμα 45: Διάγραμμα Στροβίλου Για Τον Χρόνο Αποπληρωμής (Ακατέργαστη Γλυκερόλη).



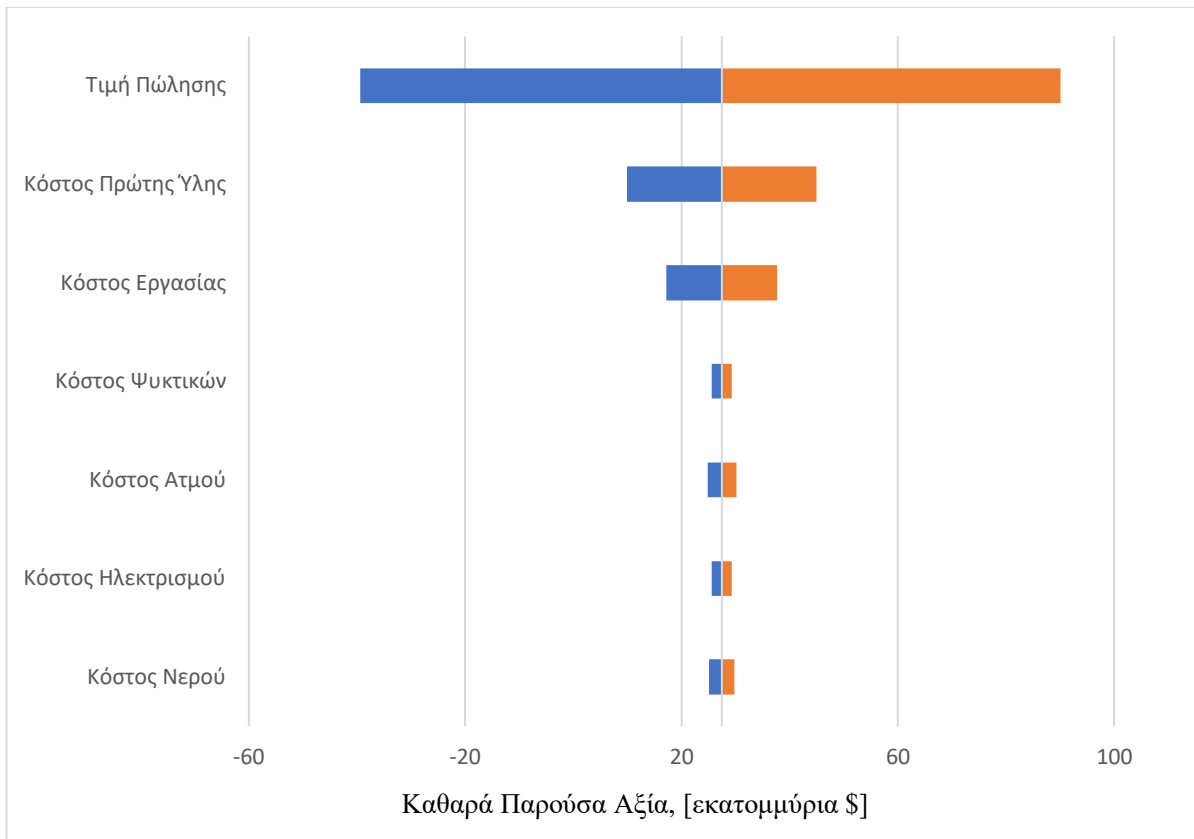
Σχήμα 46: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Καθαρά Παρούσα Αξία (Σιρόπι Γλυκόζης).



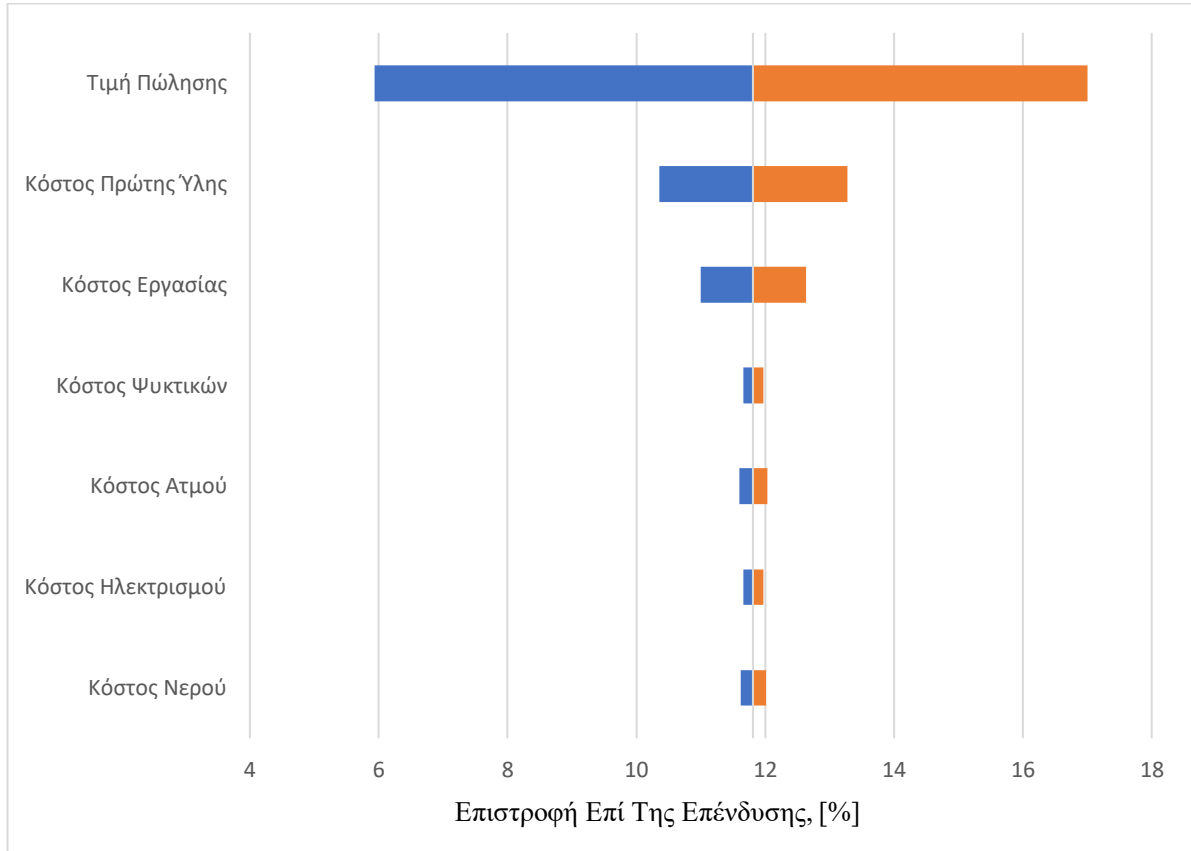
Σχήμα 47: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Επιστροφή Επί Της Επένδυσης (Σιρόπι Γλυκόζης).



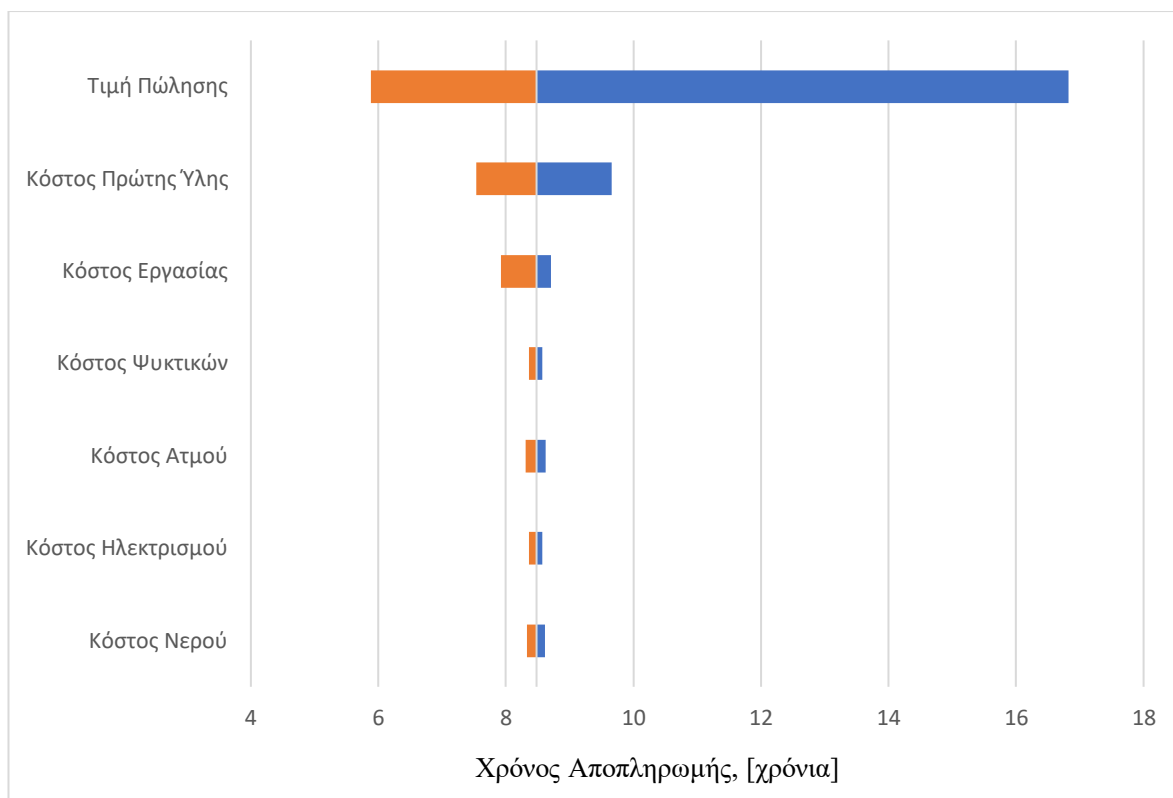
Σχήμα 48: Διάγραμμα Στροβίλου Για Τον Χρόνο Αποπληρωμής (Σιρόπι Γλυκόζης).



Σχήμα 49: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Καθαρά Παρούσα Αξία (Καθαρή Γλυκερόλη).



Σχήμα 50: Διάγραμμα Στροβίλου Για Την Επιστροφή Επί Της Επένδυσης Αξία (Καθαρή Γλυκερόλη).



Σχήμα 51: Διάγραμμα Στροβίλου Για Τον Χρόνο Αποπληρωμής Αζία (Καθαρή Γλυκερόλη).

Όπως μπορεί να φανεί από τα παραπάνω διαγράμματα η κύρια τιμή που καθορίζει τα οικονομικά κάθε μονάδας είναι η τιμή πώλησης του προϊόντος. Η δεύτερη σε ιεραρχία πηγή επιρροής των οικονομικών μεταβάλλεται ανάλογα με την εναλλακτική που εξετάζεται. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αξιοποίησης καθαρής γλυκερόλης, ενός πολύ ακριβού υποστρώματος, φαίνεται πως η τιμή αγοράς της πρώτης ύλης είναι μείζονος σημασίας, σε αντίθεση με την εναλλακτική της ακατέργαστης γλυκερόλης, όπου η επίδραση της στα οικονομικά είναι αρκετά μικρή. Αναφορικά με την εναλλακτική του σιροπιού γλυκόζης, φαίνεται πως το κόστος των εργατικών επηρεάζει περισσότερο από ότι το κόστος της πρώτης ύλης. Αυτό το αποτέλεσμα προκύπτει διότι η τεχνολογία ζύμωσης γλυκόζης παρουσιάζει υψηλή απόδοση μετατροπής σε προϊόν, πράγμα που (σε κάποιο βαθμό) αντισταθμίζει το υψηλό κόστος αγοράς της πρώτης ύλης.

Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα είναι ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της αλληλεπίδρασης οικονομικών και τεχνικού σχεδιασμού. Μπορεί δηλαδή η εναλλακτική της ακατέργαστης γλυκερόλης να είναι οικονομικά ελκυστικότερη από την εναλλακτική της καθαρής γλυκερόλης λόγω του πολύ χαμηλότερου κόστους αγοράς (σχεδόν μία τάξη μεγέθους), αλλά σε αντίθεση η εναλλακτική της γλυκόζης δείχνει επίσης οικονομική αποδοτικότητα στα επίπεδα της

ακατέργαστης γλυκερόλης καθώς μπορεί να μετατραπεί πολύ πιο αποδοτικότερα με τεχνικούς όρους σε ηλεκτρικό οξύ.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως η μεταβολή του κόστους βοηθητικών παροχών και νερού δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στα οικονομικά των διαγραμμάτων ροής, ενώ για το εύρος μεταβολών που μελετήθηκε ($\pm 10\%$ στις τιμές κόστους) η μόνη εναλλακτική που βρέθηκε να παρουσιάζει αρνητική καθαρά παρούσα αξία αλλά και εξαιρετικά υψηλό χρόνο αποπληρωμής (επί των αρνητικών σεναρίων αύξησης του κόστους ή μείωσης των εσόδων) είναι αυτή της αξιοποίησης καθαρής γλυκερόλης. Ακόμα όμως και αυτή η εγκατάσταση παραμένει κερδοφόρα για μεταβολές κόστους πρώτων υλών, εργατικών ή βοηθητικών παροχών και καθίσταται ζημιογόνα μόνο στην περίπτωση μείωσης της τιμής πώλησης.

Συμπεράσματα και Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα

6.1 Συμπεράσματα

Το ηλεκτρικό οξύ αποτελεί ένα πολύ σημαντικό δομικό μόριο για τη μετάβαση από τη συμβατική βιομηχανία που αναπτύχθηκε τον 20^ο αιώνα με βάση το πετρέλαιο, σε μία μελλοντική βιομηχανία με βάση τη βιομάζα. Στη μελέτη αυτή έγινε σύνθεση, σχεδιασμός και τεχνικο-οικονομική αξιολόγηση τριών ολοκληρωμένων διαγραμμάτων ροής, για την παραγωγή βιο-ηλεκτρικού οξέος από τρεις διαφορετικές πηγές πρώτων υλών. Δύο πηγές πρώτων υλών κατατάσσονται στις πρώτες ύλες πρώτης γενιάς (γλυκόζη και καθαρή γλυκερόλη), ενώ η τρίτη χαρακτηρίζεται ως υπολειμματική (ακατέργαστη γλυκερόλη).

Με βάση τον τεχνικό σχεδιασμό και την οικονομική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής στο περιβάλλον του σύγχρονου προσομοιωτή SuperPro Designer™, εξήχθη το συμπέρασμα πως η αξιοποίηση της υπολειμματικής πρώτης ύλης της ακατέργαστης γλυκερόλης αποτελεί την οικονομικά ελκυστικότερη λύση, στη βάση της αρκετά χαμηλής τιμής αγοράς της, καθώς παρουσιάζει δείκτες καθαρής παρούσας αξίας, επιστροφής επί της επένδυσης αλλά και εσωτερικού ρυθμού επιστροφής ίσους με \$150,000,000, 22.79% και 17.79% αντίστοιχα. Το συνολικό πάγιο κόστος εκτιμήθηκε στα \$115,000,00, ενώ ο χρόνος αποπληρωμής της επένδυσης υπολογίστηκε στα 4.39 χρόνια.

Ακόμη, με βάση μία παραμετρική βελτιστοποίηση που έγινε στο Κεφάλαιο 5 για το σύστημα του εξατμιστήρα και του κρυσταλλωτήρα, βρέθηκαν βέλτιστες τιμές σε δύο σημαντικές σχεδιαστικές μεταβλητές. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι ο βέλτιστος αριθμός σταδίων εξατμιστήρα είναι ίσος με 3, ενώ ο βέλτιστος εφικτός λόγος ανακύκλωσης μητρικού υγρού στο σύστημα κρυστάλλωσης είναι 65%. Επίσης έγινε διερεύνηση της επένδυσης σε μία υπομονάδα καθαρισμού και ανακύκλωσης νερού, η οποία κρίθηκε μη συμφέρουσα για τον δεδομένο σχεδιασμό.

Με βάση τα παραπάνω μπορεί να σχεδιαστεί μία βελτιστοποιημένη μονάδα με αξιοποίηση ακατέργαστης γλυκερόλης, χωρίς διαδικασία ανακύκλωσης νερού, με πολυβάθμιο εξατμιστήρα τριών σταδίων και ποσοστό ανακύκλωσης μητρικού υγρού στο σύστημα κρυστάλλωσης ίσο με 65%. Με βάση τον βέλτιστο σχεδιασμό η καθαρά παρούσα αξία της επένδυσης παρουσιάζει αύξηση της τάξεως του 5.86 % (\$158,500,00 σε απόλυτο νούμερο), ενώ το μοναδιαίο κόστος παραγωγής προϊόντος υπολογίζεται ίσο με 3.51 \$/kg για τη δεδομένη ετήσια δυναμικότητα των περίπου 15,000 μετρικών τόνων.

Εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στην οικονομική απόδοση μίας τέτοιας επένδυσης και στο μοναδιαίο κόστος παραγωγής παίζει και η επίδραση της δυναμικότητας της μονάδας. Στο Κεφάλαιο 4 έγινε μελέτη αύξησης της δυναμικότητας με δύο ξεχωριστούς τρόπους. Ο ένας τρόπος βασίζεται στην προσθήκη επιπλέον αντιδραστήρων, ίδιου όγκου με τους ήδη υπάρχοντες, ενώ ο άλλος στην αύξηση του όγκου των ήδη δεδομένων αντιδραστήρων. Αν και η ανάλυση έδειξε πως η αύξηση του όγκου των αντιδραστήρων οδηγεί σε οικονομικά πιο ελκυστικές μονάδες και χαμηλότερα πάγια και λειτουργικά κόστη, επισημαίνεται πως μία τέτοια πρακτική εγείρει σημαντικά ερωτήματα στο κατά πόσο είναι εφικτή η πραγματοποίηση αύξησης της κλίμακας όγκου των αντιδραστήρων χωρίς απώλειες σε απόδοση μετατροπής ή σε παραγωγικότητα του συστήματος ζύμωσης. Για τον λόγο αυτό, το τελικό σενάριο που επιλέγεται ως βέλτιστο, αλλά ταυτόχρονα και 100% αξιόπιστο, είναι αυτό της αύξησης της δυναμικότητας με τη χρήση 12 παραγωγικών αντιδραστήρων ζύμωσης που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4.

Η τελική αυτή μονάδα, η οποία επανασχεδιάστηκε με βάση τα αποτελέσματα της παραμετρικής βελτιστοποίησης αλλά και της μελέτης επίδρασης της δυναμικότητας, επιλέγεται να παράγει 30,000 μετρικούς τόνους ετησίως και παρουσιάζει εξαιρετικά βελτιωμένα αποτελέσματα με μείωση του μοναδιαίου κόστους παραγωγής στα 3.05 \$/kg (14.57% μείωση επί του αρχικού).

6.2 Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα

Όπως αναλύθηκε διεξοδικά στην εργασία αυτή, η πιθανότητα υιοθέτησης της συγκεκριμένης τεχνολογίας σε πλήρες βιομηχανικό επίπεδο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τελική τιμή κόστους παραγωγής του κρυσταλλικού ηλεκτρικού οξέος. Με τα μέχρι τώρα δεδομένα της αγοράς η τιμή που θεωρήθηκε στην μελέτη κρίνεται χαμηλή (5 \$/kg), παρόλα αυτά σημειώνεται πως για πλήρη είσοδο του ηλεκτρικού οξέος σε πολλαπλές αγορές και αξιοποίηση όλων των πιθανών εφαρμογών του απαιτείται η παραγωγή του σε ανταγωνιστικότερες τιμές στην τάξεως του 1-2 \$/kg. Όπως συμπεραίνεται ούτε η μερικώς βελτιστοποιημένη μονάδα με αυξημένη δυναμικότητα δεν οδηγεί σε ένα τόσο χαμηλό κόστος παραγωγής.

Για τον λόγο αυτό υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη στο κομμάτι της βελτίωσης των αποδόσεων της ζύμωσης και ίσως στον σχεδιασμό μίας μονάδας ζύμωσης σε χαμηλά pH, χωρίς την ανάγκη για χρήση ρυθμιστή που συνεπάγεται τη δημιουργία αλάτων (πράγμα που δυσχεραίνει υπερβολικά τους διαχωρισμούς). Γενικότερα κρίνεται πως ο αριθμός

των διεργασιών διαχωρισμού είναι αρκετά υψηλός και ένας έξυπνος τρόπος μείωσης του ίσως θα μπορούσε να είναι ο έξυπνότερος σχεδιασμός των ανάντη διεργασιών.

Εκτός αυτού, πρέπει να γίνουν προσπάθειες αύξησης του όγκου των αντιδραστήρων και ίσως της υιοθέτησης πλήρως αναερόβιων τεχνολογιών ζύμωσης, οι οποίες ευνοούν τη χρήση αντιδραστήρων μεγαλύτερου όγκου. Μία τέτοια επιστημονική πρόοδος ίσως αποτελούσε και το τελικό βήμα για την πλήρη βιομηχανοποίηση της τεχνολογίας αυτής, με τη συμβολή εργαλείων γενετικής μηχανικής, αλλά και μηχανικής βιο-αντιδραστήρων (συστήματα συνεχούς ζύμωσης, εντατικοποιημένες διεργασίες ζύμωσης με μεμβράνες για διαχωρισμό) να κρίνεται πολύ σημαντική.

Ακόμη, πάρα πολύ σημαντικό κομμάτι είναι η πρόοδος στην αξιοποίηση πολυπλοκότερων υπολειμματικών υποστρωμάτων (λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, απόβλητα τροφίμων-ποτών) με έμφαση στη βελτίωση της καθαρότητας των παραγόμενων κρυστάλλων. Η εργασία αυτή έδειξε πως εναλλακτικές στις οποίες η πρώτη ύλη αποκτάται σε χαμηλή τιμή μπορούν να αποβούν αρκετά κερδοφόρες, ενώ με τον τρόπο αυτό μπορεί να αυξηθεί και σε πολύ μεγάλο βαθμό η δυναμικότητα των εγκαταστάσεων.

Τέλος, επισημαίνεται πως όπως η ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών, πρέπει να γίνεται πάντα με συστημική και ολοκληρωμένη προσέγγιση, καθώς η λύση για τη βιομηχανική μετάβαση δεν θα μπορέσει ποτέ να είναι μοναδική και αυτόνομη. Χρειάζεται ο συνδυασμός μίας πληθώρας διαφορετικών παραγωγικών διεργασιών και συνδυασμού των εισόδων και εξόδων της κάθε μίας, στα πρότυπα που οικοδομήθηκε η αλυσίδα αξίας του πετρελαίου. Προς αυτή την κατεύθυνση στράφηκε και η συγκεκριμένη εργασία η οποία προτείνει μία λύση για την αξιοποίηση ενός ανεπιθύμητου παραπροϊόντος της βιομηχανίας παραγωγής του βιοντίζελ, την υπολειμματική ακατέργαστη γλυκερόλη. Αρκετό ενδιαφέρον θα είχε ο σχεδιασμός και η αξιολόγηση της υλοποίησης μίας τέτοιας επένδυσης σε ήδη υπάρχουσες βιομηχανίες παραγωγής βιοντίζελ. Η αλληλεπίδραση που ενδέχεται να υπάρχει μεταξύ αυτής, αλλά και άλλων προτεινόμενων παραγωγικών βιο-διεργασιών μπορεί να οδηγήσει οικονομίες κλίμακας μέσω χρήσης κοινών πόρων και να δημιουργήσει το πραγματικό υπόβαθρο για τη δημιουργία μίας μελλοντικής σύγχρονης, περιβαλλοντικά ελκυστικής αλλά και κοινωνικά πιο αποδεκτής βιώσιμης βιομηχανίας.

- [1] A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, and J. F. White, “Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume 1-Results of Screening for Potential Candidates From Sugars and Synthesis Gas Chemical Transformations Initiative View project Special Issue ‘Hydrothermal Liquefaction for Aviation and Maritime Sustainable Fuels’ View project,” 2004. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/235062870>
- [2] M. Ferone, A. Ercole, F. Raganati, G. Olivieri, P. Salatino, and A. Marzocchella, “Efficient succinic acid production from high-sugar-content beverages by *Actinobacillus succinogenes*,” *Biotechnol Prog*, vol. 35, no. 5, Sep. 2019, doi: 10.1002/btpr.2863.
- [3] K. K. Cheng, X. B. Zhao, J. Zeng, and J. A. Zhang, “Biotechnological production of succinic acid: Current state and perspectives,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 6, no. 3. pp. 302–318, May 2012. doi: 10.1002/bbb.1327.
- [4] C. S. K. Lin, R. Luque, J. H. Clark, C. Webb, and C. Du, “Wheat-based biorefining strategy for fermentative production and chemical transformations of succinic acid,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 6, no. 1. pp. 88–104, Jan. 2012. doi: 10.1002/bbb.328.
- [5] J. H. Ahn, Y. S. Jang, and S. Y. Lee, “Production of succinic acid by metabolically engineered microorganisms,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 42. Elsevier Ltd, pp. 54–66, Dec. 01, 2016. doi: 10.1016/j.copbio.2016.02.034.
- [6] National Center for Biotechnology Information, “PubChem Compound Summary for CID 1110, Succinic Acid,” 2023.
- [7] S. 69 NIST Chemistry WebBook, “Butanedioic acid,” 2023.
- [8] V. Narisetty *et al.*, “Technological advancements in valorization of second generation (2G) feedstocks for bio-based succinic acid production,” *Bioresource Technology*, vol. 360. Elsevier Ltd, Sep. 01, 2022. doi: 10.1016/j.biortech.2022.127513.
- [9] M. J. Bidy, C. Scarlata, and C. Kinchin, “Chemicals from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-Term Potential,” 2016. [Online]. Available: www.nrel.gov/publications.
- [10] N. P. Nghiem, S. Kleff, and S. Schwegmann, “Succinic acid: Technology development and commercialization,” *Fermentation*, vol. 3, no. 2. MDPI AG, Jun. 01, 2017. doi: 10.3390/fermentation3020026.
- [11] J. J. Beauprez, M. De Mey, and W. K. Soetaert, “Microbial succinic acid production: Natural versus metabolic engineered producers,” *Process Biochemistry*, vol. 45, no. 7, pp. 1103–1114, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.procbio.2010.03.035.
- [12] X. Li and E. Mupondwa, “Empirical analysis of large-scale bio-succinic acid commercialization from a techno-economic and innovation value chain perspective: BioAmber biorefinery case study in Canada,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110587.
- [13] B. Cok, I. Tsiropoulos, A. L. Roes, and M. K. Patel, “Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical

- toward a bio-based economy,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 8, no. 1, pp. 16–29, Jan. 2014, doi: 10.1002/bbb.1427.
- [14] M. Ferone, F. Raganati, G. Olivieri, and A. Marzocchella, “Bioreactors for succinic acid production processes,” *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 39, no. 4. Taylor and Francis Ltd, pp. 571–586, May 19, 2019. doi: 10.1080/07388551.2019.1592105.
- [15] C. Pateraki *et al.*, “Actinobacillus succinogenes: Advances on succinic acid production and prospects for development of integrated biorefineries,” *Biochemical Engineering Journal*, vol. 112. Elsevier B.V., pp. 285–303, Aug. 15, 2016. doi: 10.1016/j.bej.2016.04.005.
- [16] R. Dickson *et al.*, “Sustainable bio-succinic acid production: superstructure optimization, techno-economic, and lifecycle assessment,” *Energy Environ Sci*, vol. 14, no. 6, pp. 3542–3558, Jun. 2021, doi: 10.1039/d0ee03545a.
- [17] E. Mancini *et al.*, “Economic and environmental analysis of bio-succinic acid production: From established processes to a new continuous fermentation approach with in-situ electrolytic extraction,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 179, pp. 401–414, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2022.01.040.
- [18] M. Sauer, D. Porro, D. Mattanovich, and P. Branduardi, “Microbial production of organic acids: expanding the markets,” *Trends in Biotechnology*, vol. 26, no. 2. pp. 100–108, Feb. 2008. doi: 10.1016/j.tibtech.2007.11.006.
- [19] Grand View Research, “Succinic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Type (Petro-based, Bio-based), By End Use (Food & Beverages, Pharmaceuticals, Industrial), By Region (North America, Europe, APAC, CSA, MEA), And Segment Forecasts, 2022 - 2030,” 2020.
- [20] M. Alexandri *et al.*, “Downstream separation and purification of succinic acid from fermentation broths using spent sulphite liquor as feedstock,” *Sep Purif Technol*, vol. 209, pp. 666–675, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.08.061.
- [21] A. Orjuela, A. Orjuela, C. T. Lira, and D. J. Miller, “A novel process for recovery of fermentation-derived succinic acid: Process design and economic analysis,” *Bioresour Technol*, vol. 139, pp. 235–241, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.174.
- [22] Ç. Efe, L. A. M. van der Wielen, and A. J. J. Straathof, “Techno-economic analysis of succinic acid production using adsorption from fermentation medium,” *Biomass Bioenergy*, vol. 56, pp. 479–492, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.06.002.
- [23] J. A. Posada, L. E. Rincón, and C. A. Cardona, “Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem,” *Bioresour Technol*, vol. 111, pp. 282–293, May 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.151.
- [24] A. Vlysidis, M. Binns, C. Webb, and C. Theodoropoulos, “A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals,” *Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 4671–4683, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.04.046.
- [25] U. Diwekar, D. Xiang, M. Abdul Shaik, and F. Shaikh, “The design and techno economic analysis of a succinic acid production facility.”
- [26] J. M. Pinazo, M. E. Domine, V. Parvulescu, and F. Petru, “Sustainability metrics for succinic acid production: A comparison between biomass-based and petrochemical

- routes,” *Catal Today*, vol. 239, pp. 17–24, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.05.035.
- [27] M. L. A. Jansen and W. M. van Gulik, “Towards large scale fermentative production of succinic acid,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 30. Elsevier Ltd, pp. 190–197, 2014. doi: 10.1016/j.copbio.2014.07.003.
- [28] E. Mancini, S. S. Mansouri, K. V. Gernaey, J. Luo, and M. Pinelo, “From second generation feed-stocks to innovative fermentation and downstream techniques for succinic acid production,” *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 50, no. 18, pp. 1829–1873, Sep. 2020, doi: 10.1080/10643389.2019.1670530.
- [29] J. Akhtar, A. Idris, and R. Abd. Aziz, “Recent advances in production of succinic acid from lignocellulosic biomass,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 98, no. 3. Springer Verlag, pp. 987–1000, Feb. 01, 2014. doi: 10.1007/s00253-013-5319-6.
- [30] “Pattent_1”.
- [31] C. Gao *et al.*, “Robust succinic acid production from crude glycerol using engineered *Yarrowia lipolytica*,” *Biotechnol Biofuels*, vol. 9, no. 1, Aug. 2016, doi: 10.1186/s13068-016-0597-8.
- [32] Q. Li *et al.*, “Production of succinate from simply purified crude glycerol by engineered *Escherichia coli* using two-stage fermentation,” *Bioresour Bioprocess*, vol. 5, no. 1, 2018, doi: 10.1186/s40643-018-0227-3.
- [33] R. Y. Rogers, H. Theron, and H. Xiaohui, “Fermentation of Glycerol to Organic Acids,” PCT/US11ASOO1, Apr. 24, 2014
- [34] Y. Chen and J. Nielsen, “Biobased organic acids production by metabolically engineered microorganisms,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 37. Elsevier Ltd, pp. 165–172, Feb. 01, 2016. doi: 10.1016/j.copbio.2015.11.004.
- [35] R. Kumar, B. Basak, and B. H. Jeon, “Sustainable production and purification of succinic acid: A review of membrane-integrated green approach,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 277. Elsevier Ltd, Dec. 20, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123954.
- [36] Z. Cui, C. Gao, J. Li, J. Hou, C. S. K. Lin, and Q. Qi, “Engineering of unconventional yeast *Yarrowia lipolytica* for efficient succinic acid production from glycerol at low pH,” *Metab Eng*, vol. 42, pp. 126–133, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.ymben.2017.06.007.
- [37] C. Gao *et al.*, “Robust succinic acid production from crude glycerol using engineered *Yarrowia lipolytica*,” *Biotechnol Biofuels*, vol. 9, no. 1, Aug. 2016, doi: 10.1186/s13068-016-0597-8.
- [38] Ç. Efe, M. Pieterse, J. Gascon, F. Kapteijn, L. A. M. Van Der Wielen, and A. J. J. Straathof, “Minimization of chemicals use during adsorptive recovery of succinic acid,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 49, no. 8, pp. 3794–3801, Apr. 2010, doi: 10.1021/ie1000168.
- [39] M. Alexandri *et al.*, “Downstream separation and purification of succinic acid from fermentation broths using spent sulphite liquor as feedstock,” *Sep Purif Technol*, vol. 209, pp. 666–675, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.08.061.
- [40] J. Y. Law *et al.*, “Recovery of succinic acid from fermentation broth by forward osmosis-assisted crystallization process,” *J Memb Sci*, vol. 583, pp. 139–151, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.04.036.

- [41] S. Bello, D. Ladakis, S. González-García, G. Feijoo, A. Koutinas, and M. T. Moreira, “Renewable carbon opportunities in the production of succinic acid applying attributional and consequential modelling,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132011.
- [42] Ç. Efe, L. A. M. Van Der Wielen, and A. J. J. Straathof, “High silica zeolites as an alternative to weak base adsorbents in succinic acid recovery,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 49, no. 4, pp. 1837–1843, Feb. 2010, doi: 10.1021/ie901110b.
- [43] Ç. Efe, M. Pieterse, L. A. M. van der Wielen, and A. J. J. Straathof, “Separation of succinic acid from its salts on a high-silica zeolite bed,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, no. 11–12, pp. 1143–1151, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.cep.2011.09.004.
- [44] M. Alexandri *et al.*, “Downstream separation and purification of succinic acid from fermentation broths using spent sulphite liquor as feedstock,” *Sep Purif Technol*, vol. 209, pp. 666–675, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.08.061.
- [45] Q. Li *et al.*, “One step recovery of succinic acid from fermentation broths by crystallization,” *Sep Purif Technol*, vol. 72, no. 3, pp. 294–300, May 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.02.021.
- [46] S. Bello, D. Ladakis, S. González-García, G. Feijoo, A. Koutinas, and M. T. Moreira, “Renewable carbon opportunities in the production of succinic acid applying attributional and consequential modelling,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132011.
- [47] Q. Li *et al.*, “One step recovery of succinic acid from fermentation broths by crystallization,” *Sep Purif Technol*, vol. 72, no. 3, pp. 294–300, May 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.02.021.
- [48] C. Xu, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Guo, H. Xu, and J. Xu, “Long chain alcohol and succinic acid co-production process based on full utilization of lignocellulosic materials,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 14. Elsevier B.V., pp. 1–9, Dec. 01, 2018. doi: 10.1016/j.cogsc.2018.04.012.
- [49] K. K. Cheng, X. B. Zhao, J. Zeng, and J. A. Zhang, “Biotechnological production of succinic acid: Current state and perspectives,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 6, no. 3. pp. 302–318, May 2012. doi: 10.1002/bbb.1327.
- [50] D. Petrides, “Corn Refinery Modeling and Evaluation with SuperPro Designer ®.” [Online]. Available: www.intelligen.com
- [51] C. S. K. Lin, R. Luque, J. H. Clark, C. Webb, and C. Du, “Wheat-based biorefining strategy for fermentative production and chemical transformations of succinic acid,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 6, no. 1. pp. 88–104, Jan. 2012. doi: 10.1002/bbb.328.
- [52] M. Ferone, A. Ercole, F. Raganati, G. Olivieri, P. Salatino, and A. Marzocchella, “Efficient succinic acid production from high-sugar-content beverages by *Actinobacillus succinogenes*,” *Biotechnol Prog*, vol. 35, no. 5, Sep. 2019, doi: 10.1002/btpr.2863.
- [53] H. Song and S. Y. Lee, “Production of succinic acid by bacterial fermentation,” *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 39, no. 3. pp. 352–361, Jul. 03, 2006. doi: 10.1016/j.enzmictec.2005.11.043.

- [54] K. Filippi, N. Georgaka, M. Alexandri, H. Papapostolou, and A. Koutinas, “Valorisation of grape stalks and pomace for the production of bio-based succinic acid by *Actinobacillus succinogenes*,” *Ind Crops Prod*, vol. 168, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113578.
- [55] S. Gadkari, D. Kumar, Z. hao Qin, C. S. Ki Lin, and V. Kumar, “Life cycle analysis of fermentative production of succinic acid from bread waste,” *Waste Management*, vol. 126, pp. 861–871, May 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.04.013.
- [56] C. C. J. Leung, A. S. Y. Cheung, A. Y. Z. Zhang, K. F. Lam, and C. S. K. Lin, “Utilisation of waste bread for fermentative succinic acid production,” *Biochem Eng J*, vol. 65, pp. 10–15, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.bej.2012.03.010.
- [57] K. F. Lam, C. C. J. Leung, H. M. Lei, and C. S. K. Lin, “Economic feasibility of a pilot-scale fermentative succinic acid production from bakery wastes,” *Food and Bioproducts Processing*, vol. 92, no. 3, pp. 282–290, 2014, doi: 10.1016/j.fbp.2013.09.001.
- [58] B. R. Buckley, “5.03 Carboxylic Esters and Lactones.”
- [59] Α. Λεμονίδου, *Σημειώσεις Μαθήματος “Διεργασίες Παραγωγής Συμβατικών και Εναλλακτικών Καυσίμων Χαμηλού Αποτυπώματος.”* Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2022.
- [60] Q. Li *et al.*, “Production of succinate from simply purified crude glycerol by engineered *Escherichia coli* using two-stage fermentation,” *Bioresour Bioprocess*, vol. 5, no. 1, 2018, doi: 10.1186/s40643-018-0227-3.
- [61] P. Arora, C. Baroi, and A. K. Dalai, “Feasibility Study of Crude Glycerol Purification Processes,” *Article in Journal of Basic and Applied Engineering Research*, vol. 2, no. 1, pp. 60–63, 2015, [Online]. Available: <http://www.krishisanskriti.org/jbaer.html>
- [62] F. Yang, M. A. Hanna, and R. Sun, “Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production,” *Biotechnol Biofuels*, vol. 5, no. 1, Dec. 2012, doi: 10.1186/1754-6834-5-13.
- [63] M. N. Efthymiou, C. Pateraki, H. Papapostolou, C. S. K. Lin, and A. Koutinas, “Restructuring the sunflower-based biodiesel industry into a circular bio-economy business model converting sunflower meal and crude glycerol into succinic acid and value-added co-products,” *Biomass Bioenergy*, vol. 155, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106265.
- [64] C. Li, X. Yang, S. Gao, H. Wang, and C. S. K. Lin, “High efficiency succinic acid production from glycerol via in situ fibrous bed bioreactor with an engineered *Yarrowia lipolytica*,” *Bioresour Technol*, vol. 225, pp. 9–16, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.11.016.
- [65] A. Kuenz, L. Hoffmann, K. Goy, S. Bromann, and U. Prüße, “High-level production of succinic acid from crude glycerol by a wild type organism,” *Catalysts*, vol. 10, no. 5, May 2020, doi: 10.3390/catal10050470.
- [66] Q. Li, H. Wu, Z. Li, and Q. Ye, “Enhanced succinate production from glycerol by engineered *Escherichia coli* strains,” *Bioresour Technol*, vol. 218, pp. 217–223, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.090.

- [67] M. Carvalho, M. Matos, C. Roca, and M. A. M. Reis, "Succinic acid production from glycerol by *Actinobacillus succinogenes* using dimethylsulfoxide as electron acceptor," *N Biotechnol*, vol. 31, no. 1, pp. 133–139, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.nbt.2013.06.006.
- [68] J. J. Beauprez, M. De Mey, and W. K. Soetaert, "Microbial succinic acid production: Natural versus metabolic engineered producers," *Process Biochemistry*, vol. 45, no. 7, pp. 1103–1114, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.procbio.2010.03.035.
- [69] A. E. Tafur Rangel *et al.*, "In silico Design for Systems-Based Metabolic Engineering for the Bioconversion of Valuable Compounds From Industrial By-Products," *Front Genet*, vol. 12, Mar. 2021, doi: 10.3389/fgene.2021.633073.
- [70] M. N. Efthymiou, C. Pateraki, H. Papapostolou, C. S. K. Lin, and A. Koutinas, "Restructuring the sunflower-based biodiesel industry into a circular bio-economy business model converting sunflower meal and crude glycerol into succinic acid and value-added co-products," *Biomass Bioenergy*, vol. 155, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106265.
- [71] J. P. Tan, A. A. I. Luthfi, S. F. A. Manaf, T. Y. Wu, and J. M. Jahim, "Incorporation of CO₂ during the production of succinic acid from sustainable oil palm frond juice," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 26, pp. 595–601, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.06.006.

Παράρτημα Α

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας που προκύπτει από τον σχεδιασμό-διαστασιολόγηση και την οικονομική εκτίμηση κόστους για κάθε μία συσκευή που αξιοποιείται στο πιο πλήρες διάγραμμα ροής, αυτό της ακατέργαστης γλυκερόλης.

Main Equipment				
Quantity/ Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
1 / 0 / 0	EV-101	Multi-Effect Evaporator Mean Heat Transfer Area = 172.36 m ²	2,778,000	2,778,000
1 / 0 / 0	DS-101	Disk-Stack Centrifuge Throughput = 27106.99 L/h	1,213,000	1,213,000
1 / 0 / 5	FR-101	Fermentor Vessel Volume = 337.90 m ³	941,000	5,646,000
1 / 0 / 0	G-101	Centrifugal Compressor Compressor Power = 590.20 kW	929,000	929,000
1 / 0 / 1	INX-102	Ion Exchanger Column Volume = 99.12 m ³	678,000	1,356,000
1 / 0 / 0	V-107	Blending Tank Vessel Volume = 150.59 m ³	600,000	600,000
1 / 0 / 0	UF-101	Ultrafilter Membrane Area = 485.19 m ²	361,000	361,000
1 / 0 / 0	RDR-101	Rotary Dryer Drying Area = 43.59 m ²	360,000	360,000
1 / 0 / 2	SFR-103	Seed Fermentor Vessel Volume = 28.19 m ³	326,000	978,000
1 / 0 / 1	BCFBD-101	Basket Centrifuge (Bottom Discharge) Filter Area = 5.15 m ²	321,000	642,000
1 / 0 / 0	PZ-101	Pasteurizer Rated Throughput = 18256.60 L/h	307,000	307,000
1 / 0 / 0	V-106	Blending Tank Vessel Volume = 27596.55 L	265,000	265,000
1 / 0 / 1	INX-101	Ion Exchanger Column Volume = 6.72 m ³	263,000	526,000
1 / 0 / 0	V-108	Blending Tank Vessel Volume = 25864.85 L	257,000	257,000
1 / 0 / 0	V-104	Blending Tank Vessel Volume = 20.37 m ³	231,000	231,000
1 / 0 / 0	V-102	Blending Tank Vessel Volume = 20285.11 L	231,000	231,000
1 / 0 / 1	GAC-101	GAC Adsorber (for Liquid Streams) Column Volume = 4670.21 L	219,000	438,000
1 / 0 / 0	R-101	Stirred Reactor Vessel Volume = 4428.00 L	168,000	168,000

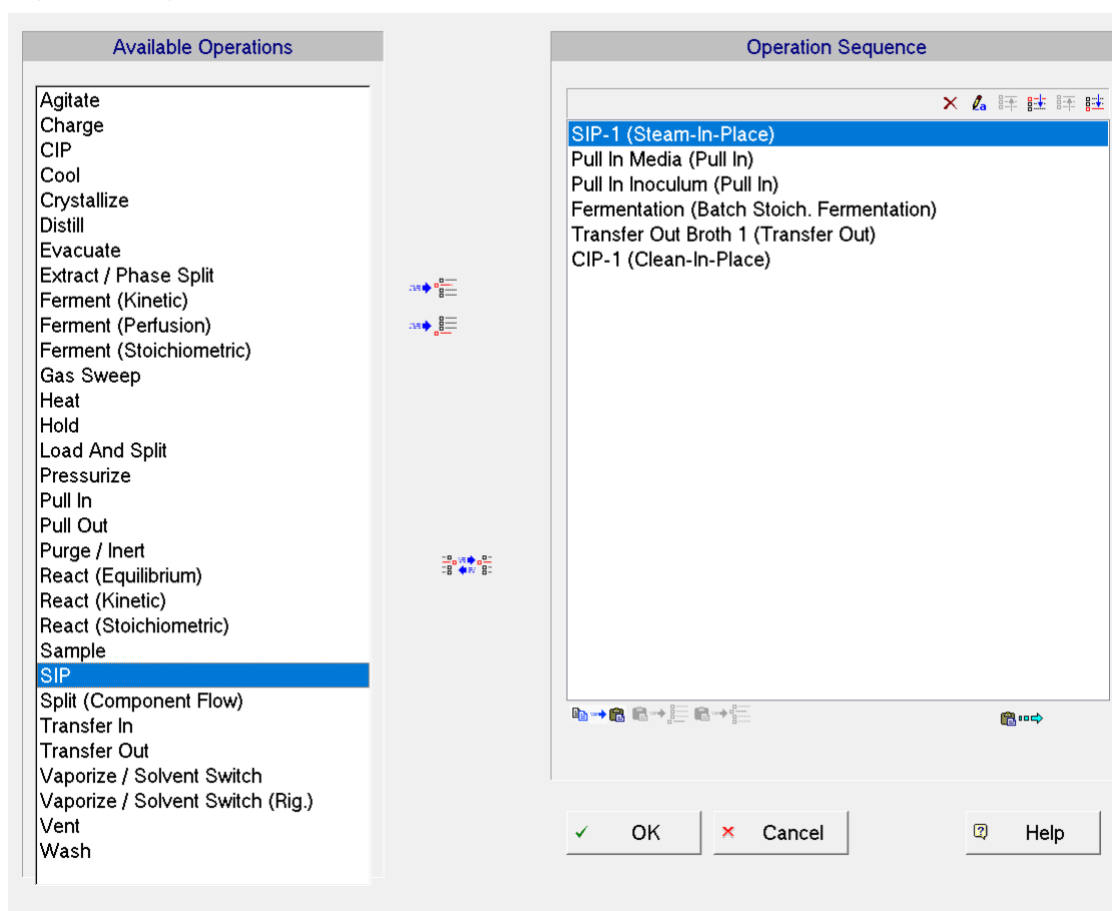
1 / 0 / 0	R-102	Stirred Reactor Vessel Volume = 4323.09 L	167,000	167,000
1 / 0 / 0	V-101	Blending Tank Vessel Volume = 9.10 m3	165,000	165,000
1 / 0 / 0	V-105	Blending Tank Vessel Volume = 4.75 m3	129,000	129,000
1 / 0 / 0	V-103	Blending Tank Vessel Volume = 4761.26 L	129,000	129,000
1 / 0 / 0	PZ-102	Pasteurizer Rated Throughput = 4285.14 L/h	128,000	128,000
1 / 0 / 0	V-109	Blending Tank Vessel Volume = 4257.65 L	124,000	124,000
1 / 0 / 0	HX-108	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 66.72 m2	124,000	124,000
1 / 0 / 0	HX-106	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 44.24 m2	97,000	97,000
1 / 0 / 0	HX-104	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 38.52 m2	89,000	89,000
1 / 0 / 2	SFR-102	Seed Fermentor Vessel Volume = 1.92 m3	85,000	255,000
1 / 0 / 0	HX-107	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 28.54 m2	75,000	75,000
1 / 0 / 0	HX-105	Condenser Condensation Area = 185.00 m2	66,000	66,000
1 / 0 / 0	AF-101	Air Filter Rated Throughput = 11502.42 m3/h	57,000	57,000
1 / 0 / 0	PM-103	Centrifugal Pump Pump Power = 4.34 kW	45,000	45,000
1 / 0 / 0	HX-102	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 7.63 m2	34,000	34,000
1 / 0 / 0	HX-103	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 5.36 m2	27,000	27,000
1 / 0 / 2	SFR-101	Seed Fermentor Vessel Volume = 140.21 L	23,000	69,000
1 / 0 / 0	HX-110	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 3.34 m2	21,000	21,000
1 / 0 / 0	HX-101	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 2.07 m2	15,000	15,000
1 / 0 / 0	PM-101	Centrifugal Pump Pump Power = 0.24 kW	13,000	13,000
1 / 0 / 0	PM-102	Centrifugal Pump Pump Power = 0.04 kW	12,000	12,000
1 / 0 / 0	M-101	Centrifugal Fan Rated Throughput = 16613033.28 L/h	11,000	11,000
		Unlisted Equipment		4,785,000
Auxiliary Equipment				
			TOTAL	23,924,000

Η συγκεκριμένη συνολική τιμή εκτίμησης κόστους εξοπλισμού είναι αυτή που λαμβάνεται στους υπολογισμούς (βλέπε Κεφάλαιο Πίνακα).

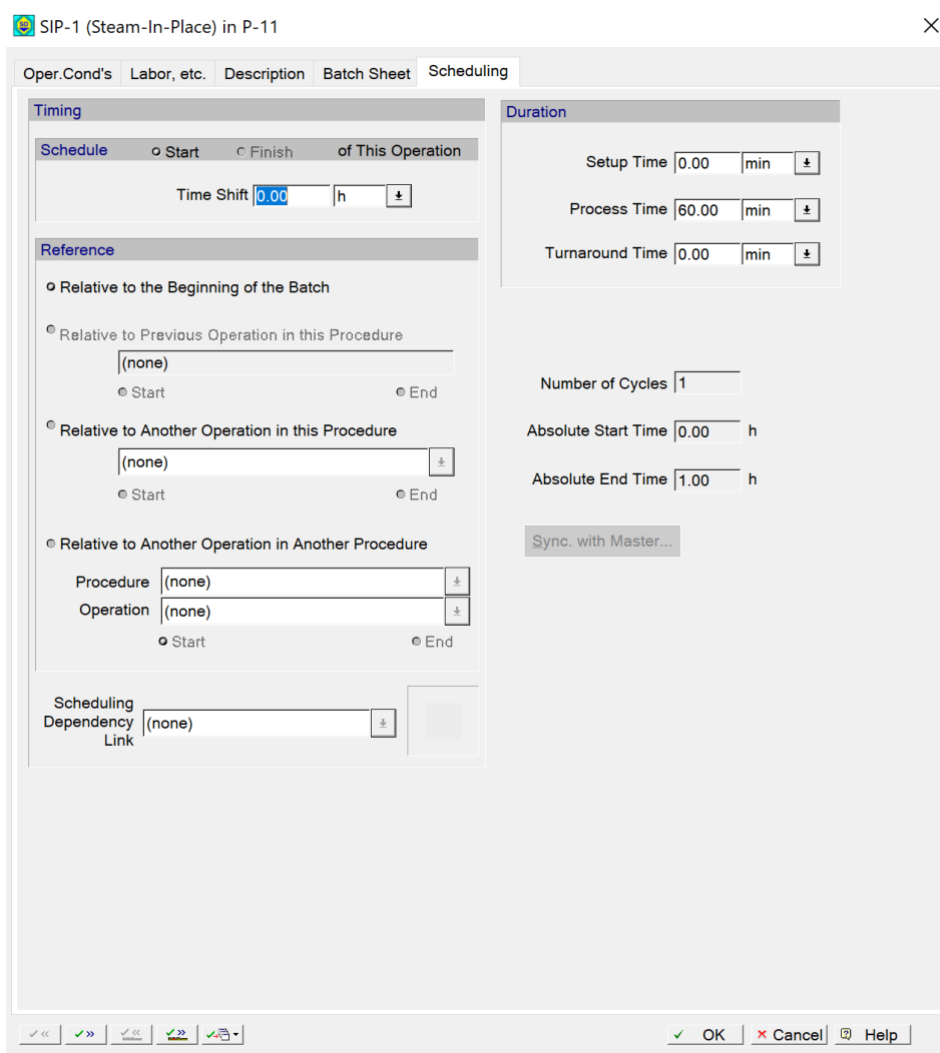
Παράρτημα Β

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται λεπτομερείς πληροφορίες με αντίστοιχα screenshots από το περιβάλλον του προσομοιωτή για την περιγραφή της διαδικασίας χρονοπρογραμματισμού και αποσυμφόρησης του διαγράμματος ροής. Αρχικά με την εισαγωγή μίας διαλείπουσας διεργασίας (unit procedure) και δεξί κλικ πάνω στο εικονίδιο αυτής, μπορεί κάποιος να επιλέξει την εισαγωγή επιμέρους διαδικασιών-λειτουργιών (operations), αλλά και να ορίσει την χρονική σειρά με την οποία εξελίσσονται μέσα στον κύκλο της διεργασίας. Η διαδικασία αυτή για την διεργασία της πρώτης ζύμωσης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Operation Sequence for Procedure: P-11 (in SFR-101)



Μετά την εισαγωγή και τον καθορισμό του κύκλου κάθε διαλείπουσας διεργασίας, γίνεται προγραμματισμός αυτών, με δεξί κλικ και πάλι στο εικονίδιο του εξοπλισμού και επιλογή της επεξεργασίας των επιμέρους operations. Με βάση την μελέτη του πρώτου αντιδραστήρα που αναλύεται εδώ, η πρώτη σε σειρά διεργασία του κύκλου είναι ο καθαρισμός-αποστείρωση με ατμό (SIP), οπότε με βάση το παρακάτω παράθυρο ορίζεται ως η αρχή της συνταγής:



Η επόμενη διαδικασία είναι αυτή της φόρτωσης του υποστρώματος η οποία προγραμματίζεται με αριστερό κλικ στην επιλογή «Relative to Another Operation in this Procedure» και ορίζοντας την αρχή της διαδικασίας σχετιζόμενη με το τέλος της προηγούμενης δηλαδή της διαδικασίας SIP (πρώτο σχήμα στην επόμενη σελίδα). Αντίστοιχα γίνεται και ο προγραμματισμός των επομένων διεργασιών (δηλαδή δηλώνεται η αρχή τους αμέσως μετά το τέλος της προηγούμενης τους διαδικασίας). Φτάνοντας όμως τώρα στον προγραμματισμό διαδικασιών διαφορετικών unit procedures, πρέπει να δηλωθεί η χρονική σχέση μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα για τον ορισμό τέλεσης μίας διαδικασίας το βασικό ζητούμενο της χρονικής της διάρκειας ορίζεται από τον χρήστη όπως φαίνεται στην εικόνα του δεύτερου σχήματος στην επόμενη σελίδα.

Oper. Cond's | Volumes | Vent/Emissions | Labor, etc. | Description | Batch Sheet | Scheduling

Timing

Schedule Start Finish of This Operation

Time Shift h

Reference

Relative to the Beginning of the Batch

Relative to Previous Operation in this Procedure

Start End

Relative to Another Operation in this Procedure

Start End

Relative to Another Operation in Another Procedure

Procedure

Operation

Start End

Scheduling Dependency Link

Duration

Setup Time min

Process Time min

Turnaround Time min

Number of Cycles

Absolute Start Time h

Absolute End Time h

Oper. Cond's | Volumes | Vent/Emissions | Labor, etc. | Description | Batch Sheet | Scheduling

Pull In From

Amount Scaleable

Available in Pull-In Stream

Mass kg

Volume L

Set by Other Specification

Duration

Setup Time min

Process Time

Set by User min

Calculated Based on

Mass Flowrate kg/h

Volumetric Flowrate L/h

Set by Master-Follower Relationship

Match the duration of this operation to the duration of another operation or string of operations.

Ignore Labor

Μία εύλογη απορία είναι πως ορίζεται ο χρόνος μίας διαδικασίας η οποία σχετίζεται με την λειτουργία μίας άλλης διαδικασίας. Για παράδειγμα η φόρτωση του εμβολίου του δεύτερου αντιδραστήρα έχει χρόνο που ορίζεται από την εκφόρτωση του προϊόντος του πρώτου αντιδραστήρα. Συνεπώς όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα γίνεται επιλογή εισαγωγής «Master-Follower Relationship» και γίνεται ορισμός της πρώτης διαδικασίας (εκφόρτωσης από τον προηγούμενο αντιδραστήρα ως master και της δεύτερης διαδικασίας (εμβολιασμό δεύτερου αντιδραστήρα) ως follower. Με τον τρόπο αυτό, στην συνέχεια στην υποκαρτέλα του «Scheduling», γίνεται αριστερό κλικ στην επιλογή « Sync with Maater» ώστε να γίνει η κατάλληλη σύνδεση συγχρονισμού των δύο διαδικασιών, ενώ επίσης επιλέγεται και η ακριβής σχέση μεταξύ τους. Για την δεδομένη περίπτωση ο εμβολιασμός ξεκινάει ταυτόχρονα με την εκφόρτωση του προηγούμενου αντιδραστήρα συνεπώς γίνεται η κατάλληλη επιλογή (βλέπε σχήματα παρακάτω)

The image shows a software interface with two overlapping windows. The background window is titled "Pull In Inoculum (Pull In) in P-12" and has tabs for "Oper. Cond's", "Volumes", "Vent/Emissions", "Labor, etc.", "Description", "Batch Sheet", and "Scheduling". The "Scheduling" tab is active, showing a "Pull In From" dropdown set to "In #3 : Fermented Inoculum 1". Under the "Amount" section, "Available in Pull-In Stream" is selected, with "Mass" set to 112.73325 kg and "Volume" set to 112.16766 L. The "Duration" section shows "Setup Time" as 0.00 min and "Process Time" set to "Set by User" at 10.00 min. The "Set by Master-Follower Relationship" option is selected, with the master operation being "Transfer Out Broth 1" in procedure "P-11 (in SFR-101)".

The foreground window is titled "Master-Follower Relationship Setup". It shows the "Follower Operation" as "Pull In Inoculum in P-12 (SFR-102)". Under "Master Procedure", "Another Procedure" is selected, set to "P-11 (in SFR-101)". Under "Master Operation", "Match a Single Operation" is selected, set to "Transfer Out Broth 1 (Transfer Out)". The "Match Duration Per Cycle" checkbox is checked. At the bottom, there are "OK", "Cancel", and "Help" buttons.

Oper. Cond's | Volumes | Vent/Emissions | Labor, etc. | Description | Batch Sheet | **Scheduling**

Timing

Schedule Start Finish of This Operation

Time Shift h

Reference

Relative to the Beginning of the Batch

Relative to Previous Operation in this Procedure

Start End

Relative to Another Operation in this Procedure

Start End

Relative to Another Operation in Another Procedure

Procedure

Operation

Start End

Duration

Setup Time min


Process Time min

Turnaround Time min

Number of Cycles

Absolute Start Time h

Absolute End Time h

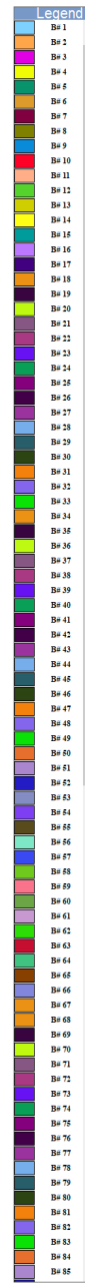
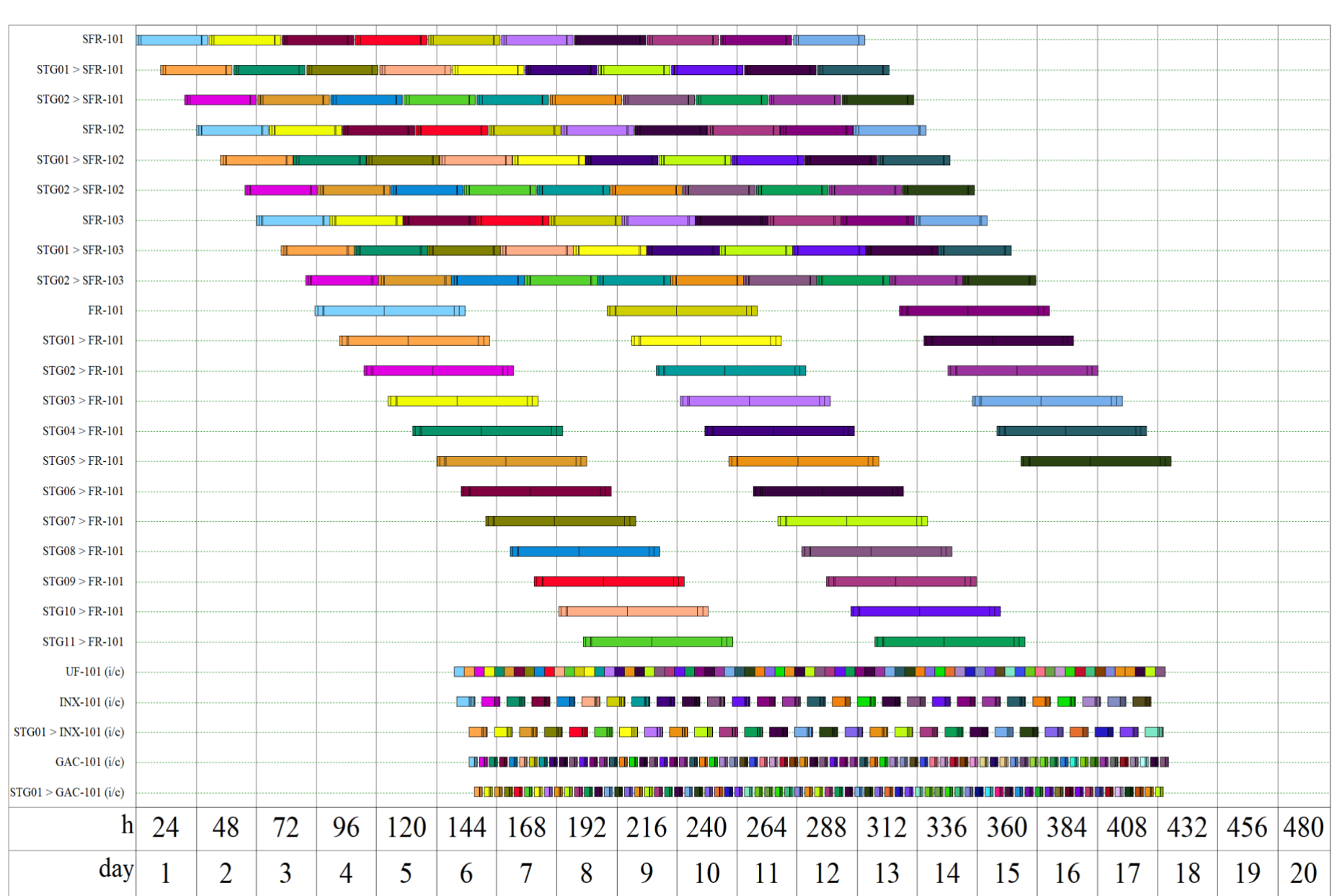
Scheduling Dependency Link 

Παράρτημα Γ

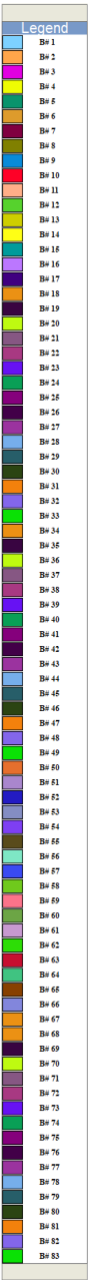
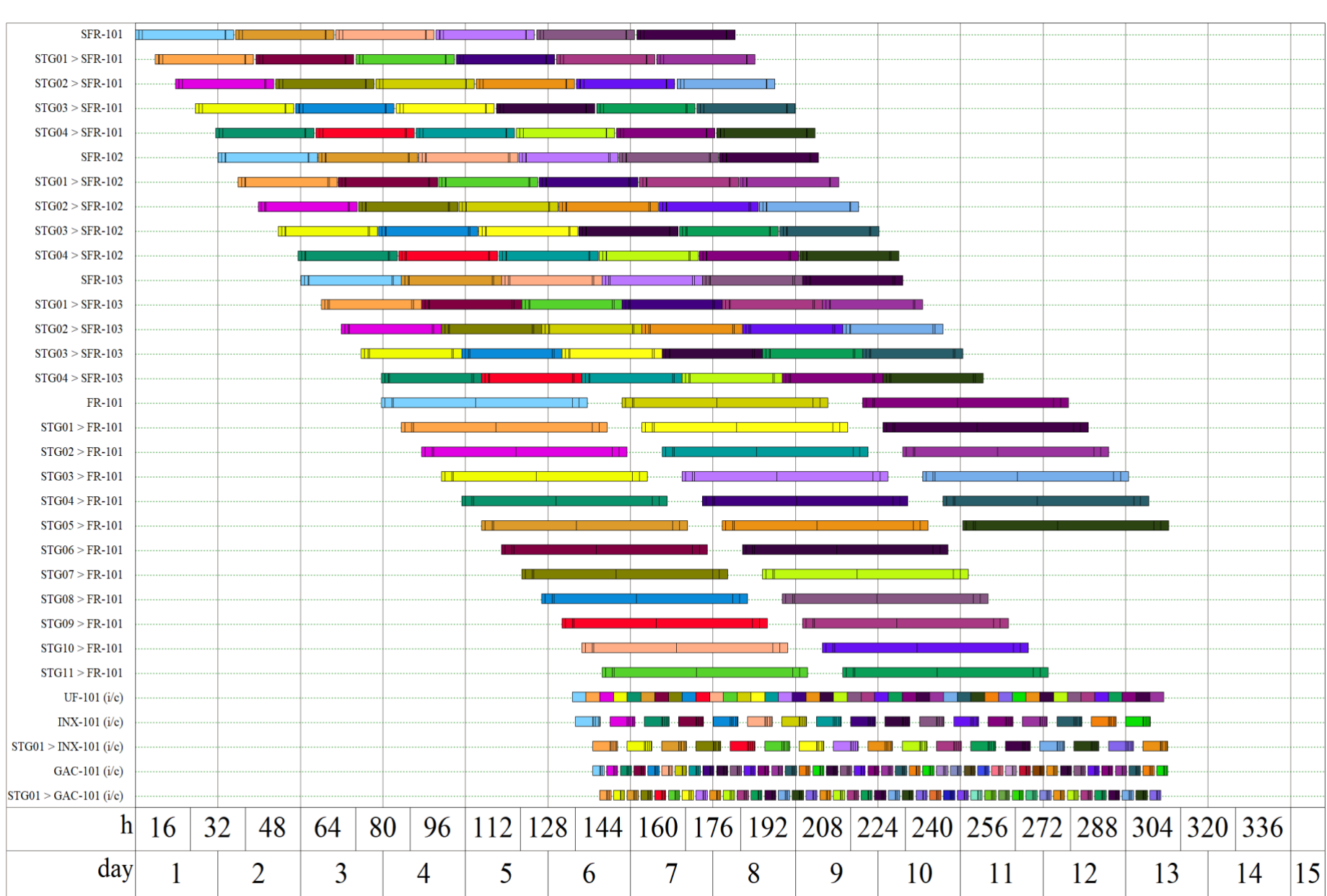
Τέλος γίνεται μία απλή παρουσίαση τεσσάρων διαφορετικών παραδειγμάτων σχεδιασμού και χρονοπρογραμματισμού. Στο πρώτο διάγραμμα φαίνεται τι προκύπτει αν στο σύστημα που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 27, γίνει απλή αύξηση των παραγωγικών αντιδραστήρων ζύμωσης. Το αποτέλεσμα είναι την τελμάτωση της παραγωγικής δυναμικότητας της μονάδας καθώς οι μονάδες των seed fermenters αποτελούν το τροχοπέδη (bottleneck) στην λειτουργία της μονάδας. Ως συνέπεια αυτού, ο χρόνος αδράνειας (idle time) μεταξύ ξεχωριστών κύκλων για τους αντιδραστήρες ζύμωσης είναι εξαιρετικά υψηλός (σχεδόν ίδιος με τον χρόνο ενός κύκλου).

Για την καταπολέμηση λοιπόν αυτού του προβλήματος πρέπει να ενσωματωθούν περισσότερα staggered units στο κομμάτι του διαγράμματος ροής που αποτελεί bottleneck του διαγράμματος ροής. Κάτι τέτοιο γίνεται και φαίνεται στο δεύτερο σχήμα όπου ο χρόνος αδράνειας έχει μειωθεί αισθητά, με αύξηση των staggered units από 2 σε 4. Παρόλα αυτά με περαιτέρω αύξηση των μονάδων σε 5 (τρίτο σχήμα), παρατηρείται πλήρης αξιοποίηση και εξάλειψη του χρόνου αδράνειας των παραγωγικών αντιδραστήρων. Αυτό όμως σημαίνει πρακτικά πως έχει μεταβληθεί το bottleneck του χρονοπρογραμματισμού από τους ζυμωτήρες καλλιέργειας στους παραγωγικούς ζυμωτήρες, καθώς παρατηρείται ένας χρόνος αδράνειας στους ζυμωτήρες καλλιέργειας ο οποίος δεν υπήρχε πριν. Παρόλα αυτά, ο χρόνος αυτός είναι εξαιρετικά χαμηλός σε σύγκριση με τα προηγούμενα δύο παραδείγματα. Η μεταβολή όμως αυτή στο τροχοπέδη (bottleneck) της εγκατάστασης σημαίνει πως περαιτέρω αύξηση του αριθμού των ζυμωτήρων καλλιέργειας θα ήταν μία κακή πρακτική καθώς θα αύξανε τον χρόνο αδράνειας τους (τελευταίο σχήμα). Συνεπώς, μπορούμε να πούμε πως με βάση τους δεδομένους κύκλους των διεργασιών το διάγραμμα του τρίτου σχήματος αποτελεί τον βέλτιστο χρονοπρογραμματισμό με μέγιστη αξιοποίηση της λειτουργίας κάθε είδους εξοπλισμού.

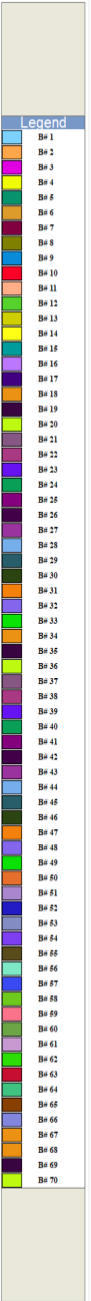
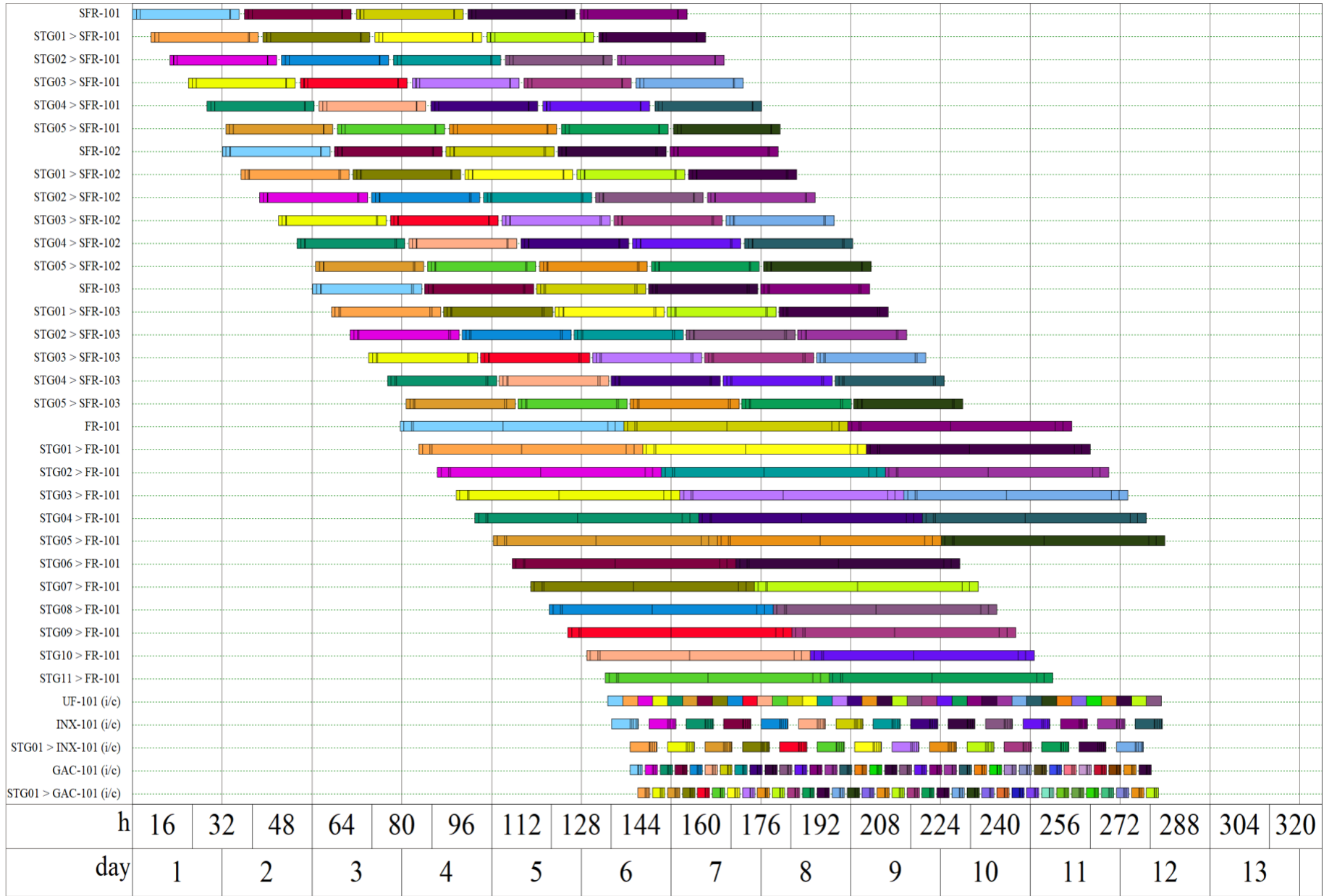
All Equipment



All Equipment



All Equipment



All Equipment

