



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Ολοκληρωμένος σχεδιασμός βιοδιυλιστηρίου
μικροαλγών***

*Επιβλέπων καθηγητής:
Αντώνης Κοκόσης*

**Ψύχα Μελίνα
ΑΘΗΝΑ, 2013**

Ευχαριστίες

Η παρούσα μελέτη αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη του καθηγητή Αντώνη Κοκόση, στον οποίο οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες, τόσο για την ανάθεση, όσο και για τη βοήθειά του κατά την εκπόνησή της. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα την υποψήφιο διδάκτορα Μαρινέλλα Τσακάλοβα για την καθοδήγηση και τις συμβουλές που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Πυργάκη για τους υπολογισμούς και τα αποτελέσματα του 6^{ου} Κεφαλαίου. Τέλος, ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στην οικογένειά μου για τη στήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	v
-----------------------	---

Κεφάλαιο 1: Η πρόκληση των βιο-παραγόμενων χημικών

1.1. Ανανεώσιμη ενέργεια και ανανεώσιμα χημικά	1
1.2. Βιομάζα	2
1.2.1. Φυτά πλούσια σε σάκχαρα ή άμυλο	2
1.2.2. Φυτά πλούσια σε έλαια	3
1.2.3. Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα	3
1.2.4. Μικροάλγες	4
1.3. Τεχνικές μετατροπής βιομάζας	5
1.4. Βιοδιυλιστήρια	8
1.4.1. Εισαγωγή	8
1.4.2. Βιοδιυλιστήρια πρώτης γενιάς	11
1.4.3. Βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς	13
1.4.4. Ολοκληρωμένα βιοδιυλιστήρια	14

Κεφάλαιο 2: Αλγοδιυλιστήρια

2.1. Μακροάλγες	17
2.2. Μικροάλγες	17
2.2.1. Είδη μικροαλγών	18
2.2.2. Πρώτες ύλες προερχόμενες από μικροάλγες	19
2.2.3. Συστήματα καλλιέργειας	20
2.3. Η μικροάλγη <i>Dunaliella</i>	24
2.3.1. Βιοτεχνολογία της καλλιέργειας	26
2.3.2. Σύστημα καλλιέργειας	27
2.3.3. Περιβαλλοντικές συνθήκες	29
2.3.4. Βασικά προϊόντα	32
2.3.4.1. β-καροτένη	33
2.3.4.2. Γλυκερίνη	35
2.3.4.3. Πρωτεΐνες	38

Κεφάλαιο 3: Σχεδιασμός βιοδιυλιστηρίου μικροαλγών

3.1. Εισαγωγή.....	39
3.2. Βασικός σχεδιασμός.....	40
3.3. Εναλλακτικός σχεδιασμός.....	41

Κεφάλαιο 4: Προτυποποίηση, ανάλυση, προσομοίωση

4.1. Εισαγωγή.....	47
4.2. Διάγραμμα διεργασίας.....	47
4.3. Ανάλυση μοντέλου.....	50
4.3.1. Παραμετρική ανάλυση.....	50
4.3.2. Ανάλυση ευαισθησίας.....	59
4.4. Συμπεράσματα.....	65

Κεφάλαιο 5: Ανάλυση βιωσιμότητας

5.1. Μελετώμενες περιπτώσεις.....	67
5.2. Οικονομική μελέτη.....	69
5.3. Συμπεράσματα.....	74

Κεφάλαιο 6: Ενεργειακή ολοκλήρωση διεργασίας

6.1. Εισαγωγή.....	75
6.2. Ανάπτυξη μεθοδολογίας.....	77
6.2.1. Γενικά για τους διαχωρισμούς.....	77
6.2.2. Συστηματοποίηση.....	78
6.2.3. Προσδιορισμός συστάσεων.....	79
6.2.4. Θερμικά ολοκληρωμένες στήλες.....	80
6.3. Σχεδιασμός προβλήματος.....	86
6.3.1. Χαρακτηριστικά διαχωρισμού.....	87
6.4. Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	89
6.5. Βιωσιμότητα.....	93

Κεφάλαιο 7: Συζήτηση και συμπεράσματα

7.1. Συμπεράσματα.....	97
7.2. Συζήτηση.....	99
7.3. Μελλοντικές προοπτικές.....	100

Βιβλιογραφία.....	103
--------------------------	------------

Παράρτημα I: Πίνακες αναλύσεων ευαισθησίας.....	113
--	------------

Παράρτημα II: Πίνακες οικονομικής ανάλυσης.....	119
--	------------

Περίληψη

Τα βιοδυλιστήρια είναι δυλιστήρια, τα οποία επεξεργάζονται συνήθως πρώτες ύλες όπως είναι διαθέσιμες από γεωργικές δραστηριότητες, υπολείμματα, οργανικά απόβλητα ή δασικές προμήθειες. Ένα πεδίο με ανοιχτές προοπτικές διερεύνησης είναι τα βιοδυλιστήρια με βάση τις μακρο- και μικροάλγες, τα οποία χαρακτηρίζονται από εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής προϊόντων και απαιτούν συμπαραγωγή χημικών για να παραμείνουν βιώσιμα. Μια αξιοσημείωτη περίπτωση σχετίζεται με καλλιέργειες της αλγολυτικής άλγης *Dunaliella*, η οποία έχει την ικανότητα να μετατρέπει το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σε πλήθος προϊόντων. Η *Dunaliella* ενδείκνυται λόγω της εκπληκτικής της ανθεκτικότητας σε υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού, καθιστώντας την ως έναν από τους λίγους οργανισμούς που μπορούν να επιβιώσουν υπό ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η παρούσα διπλωματική πραγματεύεται την ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης διεργασίας που αφορά τη συμπαραγωγή γλυκερίνης, β-καροτένης και πρωτεϊνών χρησιμοποιώντας μία πληθώρα διαλυτών με στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας. Ως σημείο αναφοράς θεωρείται μία βιομηχανική μονάδα παραγωγής 3,5 τόνων βιομάζας το χρόνο με χρήση αιθανόλης ως διαλύτη. Η καλλιέργεια της *Dunaliella* λαμβάνει χώρα στη δεξαμενή καλλιέργειας, όπου, μετά τη συλλογή της, τα κύτταρά της υπόκεινται σε ωμοπληξία (απότομη αύξηση της αλατότητας) με αποτέλεσμα τη συσσώρευση γλυκερίνης και β-καροτένης στο εσωτερικό τους. Η εξαγωγή των προϊόντων επιτυγχάνεται με τη διάλυση των κυττάρων σε αιθανόλη σε υψηλή συγκέντρωση. Το μίγμα αιθανόλη/νερό/γλυκερίνη αποστάζεται με σκοπό την ανακύκλωση της αιθανόλης και το ραφινάρισμα της γλυκερίνης, ενώ η β-καροτένη εξάγεται από το εναπομείναν μίγμα με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη. Ο απαιτητικός ενεργειακά διαχωρισμός του μίγματος αιθανόλη/νερό/γλυκερίνη εγείρει ερωτήματα σχετικά με τη βιωσιμότητα της διεργασίας.

Η ολοκλήρωση της διεργασίας λαμβάνει χώρα με σκοπό την εξασφάλιση της βιωσιμότητάς της, καθώς και τη μελέτη των οικονομικών οφελών της. Εφαρμόζεται θερμική ολοκλήρωση και γίνεται χρήση μοντέλου για ανασκόπηση των θερμικά ολοκληρωμένων στηλών. Η μελέτη καταλήγει στο συμπέρασμα ότι παρόλο που οι διεργασίες με ένα μόνο προϊόν δεν είναι βιώσιμες (με ή χωρίς ολοκλήρωση), εκείνη με συμπαραγωγή προϊόντων μπορεί να ωφεληθεί σε μεγάλο βαθμό από την ολοκλήρωση (50% μείωση ενεργειακής κατανάλωσης) και μπορεί να αποτελέσει μία βιώσιμη και κερδοφόρα διεργασία.

Κεφάλαιο 1

Η πρόκληση των βιο-παραγόμενων χημικών

Το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στην ερμηνεία βασικών εννοιών, όπως της βιομάζας και του βιοδιυλιστηρίου. Λαμβάνει χώρα η αναφορά των βασικότερων τεχνικών μετατροπής της βιομάζας και αναλύεται η έννοια του βιοδιυλιστηρίου, καθώς και ο ρόλος που διαδραματίζει στην επίτευξη ενός βιώσιμου τρόπου ζωής.

1.1. Ανανεώσιμη ενέργεια και ανανεώσιμα χημικά

Το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας ενέργειας αποτελείται από πετρελαϊκά καύσιμα και αποστάγματα βασισμένα στο πετρέλαιο χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα της βιομηχανίας. Τα πετροχημικά χρησιμεύουν ως πρώτες ύλες στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή διαλυτών, λιπαντικών, μπογιών και βερνικιών. Η εκπληκτική ανάπτυξη στην κατανάλωση αργού πετρελαίου στα μέσα και τέλη του 20^{ου} αιώνα μπορεί να αποδοθεί στην ευκολία με τη οποία μπορεί να ανακαλυφθεί, παραχθεί, μετακινηθεί, επεξεργαστεί και χρησιμοποιηθεί το πετρέλαιο. Η κρίση του πετρελαίου τη δεκαετία του 1970 είχε ως αποτέλεσμα μείωση των αποθεμάτων, αβεβαιότητα όσον αφορά τις τιμές και αποτέλεσε την αρχή των ανησυχιών γύρω από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της καύσης ορυκτών καυσίμων τονίζοντας τα πολύ σημαντικά ζητήματα που σχετίζονται με την εκτενή χρήση του πετρελαίου [129]. Έτσι, λοιπόν, ανανεώθηκε το ενδιαφέρον για την ανακάλυψη μη πετρελαϊκών ή «πράσινων» καυσίμων και χημικών.

Η εναλλακτική και ανανεώσιμη ενέργεια περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος τεχνολογιών, όπως η αιολική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια, η παραγωγή υδρογόνου, τα κελιά καυσίμων και η βιομάζα [129]. Ένα σημαντικό μέρος της έρευνας γύρω από την ανανεώσιμη ενέργεια έχει αφιερωθεί στην ανάκτηση ενέργειας από βιομάζα. Η βιομάζα αποτελεί τη μόνη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας που μπορεί να αποδώσει στερεά, αέρια και υγρά καύσιμα και έχει περιγραφεί ως η πηγή εκείνη με τις περισσότερες πιθανότητες να συνεισφέρει στις ενεργειακές ανάγκες της μοντέρνας κοινωνίας [129]. Τα προϊόντα που προέρχονται από την εκμετάλλευση της βιομάζας ποικίλουν και στο σύνολό τους ονομάζονται βιοπροϊόντα. Σε αυτά ανήκουν και τα ανανεώσιμα χημικά, τα οποία παρουσιάζουν μειωμένες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και είναι βιώσιμα καθώς η πρώτες ύλες είναι πολυάριθμες και φτηνές.

1.2. Βιομάζα

Ο όρος βιοπροϊόντα αναφέρεται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες προϊόντων: τα βιοκαύσιμα (π.χ. βιοντίζελ και βιοαιθανόλη), τη βιοενέργεια (θερμότητα και ισχύς) και τα βιο-παραγόμενα χημικά και υλικά (π.χ. ηλεκτρικό οξύ και πολυγαλακτικό οξύ). Μπορούν να παραχθούν από μία πληθώρα πρώτων υλών [112]. Ωστόσο, προς το παρόν δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη πρώτη ύλη ή διεργασία που θα μπορούσε να καταστήσει αυτά τα προϊόντα ως μία ξεκάθαρη εναλλακτική αυτών που προέρχονται από ορυκτά. Υπάρχουν πολλές επιλογές διαθέσιμες, η καθεμία με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της.

Δύο είναι οι κυρίαρχες κατηγορίες πρώτων υλών, αυτές της πρώτης και της δεύτερης γενιάς. Τα προϊόντα που προέρχονται από πρώτη ύλη πρώτης γενιάς παράγονται από βρώσιμη βιομάζα, όπως φυτά πλούσια σε άμυλο και σε έλαια. Αντίθετα, για τα προϊόντα δεύτερης γενιάς χρησιμοποιείται βιομάζα αποτελούμενη από τα εναπομείναντα μη φαγώσιμα κομμάτια καρπών ή από άλλες μη βρώσιμες πηγές, όπως το πολυετές γρασίδι ή οι άλγες [112]. Τα προαναφερθέντα προϊόντα θεωρούνται ότι είναι αυτά με τις καλύτερες πιθανότητες να αντικαταστήσουν τα συμβατικά που παράγονται από ορυκτές πρώτες ύλες.

1.2.1. Φυτά πλούσια σε σάκχαρα ή άμυλο

Ο πιο κοινός τύπος βιοδιυλιστηρίων σήμερα χρησιμοποιεί φυτά πλούσια σε σάκχαρα ή άμυλο. Παραδείγματα των πλούσιων σε σάκχαρα είναι το ζαχαροκάλαμο, το ζαχαρότευτλο ή το ζαχαρόσοργο, τα οποία αποθηκεύουν μεγάλη ποσότητα σακχαρόζης. Η σακχαρόζη μπορεί εύκολα να εξαχθεί από το υλικό του φυτού, έτσι ώστε να ακολουθήσει η ζύμωσή της (fermentation) προς αιθανόλη ή βιο-βασισζόμενα χημικά. Το ζαχαροκάλαμο είναι αυτή τη στιγμή η προτιμώμενη πρώτη ύλη από οικονομική και περιβαλλοντική σκοπιά, λόγω της εύκολης καλλιέργειάς του. Όμως, είναι περιορισμένο, αφού δεν μπορεί να παραχθεί σε αρκετές περιοχές λόγω των καιρικών συνθηκών και των απαιτήσεων του εδάφους [112].

Τα φυτά πλούσια σε άμυλο, όπως το καλαμπόκι, το σιτάρι και η ταπιόκα, μπορούν να υδροληθούν ενζυματικά, ώστε να απελευθερώσουν ένα διάλυμα σακχάρων, το οποίο μπορεί με τη σειρά του να ζυμωθεί και να κατεργαστεί σε καύσιμα και χημικά [113]. Η επεξεργασία πολλών τέτοιων φυτών έχει, επίσης, ως αποτέλεσμα την εξαγωγή, ως παραπροϊόν, πολύτιμης ζωικής τροφής πλούσια σε πρωτεΐνες και ενέργεια, η οποία θα μπορούσε να αντικαταστήσει άλλες τροφές, όπως τη σόγια, με 20% μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε καλλιέργειες σε σχέση με τις συμβατικές (IEA Statistics).

1.2.2. Φυτά πλούσια σε έλαια

Τα φυτικά έλαια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή βιοντίζελ μέσω μετεστεροποίησης (transesterification). Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα καθαρά φυτικά έλαια (pure plant oil, PPO) και τα απόβλητα φυτικά έλαια (waste vegetable oil, WVO) [112]. Τα έλαια της πρώτης κατηγορίας (PPO) προέρχονται από αποκλειστικά ελαιώδεις καρπούς, όπως αυτοί του φοίνικα, της σόγιας, της ελαιοκράμβης και του ηλιοτρόπιου. Η καλλιέργεια αυτών των καρπών περιορίζεται μόνο από την αγροτική χωρητικότητα της κάθε χώρας. Η χρήση των ελαίων της δεύτερης κατηγορίας (WVO), για παράδειγμα μαγειρικό λάδι ή ζωικό λίπος, είναι μια αποτελεσματική μέθοδος ανακύκλωσης των καθημερινών αποβλήτων. Ωστόσο, απαιτείται η διύλιση και η υδρογόνωσή τους για να μετατραπούν σε χρησιμοποιήσιμο βιοντίζελ.

Η βιώσιμη και οικονομική παραγωγή βιοντίζελ από φυτικά έλαια έχει αποδειχτεί πρόκληση. Αυτό ισχύει λόγω των σημαντικών αλλαγών στη χρήση της γης και των ζητημάτων βιωσιμότητας που απορρέουν από την παραγωγή των καθαρών φυτικών ελαίων, καθώς επίσης και λόγω του υψηλού κόστους που σχετίζεται με τη διύλιση των απόβλητων φυτικών ελαίων εξαιτίας των αναπόφευκτων ακαθαρσιών που περιέχουν. Τα καύσιμα που προέρχονται από φυτικά έλαια χρησιμοποιούνται ευρέως, όμως η χρήση τους είναι πιθανό να είναι πιο αποτελεσματική αν λειτουργούν ως συμπληρώματα σε άλλες μορφές ενέργειας και όχι ως κύρια πηγή [114].

1.2.3. Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αναφέρεται σε μη βρώσιμη φυτική ύλη που απαρτίζεται κυρίως από κυτταρίνη (cellulose), ημικυτταρίνη (hemicellulose) και λιγνίνη (lignin). Θεωρείται πολύ πιθανό ότι αυτή η δεύτερης γενιάς πρώτη ύλη, θα χρησιμοποιηθεί στο μέλλον για την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιο-βασισμένων χημικών μέσω διάφορων τεχνολογιών μετατροπής της. Εν τούτοις, είναι πιο δύσκολη η μετατροπή λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε κάποιο χρησιμοποιήσιμο προϊόν, σε σχέση με άλλους τύπους βιομάζας, καθώς η καταστροφή της προστατευτικής μεμβράνης από ημικυτταρίνη και λιγνίνη που περιβάλλει την κυτταρίνη είναι μία ενεργοβόρα διεργασία.

Όμως, τα πλεονεκτήματα εκμετάλλευσης αυτού του τύπου βιομάζας, την καθιστούν κατάλληλη πρώτη ύλη για τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς, τα οποία θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Πιο συγκεκριμένα, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μπορεί να προέρχεται

από πολλές και διαφορετικές πηγές συμπεριλαμβανομένων δασικών απορριμμάτων (π.χ. ροκανίδια), αγροτικών απορριμμάτων (π.χ. άχυρα και κοτσάνια καλαμποκιού), χαρτιών και δημοτικών απορριμμάτων, καθώς και από αποκλειστικά ενεργειακούς καρπούς, όπως ο μίσχανθος (*miscanthus*) και η βραχέως εναλλασσόμενη λεύκα (*short-rotation poplar*) [112]. Επιπροσθέτως, η κυτταρινούχα αιθανόλη θεωρείται έτοιμη για ανάπτυξη, λόγω της πρόσφατης σημαντικής προόδου που σημειώθηκε στη διεργασία ενζυματικής μετατροπής [115].

1.2.4. Μικροάλγες

Οι μικροάλγες είναι μια μεγάλη και ποικιλόμορφη ομάδα από μονοκυτταρικούς φωτοτροφικούς (*phototrophic*) και ετεροτροφικούς (*heterotrophic*) οργανισμούς, οι οποίοι χαίρουν ιδιαίτερης προσοχής τα τελευταία χρόνια, λόγω της πιθανής τους αξίας ως πηγές ανανεώσιμης ενέργειας. Το ενδιαφέρον εστιάζεται στα λιπίδια στη μορφή των τριακυλογλυκερών (*triacylglycerols*), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση του βιοντίζελ μέσω μετεστεροποίησης [112]. Ακόμα, οι εναπομείναντες υδατάνθρακες μπορούν να μετατραπούν σε βιοαιθανόλη μέσω ζύμωσης [112].

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης καυσίμων που προέρχονται από άλγες ως εναλλακτική είναι πολυάριθμα. Οι μικροάλγες έχουν την ικανότητα να προσφέρουν 10 με 100 φορές περισσότερα έλαια ανά στρέμμα σε σχέση με άλλες δεύτερης γενιάς πρώτες ύλες βιοκαυσίμων. Το τελικό περιεχόμενο σε έλαια κάποιων μικροαλγών ξεπερνά το 80% του ξηρού βάρους της βιομάζας τους, ένα νούμερο που είναι σχεδόν 20 φορές μεγαλύτερο από αυτό των παραδοσιακών πρώτων υλών [112]. Επιπλέον, είναι ασφαλείς, βιοαποικοδομήσιμες και δεν είναι ανταγωνιστικές ως προς την καλλιεργήσιμη γη τους. Αξιοσημείωτα είναι, επίσης, η υψηλή παραγωγικότητά τους, το μικρό χρονικό διάστημα πλήρους ανάπτυξής τους και το γεγονός ότι απαιτούν απλώς CO₂, ηλιακή ακτινοβολία και νερό για να μεγαλώσουν.

Παρ' όλα αυτά, παραμένουν αρκετά εμπόδια που θα πρέπει να ξεπεραστούν, προτού η παραγωγή μικροαλγών σε μεγάλη κλίμακα για τη σύνθεση βιοκαυσίμων γίνει εμπορική πραγματικότητα. Η παραγωγή χαμηλού κόστους βιοντίζελ απαιτεί βελτιώσεις στη βιολογία των αλγών μέσω γενετικής και μεταβολικής μηχανικής, έτσι ώστε να επιτευχθούν οι ιδανικές αποδόσεις, όπως υψηλός ρυθμός ανάπτυξης, υψηλό περιεχόμενο σε λιπίδια και ευκολία εξαγωγής των ελαίων.

Η πρόοδος στη μηχανική των φωτοβιοαντιδραστήρων (photobioreactors) αναμένεται να μειώσει το κόστος παραγωγής. Βιοκαύσιμα που παράγονται από μαζικές καλλιέργειες μικροαλγών προσφέρουν δυνητικά έναν ελκυστικό και οικολογικά φιλικό πόρο καυσίμων. Ωστόσο, οι προκλήσεις παραμένουν για να μπορέσει να καλυφτεί το κενό, όσον αφορά το κόστος, μεταξύ καυσίμων που προέρχονται από μικροάλγες και ορυκτών καυσίμων.

1.3. Τεχνικές μετατροπής βιομάζας

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας μετατροπής εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης, καθώς και από τα επιθυμητά προϊόντα. Σε αυτές που χρησιμοποιούνται ευρέως ανήκουν η ζύμωση (fermentation), η αεριοποίηση (gasification) και η μετεστεροποίηση (transesterification). Καινούριες και λιγότερο παραδοσιακές τεχνικές αναπτύσσονται συνεχώς, ειδικά στον τομέα των συνθετικών βιοκαυσίμων [112]. Η παραγωγή χημικών και υλικών από βιομάζα είναι εφικτή επί του παρόντος, αλλά δεν πραγματοποιείται σε εμπορική κλίμακα όπως στην περίπτωση των βιοκαυσίμων.

❖ Ζύμωση φυτών πλούσια σε σάκχαρα ή άμυλο

Η ζύμωση διαλυμάτων σακχάρων που προέρχονται είτε από αμυλοκαλλιέργειες είτε από λιγνοκυτταρινούχα υλικά απαιτεί προεπεξεργασία της πρώτης ύλης, έτσι ώστε να απελευθερωθούν τα σάκχαρα από το εσωτερικό του φυτού. Το άμυλο συνήθως υδρολύεται ενζυματικά για να παράξει διαλύματα πλούσια σε σάκχαρα και στη συνέχεια υπόκειται σε μικροβιακή ζύμωση για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Τα φυτά πλούσια σε σάκχαρα, όπως είναι το ζαχαροκάλαμο, μπορούν να ζυμωθούν άμεσα παράγοντας αιθανόλη. [119]

❖ Ζύμωση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

Η χρήση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας απαιτεί το διαχωρισμό του κυτταρινούχου και ημικυτταρινούχου υλικού από τη μη ζυμώσιμη λιγνίνη κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας της πρώτης ύλης [120]. Αυτό επιτυγχάνεται αρχικά με μηχανικά μέσα και στη συνέχεια με τη χρήση οξέος, αλκαλίου και/ή κατεργασία ατμού. Ενώ η λιγνίνη προς το παρόν καίγεται για την παραγωγή ενέργειας, τα κυτταρινούχα και ημικυτταρινούχα συστατικά υδρολύονται ενζυματικά για παραγωγή διαλύματος σακχάρων και τέλος υπόκεινται ζύμωση. [112]

Σε αντίθεση με τη ζύμωση των καθαρών C6 σακχάρων (όπως το άμυλο), η ζύμωση της διασπασμένης ημικυτταρίνης απαιτεί ειδικούς οργανισμούς ζύμωσης ικανούς να μετατρέπουν C5 σάκχαρα, όπως η ξυλόζη (xylose) [121]. Επί του παρόντος, είναι επιτακτική η ανάγκη για την εύρεση πιο αποδοτικών και ανθεκτικών μικροοργανισμών που να μπορούν να αντέξουν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, έτσι ώστε να παραχθούν προϊόντα ζύμωσης και από τις δύο παραπάνω κατηγορίες.

❖ *Μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων*

Η μετεστεροποίηση ελαίων προερχόμενων από φυτά ή άλγες αποτελεί μία τυποποιημένη διεργασία, κατά την οποία τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με μεθανόλη παρουσία καταλύτη για την παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fatty acid methyl esters, FAME) και γλυκερίνης. Τα απόβλητα φυτικών ελαίων μπορούν επίσης να μετατραπούν με αυτή την τεχνική, αλλά προαπαιτείται ο καθαρισμός τους. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν όξινοι αλλά και αλκαλικοί καταλύτες, παρόλο που η αντίδραση παρουσία αλκαλικού καταλύτη πραγματοποιείται 4.000 φορές ταχύτερα από την ίδια αντίδραση παρουσία όξινου [112].

Τα κύρια προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση τριγλυκεριδίων αντί του ντίζελ είναι συνήθως το υψηλό ιξώδες, η χαμηλή πτητικότητα και ο πολυακόρεστος χαρακτήρας. Η μετεστεροποίηση είναι μία διεργασία μείωσης της πτητικότητας των τριγλυκεριδίων και ενίσχυσης των φυσικών ιδιοτήτων του καυσίμου. Σαν αποτέλεσμα, το FAME-βιοντίζελ αποτελεί τον πιο κοινό τύπο βιοντίζελ που χρησιμοποιείται σήμερα. [122]

❖ *Αεριοποίηση: Σχηματισμός αερίου σύνθεσης (syngas)*

Η διεργασία της αεριοποίησης βιομάζας επιτρέπει τη διάσπαση ανθρακούχων υλικών στις ενώσεις του αερίου σύνθεσής τους, δηλαδή σε H_2 και CO . Η αεριοποίηση επιτυγχάνεται μέσω θερμικής διάσπασης υπό την παρουσία περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου. Το προκύπτον μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα μετατρέπεται στη συνέχεια στα επιθυμητά μόρια με μερική οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες ή μέσω αντίδρασης Fischer-Tropsch. [123]

❖ *Ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis)*

Παρόμοια με το σχηματισμό του αερίου σύνθεσης, η πυρόλυση είναι η θερμική διάσπαση της βιομάζας σε ένα υγρό βιο-έλαιο που περιέχει διάφορους υδρογονάνθρακες και οξυγόνο της τάξης του 35-40%, το οποίο μπορεί να μετατραπεί μέσω υδρογόνωσης ή μέσω

αεριοποίησης στον επιθυμητό υδρογονάνθρακα. Η χρήση της πυρόλυσης και οι ιδιότητες του παραγόμενου βιο-ελαίου βρίσκονται ακόμα υπό ανάπτυξη, όμως η κοινή αντίληψη είναι ότι είναι δυνατόν να μειωθεί το κόστος της αεριοποίησης σε σύγκριση με την τροφοδοσία στερεής βιομάζας απευθείας στον αεριοποιητή. [123]

❖ *Σύνθεση Fischer-Tropsch*

Η μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε συνθετικό καύσιμο μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch συμπεριλαμβάνει την καταλυτική μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε υγρούς υδρογονάνθρακες που κυμαίνονται από C1 έως C50. Η επιλεκτική κατανομή των προϊόντων μπορεί να επιτευχθεί με έλεγχο της θερμοκρασίας, της πίεσης και του είδους του καταλύτη [113]. Μολονότι αυτή η διεργασία είναι ευρέως γνωστή, υπάρχει η πιθανότητα έλλειψης καταλυτών όσον αφορά παραγωγές μεγάλης κλίμακας αν δεν βελτιωθεί η αναγέννηση του καταλύτη. Η τεχνολογία αυτή συναντάται συχνά στην εμπορική παραγωγή ηλεκτρισμού και συνθετικών καυσίμων από συμβατικά ορυκτά καύσιμα.

Όμως, οι ίδιες αρχές μπορούν να εφαρμοστούν στην παραγωγή βιομάζας και βιοκαυσίμων και συχνά αναφέρεται ως BTL (Biomass To Liquid). Η αεριοποίηση της βιομάζας βρίσκει ελάχιστες εμπορικές εφαρμογές εξαιτίας της ανταγωνιστικότητας με άλλες τεχνικές μετατροπής της. Πρόσφατα ανανεώνεται το ενδιαφέρον για αυτή τη διεργασία, αλλά τα οικονομικά βιώσιμα παραδείγματα είναι σπάνια. [123]

❖ *Υδρογόνωση (hydrogenation)*

Μία πιο ενεργειακά αποδοτική εναλλακτική παραγωγής συνθετικού καυσίμου είναι η υδρογόνωση, στην οποία συμπεριλαμβάνεται η υδροκατεργασία βιο-ελαίων για την παραγωγή υδροκατεργασμένων ανανεώσιμων καυσίμων των αεροσκαφών (hydrotreated renewable jet fuels, HRJ) [112]. Κατή τη διεργασία της υδρογόνωσης απομακρύνονται οξυγόνο και λοιπές προσμίξεις από τα οργανικά έλαια. Τα έλαια αυτά μπορούν να εξαχθούν απευθείας από πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε έλαια, όπως το φυτό *Jatropha curcas* και οι άλγες, ή να παραχθούν μέσω της πυρόλυσης.

Η υδροκατεργασία των βιο-ελαίων με υδρογόνο σε μέτριες με υψηλές θερμοκρασίες τα μετατρέπει σε καύσιμα υδρογονανθράκων, όπως τα HRJ. Τα προκύπτοντα καύσιμα είναι καθαροί υδρογονάνθρακες και δεν παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στις φυσικές ιδιότητες σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Τα καύσιμα HRJ τείνουν να έχουν μεγαλύτερη απόδοση

καύσης και υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο, παρόμοια με αυτά που παράγονται μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch. Το πιο σημαντικό, όμως, είναι ότι παρουσιάζουν πολύ καλή σταθερότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες καθιστώντας τα μία ιδανική ανανεώσιμη πηγή καυσίμων των αεροσκαφών. [113, 124, 125]

❖ *Μετατροπή αερίου σύνθεσης σε μεθάνιο*

Το μεθάνιο μπορεί να παραχθεί από αέριο σύνθεσης μέσω θερμικής αεριοποίησης και μέσω μιας παραλλαγμένης αντίδρασης Fischer-Tropsch. Συναντάται, επίσης, ως παραπροϊόν της σύνθεσης Fischer-Tropsch για βιοκαύσιμα. Το φυσικό αέριο σύνθεσης (SNG) αποτελεί ένα υποκατάστατο του φυσικού αερίου, το οποίο μπορεί να τροφοδοτηθεί απευθείας στο εθνικό δίκτυο και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για τις μεταφορές αφού υγροποιηθεί. [126, 127, 128]

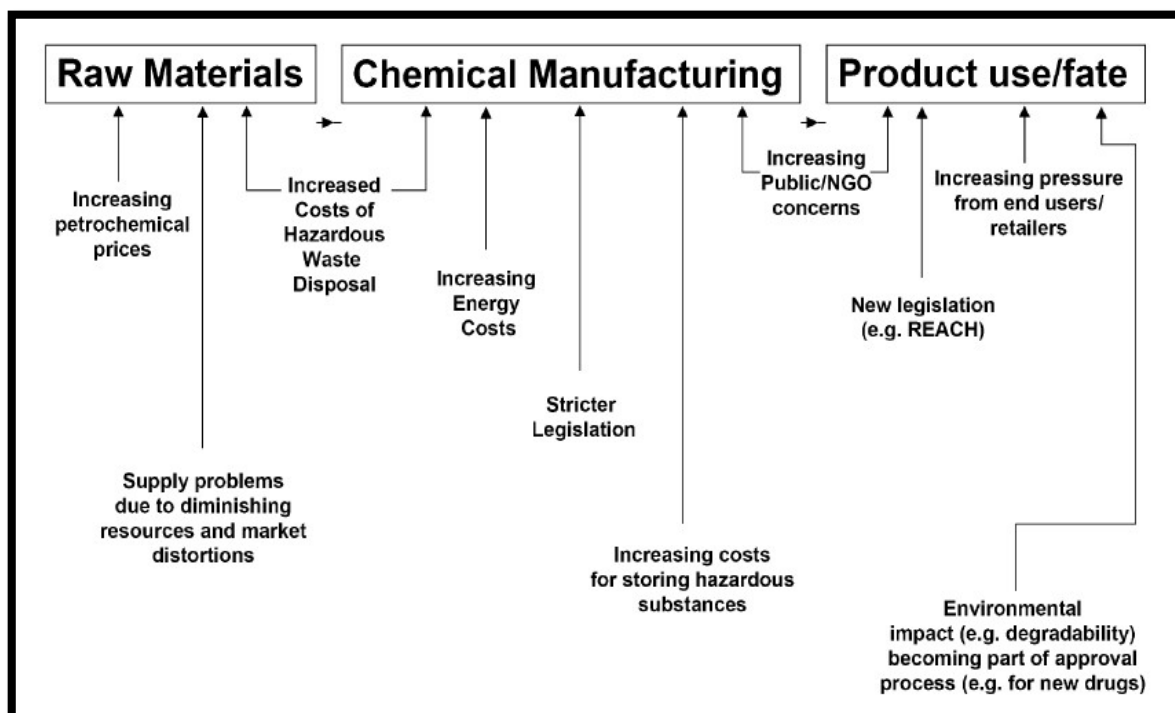
1.4. Βιοδιυλιστήρια

1.4.1. Εισαγωγή

Πριν από το 1900, η γεωργία και η δασοκομία αποτελούσαν τις κυρίαρχες πηγές πρώτων υλών για την παραγωγή ενέργειας, τροφίμων και διαφόρων άλλων καθημερινών αγαθών. Ο ανθρώπινος πολιτισμός βασιζόταν σχεδόν αποκλειστικά στην ανανεώσιμη βιομάζα και βιοενέργεια. Μετά τη βιομηχανική επανάσταση, όμως, η μαζική παραγωγή αγαθών από μηχανές επικρατεί στην καθημερινότητα των ανθρώπων. Η βιομηχανική επανάσταση ολοκληρώθηκε με την ανάπτυξη των μηχανών καύσης και την επακόλουθη ανάπτυξη χημικών βιομηχανιών και βιομηχανιών ορυκτών καυσίμων. Η επιστροφή στον προηγούμενο τρόπο ζωής είναι αδύνατη, όμως η ενέργεια από καύσιμα και οι πηγές χημικών δεν είναι απεριόριστα. Για το λόγο αυτό, είναι επιτακτική η ανάγκη για στρέψη της τωρινής βιομηχανίας και του ανθρώπινου πολιτισμού σε ένα βιώσιμο τρόπο ζωής, αλλά με τέτοιο τρόπο ώστε να συνεχιστεί η ανάπτυξη ακόμα και μετά την εξάντληση των ορυκτών αποθεμάτων.

Ο κλάδος των χημικών βιομηχανιών αντιμετωπίζει, όχι μόνο τις συχνές και ακανόνιστες αλλαγές στα κόστη και στα περιθώρια κέρδους, αλλά και την πιθανότητα εξάντλησης των πρώτων υλών στο μέλλον. Οι βιομηχανίες παραμένουν σε μεγάλο βαθμό εξαρτημένες από πετρέλαιο και φυσικό αέριο (80% των πρώτων υλών τους και ενέργειας σύμφωνα με τη Eurostat), ενώ τα αποθέματα πετρελαίου θα διαρκέσουν για περίπου 40 χρόνια ακόμα και

του φυσικού αερίου για 60 χρόνια [107]. Καθώς μόνο το 50% των αποθεμάτων έχει χαρακτηριστεί ως συμβατικό, η εξερεύνηση και επεξεργασία του υπόλοιπου 50% μπορεί να οδηγήσουν σε αρνητικά αποτελέσματα. Την πρώτη δεκαετία του 21^{ου} αιώνα παρατηρείται μία ώθηση προς τη βιομηχανία βιωσιμότητας, μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών. Από περιβαλλοντικής σκοπιάς, ο κλάδος της χημικής βιομηχανίας έχει πραγματοποιήσει αρκετές προσπάθειες για βελτίωση της ενεργειακής αποδοτικότητας. Ωστόσο, το πετρέλαιο κίνησης αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προϊόντα αυτού του κλάδου που συνεισφέρουν κατά πολύ στις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου. Μόνο στην Ευρωπαϊκή ένωση, στην περίοδο 1990-2010, περίπου το 90% των εκπομπών CO₂ οφειλόταν στις μεταφορές. Από σκοπιά βιωσιμότητας, το 80% των καυσίμων κίνησης προέρχονται από πετρελαϊκές πηγές και έτσι, η εξάντληση τους θέτει μία εξαιρετική πρόκληση για τον κλάδο των μετακινήσεων [107].



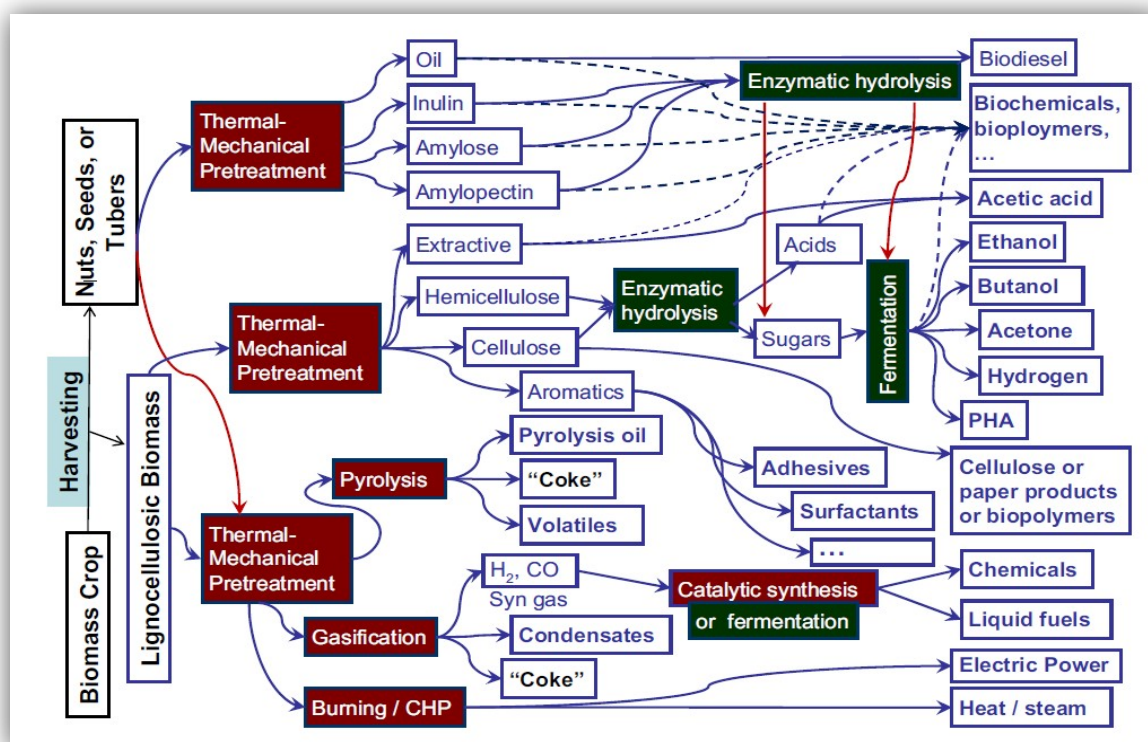
Σχήμα 1.1: Προβλήματα του κλάδου της χημικής βιομηχανίας κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής [109]

Η βιομάζα αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική για την κάλυψη των αναγκών στη σημερινή κοινωνία, καθώς ήδη καλύπτει το 13% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών (IEA Statistics). Επίσης, αναγνωρίζεται ως η μοναδική ανανεώσιμη πηγή καυσίμων με βάση τον άνθρακα. Το 2007 υπολογίζεται ότι η βιομάζα ξεπερνά σε χρήση όλες τις υπόλοιπες ανανεώσιμες πηγές με ένα ποσοστό της τάξης του 53%, έναντι της υδροηλεκτρικής

ενέργειας με 35%, της αιολικής ενέργειας με 5% και της ηλιακής ενέργειας με ποσοστό μόνο 1% [107].

Με κίνητρο την ανάγκη εύρεσης βιώσιμων λύσεων και τη γενική αβεβαιότητα που επικρατεί γύρω από τις τιμές του πετρελαίου και τον εφοδιασμό ενέργειας, η βιομηχανία παρουσιάζει σταθερή ανάπτυξη στην παραγωγή βιοκαυσίμων [108], κάτι που πλέον εξελίσσεται στην αναδυόμενη έννοια του βιοδιυλιστηρίου [109]. Τα βιοκαύσιμα παρέχουν πρόσβαση σε ένα μεγάλο εύρος χημικών ουσιών, στις οποίες συγκαταλέγονται οξυγονούχα (μεθανόλη, αιθανόλη, βουτανόλη, ανάμεικτες αλκοόλες, διμεθυλεστέρες) και υδατάνθρακες (βιοντίζελ, συνθετικό ντίζελ, συνθετική βενζίνη και μεθάνιο).

Το βιοδιυλιστήριο έχει την έννοια της μετατροπής βιομάζας, προερχόμενης από φυτά, σε χημικές ουσίες, ενέργεια και σε ύλες ζωτικής σημασίας, αντικαθιστώντας έτσι τις ανάγκες για πετρέλαιο, κάρβουνο, φυσικό αέριο και για άλλες μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και χημικών ουσιών. Στο **Σχήμα 1.2** παρουσιάζεται ένα διάγραμμα των διεργασιών ενός βιοδιυλιστηρίου.



Σχήμα 1.2: Σχεδιαστική παράσταση των διεργασιών ενός βιοδιυλιστηρίου [105]

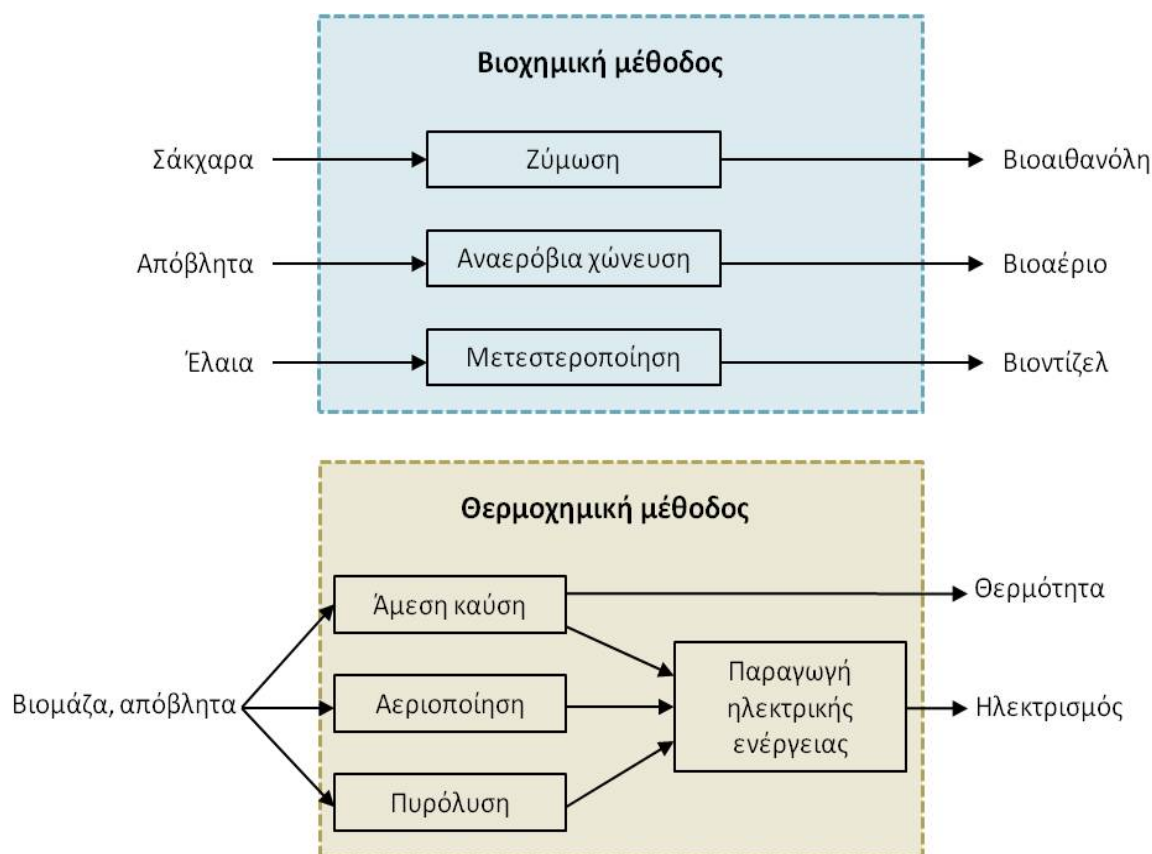
Η βιομάζα είναι μία ανανεώσιμη πηγή, στην οποία τα φυτά συνθέτουν χημικές ουσίες απορροφώντας ενέργεια από τον ήλιο, καθώς και διοξείδιο του άνθρακα και νερό από το περιβάλλον, αποβάλλοντας οξυγόνο. Ο κύκλος αυτός συνεχίζεται χωρίς ανθρώπινη

παρέμβαση. Η καύση της βιομάζας απελευθερώνει ενέργεια, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η συλλογή και συσσώρευση της βιομάζας δεν επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον και είναι ουδέτερες ως προς τον άνθρακα. Επομένως, ο βασικός ρόλος των βιοδιυλιστηρίων είναι η διασφάλιση του κύκλου της παραγωγής βιομάζας.

Ο ρόλος των βιοδιυλιστηρίων είναι ανάλογος με εκείνο των διυλιστηρίων πετρελαίου. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνει χώρα η επεξεργασία της βιομάζας και παράγονται μια πληθώρα προϊόντων, όπως καύσιμα κίνησης, διάφορα χημικά, πολυμερή και ειδικές χημικές ουσίες με αποδόσεις και κατανομές που ποικίλουν ανάλογα με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πρώτων υλών. Με την παραγωγή να επικεντρώνεται στα βιοκαύσιμα, η διύλιση των ελαίων παραμένει ακόμα περισσότερο βιώσιμη, καθώς κάθε σταγόνα λαδιού χρησιμοποιείται στη δημιουργία εμπορευμάτων (καύσιμα, χημικά με χρήση ως πρώτες ύλες) και ειδικών χημικών ουσιών.

1.4.2. Βιοδιυλιστήρια πρώτης γενιάς

Τα βιοδιυλιστήρια πρώτης γενιάς αφορούν τις αρχικές προσπάθειες για την παραγωγή βιοκαυσίμων, όπου καθιερώθηκαν δύο μέθοδοι παραγωγής: η βιοχημική και η θερμοχημική (**Σχήμα 1.3**). Επικεντρώνονται κυρίως στην παραγωγή ενός μόνο βιοκαυσίμου και χρησιμοποιούν πρώτες ύλες που προέρχονται από βρώσιμες πηγές.



Σχήμα 1.3: Αρχικές εξελίξεις στην παραγωγή βιοκαυσίμων [107]

Η βιοχημική μέθοδος βασίζεται προς το παρόν σε βιοχημικές διεργασίες μετατροπής και επικεντρώνεται στη ζύμωση των σακχάρων που εξάγονται από τη βιομάζα. Η παραγωγή βιοαιθανόλης απαιτεί τρία στάδια: ζύμωση των σακχάρων, απόσταξη για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του νερού και τέλος αφυδάτωση για περαιτέρω απομάκρυνση του νερού από το εναπομένον αζεοτροπικό μίγμα νερού/αιθανόλης [112].

Αφού η ζύμωση απαιτεί την παρουσία σακχάρων, η κύρια πηγή πρώτης ύλης είναι τα ζαχαροκάλαμα. Στις ΗΠΑ, η τεχνολογία παραγωγής βιοαιθανόλης από καλαμπόκι, η οποία παλαιότερα δεν μπορούσε να ανταγωνιστεί με τις χαμηλές τιμές του πετρελαίου, παρουσιάζει σήμερα άνθηση ιδιαίτερα στην κεντρική και βόρεια Αμερική όπου αναπτύσσονται σιτηρά. Η Ευρώπη, από την άλλη, στράφηκε στην παραγωγή βιοντίζελ (FAME) χρησιμοποιώντας φυτικά έλαια και μετεστεροποίηση με μεθανόλη, ενώ στη Γερμανία υπάρχουν ήδη 400 καταστήματα πώλησης βιοντίζελ. Η παραγωγή βιοαερίου πραγματοποιείται σε μικρότερη κλίμακα, το οποίο είναι βασικά παραπροϊόν της διαχείρισης αποβλήτων συνεισφέροντας σε μεγάλο βαθμό στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Εντούτοις, ευρεία παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας επιτυγχάνεται μέσω

των θερμοχημικών τεχνολογιών, σύμφωνα με τις οποίες παράγονται αέρια καύσιμα (και κάρβουνο) χρησιμοποιώντας μια πληθώρα βιομάζας και αποβλήτων. Στις γνωστές αυτές τεχνολογίες ανήκουν η άμεση καύση, η αεριοποίηση (Fischer-Tropsch) και η πυρόλυση (Σχήμα 1.3). [107]

1.4.3. Βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς

Παρόλο που η παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς συνεχίζει να αυξάνεται, η βιωσιμότητα και εφαρμοσιμότητά της παραμένει αβέβαιη και αμφιλεγόμενη. Η εφαρμοσιμότητα εξαρτάται από τις παγκόσμιες τιμές των σακχάρων, σιτηρών και ελαίων, οι οποίες μεταβάλλονται συνεχώς με την πάροδο των χρόνων. Μεγάλα ερωτήματα εγείρονται και όσον αφορά τη βιωσιμότητα της παραγωγής, καθώς οι πρώτες ύλες ανταγωνίζονται τις πηγές τροφίμων, ενώ η επεξεργασία βιομάζας χαμηλής πυκνότητας οδηγεί σε υπερβολικές ανάγκες γης [107]. Το ενδιαφέρον, όμως, επικεντρώνεται τόσο πολύ στα σάκχαρα και στο άμυλο, με αποτέλεσμα να παραμελείται το πλούσιο ενεργειακά κυτταρινούχο και ημικυτταρινούχο περιεχόμενο, το οποίο παρόλη τη δυσκολία στην επεξεργασία, αποτελεί το μεγαλύτερο κομμάτι της διαθέσιμης βιομάζας [107].

Τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς υιοθετούν μία διαφορετική προσέγγιση, η οποία βασίζεται στην επεξεργασία του συνόλου του φυτού. Πιο συγκεκριμένα, η προσέγγιση αυτή περιλαμβάνει πρόσθετες διεργασίες για την εκμετάλλευση των υπολειμμάτων και οδηγεί σε πολλαπλά προϊόντα (βιοκαύσιμα και ειδικά χημικά) ανάλογα με αυτά των συμβατικών διυλιστηρίων. Έτσι λοιπόν, η επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών γίνεται ευκολότερη, καθώς μεγαλώνουν τα εύρη επιλογών και οι πρόσθετες διεργασίες μπορούν να ανήκουν είτε σε αυτές της βιοχημικής είτε σε αυτές της θερμοχημικής μεθόδου που αναπτύχθηκαν προηγουμένως.

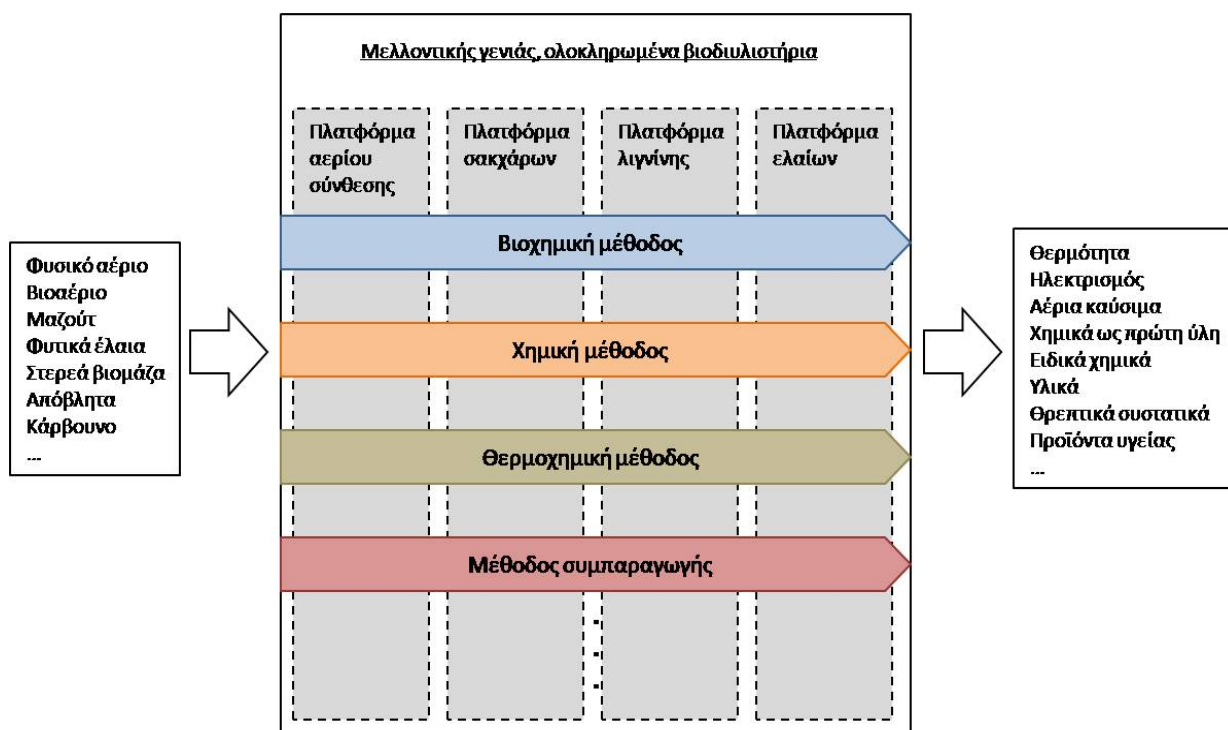
Οι διεργασίες της βιοχημικής μεθόδου αποτελούνται από ενζυμικές τεχνολογίες για την παραγωγή όχι μόνο C6 και C5 σακχάρων απαραίτητα για την κυτταρινούχα αιθανόλη, αλλά και πολυάριθμων ενδιάμεσων κλασμάτων στη μορφή υδατανθράκων, πρωτεϊνών και φαινολών. Κάποια ενδιάμεσα της μορφής των oligομερών και μονομερών χρησιμεύουν για την παραγωγή ειδικών χημικών, οργανικών οξέων και πολυολών, συστατικών για φυσικές υγιεινές τροφές (φυτοστερόλες, φολικό οξύ), πρεβιοτικών και πρόσθετων. Οι μηχανολογικές αποδόσεις και η αποδοτικότητες βρίσκονται υπό συνεχή ανάπτυξη με τη χρήση βελτιωμένων ενζυμικών τεχνολογιών και καταλυτικών διεργασιών. Η

λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, η διάσπαση της οποίας παραμένει δύσκολο να επιτευχθεί με την ενζυμική τεχνολογία, επεξεργάζεται θερμοχημικά είτε για την παραγωγή θερμότητας (ή ενέργειας) είτε για την παραγωγή χημικών (μεθανόλης, συνθετικού ντίζελ, βιο-ελαίων). Τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς συνδυάζουν την αεριοποίηση με αέριο σύνθεσης και τη σύνθεση Fischer-Tropsch για την παραγωγή LPG (liquefied petroleum gas), νάφθας, καυσίμου αεροσκαφών και λιπαντικών. Η υδρογόνωση των φυτικών ελαίων σε «πράσινο ντίζελ» οδηγεί στην παραγωγή καυσίμων με ανώτερα επίπεδα ενέργειας σε σχέση με τα αντίστοιχα του συμβατικού βιοντίζελ. [107]

Συγκριτικά με τα βιοδιυλιστήρια πρώτης γενιάς, τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς περιλαμβάνουν έναν μεγάλο εύρος πιθανών προϊόντων, πολυάριθμες διεργασίες και εκτεταμένες επιλογές τεχνολογιών.

1.4.4. Ολοκληρωμένα βιοδιυλιστήρια

Ενώ τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς παρουσιάζουν σταθερή πρόοδο, γίνεται ήδη συζήτηση για βιοδιυλιστήρια τρίτης φάσης, τα οποία δεν ανταγωνίζονται τον τομέα των τροφίμων.



Σχήμα 1.4: Ολοκληρωμένα βιοδιυλιστήρια [107]

Σε αντίθεση με αυτά των προηγούμενων γενεών, οι διάφορες μέθοδοι συνδυάζονται μεταξύ τους έχοντας ως στόχο όχι μόνο τη μείωση του συνολικού κόστους, αλλά και την επίτευξη ευελιξίας στην παραγωγή προϊόντων [110]. Όσον αφορά στις πρώτες ύλες, υπάρχουν πολυάριθμες επιλογές όπως ακατέργαστα ορυκτά υλικά (αέριο, μαζούτ, κάρβουνο και λιγνίτης), βιοπροϊόντα που θεωρούνται απόβλητα (βιοαέριο, αστικά και γεωργικά λύματα) και υδάτινη βιομάζα. Πράγματι, η τελευταία αναφερθείσα πηγή πρώτων υλών αποτελεί την πιο πολλά υποσχόμενη στη μορφή των αλγών. Με μικρότερη απαίτηση σε καλλιεργήσιμο χώρο σε σχέση με την επίγεια βιομάζα, τα διάφορα είδη αλγών μπορούν να αναπτυχθούν υπό ήπιες συνθήκες προσφέροντας τη δυνατότητα καθαρισμού βιομηχανικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από καπναέρια και /ή βιομηχανικών και αστικών λυμάτων. Η βιομάζα που παράγεται από την καλλιέργεια των αλγών θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς που αναφέρθηκαν παραπάνω, αλλά ο σχεδιασμός και η βελτιστοποίηση των εφοδιαστικών αλυσίδων θα απαιτούσαν οπωσδήποτε μια διαφορετική προσέγγιση. Αυτού του τύπου βιοδιυλιστήρια (αλγοδιυλιστήρια) αποτελούν το κυρίως θέμα της παρούσας διπλωματικής και θα αναλυθούν περαιτέρω στο επόμενο κεφάλαιο.

Αντί να πραγματοποιείται διερεύνηση μόνο των προϊόντων και των μεθόδων, είναι πολύ σημαντικό να επιτευχθεί πρόοδος στις κοινές πλατφόρμες χημικών κατάλληλες για μοίρασμα των ενεργειακών προμηθειών και προϊόντων μεταξύ βιοδιυλιστηρίων. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα βιοδιυλιστήρια τρίτης φάσης δεν απαιτούν ένα συγκεκριμένο είδος πρώτης ύλης και προϊόντος, το πρόβλημα σχεδιασμού παραμένει ανοιχτό όσον αφορά την επιλογή της κατάλληλης πλατφόρμας (σακχάρων, ελαίων, αερίου σύνθεσης και λιγνίνης) για την παραγωγή των προϊόντων σε μορφή καυσίμων που παρέχουν ενέργεια και χημικών (**Σχήμα 1.4**). Οι πλατφόρμες ελαίων και αερίου σύνθεσης προπαντός αποτελούν μία πολύ καλή ευκαιρία επεξεργασίας βιομάζας ή ενδιάμεσων που προέρχονται από βιομάζα, αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ήδη υπάρχουσες πετροχημικές εγκαταστάσεις, όπως η πυρόλυση πετρελαίου, η υδροκατεργασία, η αεριοποίηση και η χημική σύνθεση. Στα προϊόντα που παράγονται ανήκουν η βενζίνη, το ντίζελ, ολεφίνες, αλκοόλες, οξέα, κεριά και πολλά χημικά που προέρχονται από το αέριο σύνθεσης. [107]

Κεφάλαιο 2

Αλγοδιυλιστήρια

Ο σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η καλύτερη κατανόηση της έννοιας των αλγοδιυλιστηρίων, δηλαδή βιοδιυλιστηρίων που εκμεταλλεύονται βιομάζα αλγών. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφονται τα συστήματα καλλιέργειας και οι πρώτες ύλες που μπορούν να παραχθούν από τις μικροάλγες. Το κεφάλαιο κλείνει με την παρουσίαση των χαρακτηριστικών της μικροάλγης *Dunaliella*.

2.1. Μακροάλγες

Οι υδάτινες μακροάλγες – γνωστές και ως φύκια – παρουσιάζουν υψηλές δυνατότητες για να αντικαταστήσουν μερικώς την επίγεια βιομάζα και να παράγουν βιώσιμη βιοενέργεια και βιοϋλικά. Οι μακροάλγες δε χρειάζονται γη και φρέσκο νερό για την καλλιέργεια τους και μπορούν να μετατρέψουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική με μεγαλύτερη απόδοση φωτοσύνθεσης (6-8%) σε σχέση με την επίγεια βιομάζα (1,8-2,2%) [130]. Επίσης, αποτελούν μη βρώσιμη βιομάζα και έτσι δεν ανταγωνίζονται τον τομέα των τροφών σε αντίθεση με τη βιομάζα που προέρχεται από καλαμπόκι. Παρόλο τα περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα, οι προκλήσεις είναι πολλές, καθώς οι μακροάλγες περιέχουν μοναδικούς υδρογονάνθρακες αρκετά διαφορετικούς από αυτούς της επίγειας βιομάζας [130]. Λόγω αυτής της διαφορετικότητας, η τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί για την επεξεργασία της επίγειας βιομάζας δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί στις μακροάλγες. Επομένως, είναι επιτακτική η ανάγκη εκτενούς μελέτης της ήδη υπάρχουσας γνώσης και πληροφοριών όσον αφορά τα βιοδιυλιστήρια που βασίζονται στις μακροάλγες.

2.2. Μικροάλγες

Οι μικροάλγες, ή αλλιώς φυτοπλαγκτόν σύμφωνα με βιολόγους, είναι πολύ μικροί φυτικοί οργανισμοί μεταξύ 1-50 μικρόμετρα σε διάμετρο χωρίς ρίζες ή φύλλα. Μαζί με τα φύκια (μακροάλγες ή μεγάλα υδάτινα φυτά) αποτελούν ένα κομμάτι της επονομαζόμενης υδάτινης βιομάζας. Οι μικροάλγες είναι κοινές (υπάρχουν εκατοντάδες χιλιάδες είδη) και συναντώνται σε γλυκό αλλά και θαλασσινό νερό, όπου αποτελούν τη βάση για τις περισσότερες τροφικές αλυσίδες. Η πλειοψηφία των διαφόρων ειδών περιέχουν

χλωροφύλλη, χρησιμοποιούν ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας και μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα σε βιομάζα. Κατά τη διάρκεια αυτής της φωτοσυνθετικής διαδικασίας παράγουν οξυγόνο. Σε παγκόσμια κλίμακα, οι μικροάλγες παράγουν πάνω από το 75% του οξυγόνου που καταναλώνεται από τα ζώα και τους ανθρώπους [131]. Κανονικά οι μικροάλγες δεν είναι εμφανείς στο γυμνό μάτι, αλλά αν το νερό είναι ευτροφικό, εμφανίζονται μεγάλες μάζες αλγών μεταβάλλοντας το νερό σε πράσινο, καφέ, μπλε ή πορτοκαλί υγρή μάζα.

2.2.1. Είδη μικροαλγών

Μόνο 10.000 από τα 200.000 με 800.000 διαφορετικά είδη έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία [131]. Με τόσα πολλά άγνωστα είδη αλγών εμφανίζεται μία ατελείωτη πηγή δυνατοτήτων. Η γενετική ανάλυση και η κατανομή όλων των ειδών βρίσκεται σε εξέλιξη και δεν υπάρχει ακόμα μία ολοκληρωμένη και συνεπής ταξινόμηση. Προς το παρόν, οι ειδικοί έχουν διαχωρίσει τις παρακάτω κύριες ομάδες:

✎ *Πράσινες άλγες.* Με 7500 είδη αποτελούν μία από τις μεγαλύτερες ομάδες αλγών. Περιέχουν χλωροφύλλη, όπως τα φυτά, και μεγάλες ποσότητες πρωτεϊνών. Επιπροσθέτως, υπό ακραίες συνθήκες παράγουν άμυλο και έλαια που αποθηκεύονται στο εσωτερικό των κυττάρων. Οι πράσινες άλγες υφίστανται ως μονοκυτταρικά ή πολυκυτταρικά είδη [131]. Το πιο γνωστό μονοκύτταρο είδος είναι η άλγη *Chlorella*, η οποία καλλιεργείται εμπορικά.

✎ *Κόκκινες άλγες.* Είναι μια ομάδα που αποτελείται από 5000 μονοκυτταρικών κυρίως θαλάσσιων ειδών που ευδοκιμούν στην παλιρροιακή ζώνη των θαλασσών [131].

✎ *Διάτομα.* Με πάνω από 100.000 είδη, αυτή η ομάδα μονοκυτταρικών αλγών παράγει το μεγαλύτερο μέρος της βιομάζας στη γη. Αποτελούν μία απαραίτητα πηγή τροφών για το ζωοπλαγκτόν σε γλυκό και θαλασσινό νερό. Οι άλγες αυτές έχουν έναν ιδιαίτερα ελκυστικό σκελετό πυριτίας και παράγουν κυρίως έλαια που αποθηκεύονται στο κύτταρο. Με μεταβολές της ποσότητας των ελαίων μπορούν να ρυθμίσουν την άνωσή τους.

✎ *Καφέ άλγες.* Πρακτικώς, όλα τα 1500-2000 είδη είναι πολυκυτταρικές άλγες που αναπτύσσονται σχεδόν αποκλειστικά στη θάλασσα. Οι καφέ άλγες, όπως και τα φαιοφύκη, συναντώνται συχνά σε παραλίες και για το λόγο αυτό θεωρούνται από πολλούς ανθρώπους ως τα κοινά φύκια.

- ✦ *Χρυσές άλγες.* Η ομάδα αυτή αποτελείται από 1000 είδη όμορφα χρωματισμένων μονοκυτταρικών αλγών και υπάρχουν κυρίως σε γλυκά νερά. Ωστόσο, είναι γνωστά και αρκετά θαλάσσια είδη. Κατέχουν μαστιγοφόρα βακτήρια (flagella) που χρησιμοποιούνται για αντικατάσταση [131].
- ✦ *Κιτρινοπράσινες άλγες.* Οι άλγες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι συγγενικές με τις καφέ άλγες, όμως τα περισσότερα από τα 600 είδη τους είναι μονοκυτταρικά και ζουν σε γλυκά νερά [131]. Η άλγη *Nannochloropsis* αποτελεί εξαίρεση, καθώς αυτό το γρήγορα αναπτυσσόμενο είδος συναντάται στη θάλασσα. Οι άλγες αυτές παράγουν μεγάλες ποσότητες ελαίων ως απόθεμα τροφής και ως εκ τούτου είναι εξαιρετικά κατάλληλες για την παραγωγή πρώτης ύλης του βιοντίζελ.
- ✦ *Μπλε άλγες ή κυανοβακτήρια.* Διαβόητες άλγες που μπορούν να παράγουν τοξίνες και όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορούν να επηρεάσουν σοβαρά την ποιότητα του νερού. Οι μπλε άλγες αποθηκεύουν αποθέματα τροφής στη μορφή του άμυλου, ενώ πάνω από το μισό του κυττάρου μπορεί να αποτελείται από πρωτεΐνες. Τα είδη της άλγης *Spirulina* καλλιεργούνται παγκοσμίως και χρησιμοποιούνται ως διαιτητικά πρόσθετα [131].

2.2.2. Πρώτες ύλες προερχόμενες από μικροάλγες

Πολλές άλγες περιέχουν αξιοσημείωτες ποσότητες ελαίων υψηλής ποιότητας, τα οποία αποτελούνται μερικώς από ωμέγα-3 και ωμέγα-6 λιπαρά οξέα, ενώ βρίσκουν χρήση ως πρώτες ύλες για συμπληρώματα τροφών. Τα ωμέγα-3 λιπαρά οξέα του ψαριού προέρχονται από τις μικροάλγες [131].

Προς το παρόν, πολυάριθμοι γεωργικοί καρποί καλλιεργούνται με σκοπό την παραγωγή ελαίων ή αμυλοβασισόμενων ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περαιτέρω παραγωγή καυσίμων. Εκτός από τις πρώτες ύλες για την παραγωγή ενέργειας, οι άλγες περιέχουν και μία πληθώρα άλλων χρήσιμων συστατικών. Τα τελευταία χρόνια ανακαλύφθηκαν στις άλγες πάνω από 15.000 καινούριες χημικές ουσίες. Επιπρόσθετα στα λιπαρά οξέα, τα κύτταρα των αλγών περιέχουν καροτενοειδή και άλλες χρωστικές, αντιοξειδωτικά, πρωτεΐνες και άμυλο. Τα συστατικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τη χημική βιομηχανία και τη βιομηχανία τροφίμων ως πρώτες ύλες για την παραγωγή

πολυάριθμων προϊόντων, ενώ η λίστα των προϊόντων που προέρχονται από άλγες μεγαλώνει συνεχώς.

Εκτός από προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας για εξειδικευμένες αγορές, όπως σκόνη αλγών ως διατροφικό πρόσθετο και εκχυλίσματα αλγών για έλεγχο της μούχλας στα γήπεδα γκολφ, αυξάνεται συνεχώς το ενδιαφέρον για μαζική παραγωγή προϊόντων, όπως πρώτες ύλες για βιοπλαστικά, βιοκαύσιμα, αλλά και πρωτεΐνες για εφαρμογές σε τρόφιμα [131]. Η παραγωγή πολύτιμων ουσιών από άλγες μπορεί να ελεγχθεί μέσω σχεδιασμού των συνθηκών καλλιέργειας. Ειδικά υπό μη βέλτιστες συνθήκες, οι άλγες υπόκεινται σε σοκ και ως αποτέλεσμα, συσσωρεύουν ουσίες όπως χρωστικές, άμυλο και έλαια. Για παράδειγμα, η υπερβολική ηλιακή ακτινοβολία δραστηριοποιεί την παραγωγή καροτενίων στο κύτταρο [131]. Παράλληλα, οι χρωστικές αυτές είναι αντιοξειδωτικές και προστατεύουν το κύτταρο από επιβλαβείς ελεύθερες ρίζες που παράγονται λόγω της υπερβολικής έκθεσης φωτός. Ωστόσο, η ανάπτυξη των αλγών μειώνεται και το χρώμα τους αλλάζει από πράσινο σε πορτοκαλί. Στην περίπτωση που η τροφοδοσία του θρεπτικού συστατικού του αζώτου περιοριστεί, τότε οι άλγες ξεκινούν να συσσωρεύουν έλαια. Οι καλλιεργητές των αλγών επιτυγχάνουν αυτή τη διαδικασία με το να επιβάλουν στις άλγες «δίαιτα», η οποία περιλαμβάνει ανεπαρκή θρεπτικά συστατικά στο μέσο καλλιέργειας [131]. Έτσι, λοιπόν, αναστέλλεται η ανάπτυξη, μειώνεται η παραγωγή πρωτεϊνών και αυξάνεται η παραγωγή ελαίων που αποθηκεύονται στα κύτταρα στη μορφή μικρών σφαιριδίων.

2.2.3. Συστήματα καλλιέργειας

Οι μικροάλγες καλλιεργούνται εδώ και δεκαετίες σε μικρή κλίμακα, ειδικά στην Ασία και στη Βόρεια Αμερική κυρίως για εφαρμογές σε τρόφιμα. Ωστόσο, αυτό αφορά έναν μικρό αριθμό ειδών με τη *Spirulina* και τη *Chlorella* να είναι τα πιο γνωστά παραδείγματα. Οι καλλιεργητές παράγουν αυτά τα είδη ειδικά ως διατροφικά συμπληρώματα. Προς το παρόν, περίπου 5000 τόνοι ξηρής άλγης ανά έτος παράγονται παγκοσμίως [131]. Τέσσερα είναι τα συστήματα καλλιέργειας που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή:

Ανοιχτές ή μακρόστενες δεξαμενές

Οι ανοιχτές ή μακρόστενες δεξαμενές είναι ρηχά, δακτυλιοειδή κανάλια, στα οποία μίξη λαμβάνει χώρα με τη χρήση αναδευτήρων (τροχών) (**Σχήμα 2.1**). Αποτελούν το πιο συνηθισμένο σύστημα καλλιέργειας παγκοσμίως. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του βασικού αυτού σχεδίου είναι το σχετικά χαμηλό κόστος του. Από την άλλη, μία μεγάλη ανοιχτή

δεξαμενή είναι δύσκολο να παρακολουθείται σε σχέση με ένα κλειστό σύστημα καλλιέργειας. Μία ποσότητα του νερού που εμπεριέχεται σε αυτές τις δεξαμενές εξατμίζεται και το σύστημα είναι ευάλωτο σε μολύνσεις με αποτέλεσμα τα είδη αλγών που είναι κατάλληλα για αυτό το σύστημα να περιορίζονται στα ανθεκτικά και γρήγορα αναπτυσσόμενα είδη.



Σχήμα 2.1: Σύστημα ανοιχτής ή μακρόστενης δεξαμενής [131]

Οι δεξαμενές αλγών δεν χαρακτηρίζονται ως το πιο αποτελεσματικό σύστημα καλλιέργειας. Θεωρητικά περίπου το 10% της ενέργειας που προέρχεται από ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να μετατραπεί σε χημική ενέργεια μέσω φωτοσύνθεσης, ενώ το υπόλοιπο απορρίπτεται σε μορφή θερμότητας [131]. Στην πράξη, ωστόσο, αυτή η φωτοσυνθετική αποδοτικότητα είναι πολύ χαμηλότερη. Για παράδειγμα, σε μία δεξαμενή αλγών φτάνει περίπου στο 1,5% [131]. Αυτό οφείλεται στην περιορισμένη διείσδυση του φωτός στα θολά νερά της δεξαμενής. Σαν αποτέλεσμα, μόνο τα κύτταρα αλγών που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του μέσου λαμβάνουν μεγάλη ποσότητα φωτός, την οποία δεν μπορούν να μετατρέψουν σε βιομάζα με υψηλή αποδοτικότητα. Η καλλιέργεια αλγών σε ηλιόλουστες περιοχές είναι πιθανώς πολύ πιο αποδοτική δεδομένου ότι η αξιοποίηση της ηλιακή ακτινοβολίας είναι πιο αποτελεσματική.

Είναι πιθανό να μπορεί να ελαττωθεί η ποσότητα φωτός που απορροφάται από τις άλγες μέσω μείωσης του μεγέθους της κεραίας των αλγών με γενετική τροποποίηση [131]. Η μειωμένη απορροφητικότητα φωτός στην επιφάνεια θα έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη διείσδυση φωτός στη δεξαμενή, παρέχοντας έτσι περισσότερη ηλιακή ακτινοβολία στις

άλγες για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Ένα πιθανό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι άλγες άγριας φύσης μπορούν να βγάλουν εκτός ανταγωνισμού τις γενετικά τροποποιημένες άλγες [131].

✚ Μονοστρωματικοί αντιδραστήρες ή αντιδραστήρες οριζόντιων σωλήνων

Αυτό είναι ένα κλειστό σύστημα καλλιέργειας, το οποίο αποτελείται από μία στρώση οριζόντιων σωλήνων (Σχήμα 2.2). Σε τέτοιους σωληνοειδής αντιδραστήρες είναι πιο εύκολη η παρακολούθηση και ο έλεγχος της διαδικασίας και η παραγωγικότητα ανά κυβικό μέτρο είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή των ανοιχτών δεξαμενών. Επιπροσθέτως, μπορεί να ρυθμιστεί η κλίμακα της παραγωγής με αύξηση του μήκους των σωλήνων.



Σχήμα 2.2: Σύστημα αντιδραστήρων οριζόντιων σωλήνων [131]

Ένα μεγάλο μειονέκτημα αυτού του συστήματος είναι η υψηλή ένταση του φωτός στην επιφάνεια των σωλήνων. Αυτό είναι επιβλαβές για τις άλγες, αφού η ανάπτυξή τους περιορίζεται και ως αποτέλεσμα η παραγωγικότητα είναι χαμηλότερη. Ακόμα ένα μειονέκτημα είναι το υψηλό ενεργειακό κόστος λόγω του συστήματος κυκλοφορίας του υγρού. Επίσης, το οξυγόνο που συσσωρεύεται στους σωλήνες είναι τοξικό για τις άλγες σε

υψηλές συγκεντρώσεις. Τέλος, το κόστος κατασκευής τέτοιων συστημάτων είναι πιθανό να είναι υψηλότερο σε σύγκριση με τα συστήματα των ανοιχτών δεξαμενών.

✚ Τρισδιάστατοι αντιδραστήρες σωλήνων

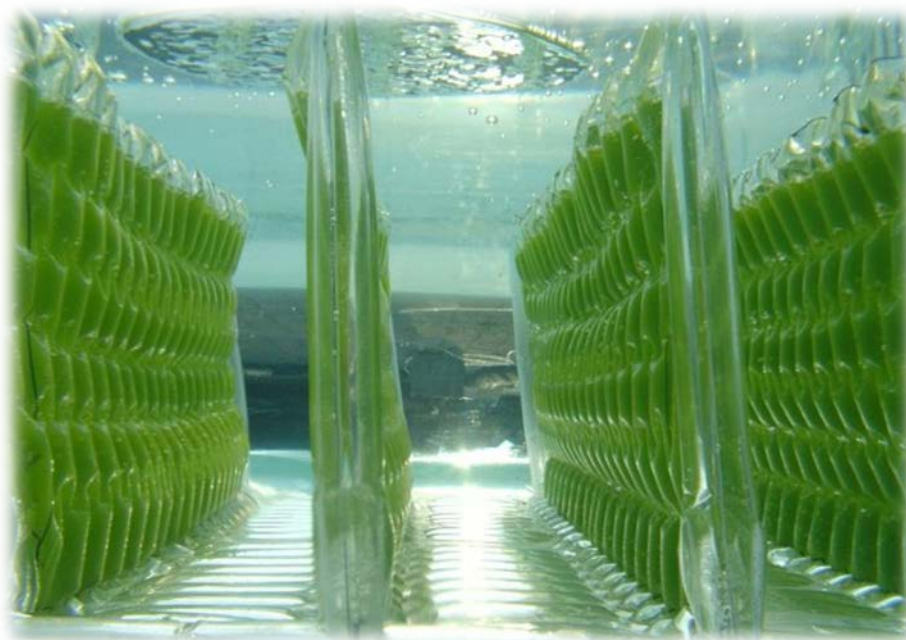
Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει πολλαπλά στρώματα σωλήνων, τα οποία είναι τοποθετημένα κάθετα το ένα πάνω από το άλλο και με αυτό τον τρόπο σχηματίζουν μία κατασκευή αποτελούμενη από κάθετα πλαίσια σωλήνων (**Σχήμα 2.3**). Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα χαρακτηρίζεται από σχεδόν τα ίδια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα όπως ο μονοστρωματικός αντιδραστήρας με τη διαφορά ότι οι τρισδιάστατοι αντιδραστήρες δεν εμφανίζουν υψηλή ένταση φωτός εξαιτίας της κάθετης διάταξης των σωλήνων που είναι τοποθετημένοι ο ένας στη σκιά του άλλου [131]. Επιπροσθέτως, οι άλγες παρουσιάζουν μεγαλύτερη παραγωγικότητα, επειδή περισσότεροι σωλήνες χωράνε στην ίδια οριζόντια επιφάνεια αυξάνοντας έτσι την απόδοση ανά τετραγωνικό μέτρο.



Σχήμα 2.3: Σύστημα τρισδιάστατων αντιδραστήρων σωλήνων [131]

❏ Αντιδραστήρες επίπεδων πλακών

Το τελευταίο σύστημα καλλιέργειας αποτελείται από κλειστούς αντιδραστήρες κατασκευασμένους από σειρές επίπεδων παράλληλων πλακών (**Σχήμα 2.4**). Θεωρητικά, τέτοια συστήματα είναι τα πιο παραγωγικά. Δεν παρατηρείται συσώρευση του τοξικού οξυγόνου και η ένταση του φωτός στην επιφάνεια δεν είναι τόσο υψηλή. Ένα μειονέκτημα είναι η σχετικά μεγάλη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη μίξη των θρεπτικών συστατικών και τη διατήρηση αιώρησης των αλγών. Εκτός από αυτή την υψηλή κατανάλωση ενέργειας, η τροφοδοσία πρόσθετου διοξειδίου του άνθρακα είναι δυσκολότερη και η εφαρμογή του συστήματος αυτού σε μεγάλη κλίμακα πιο περίπλοκη [131].

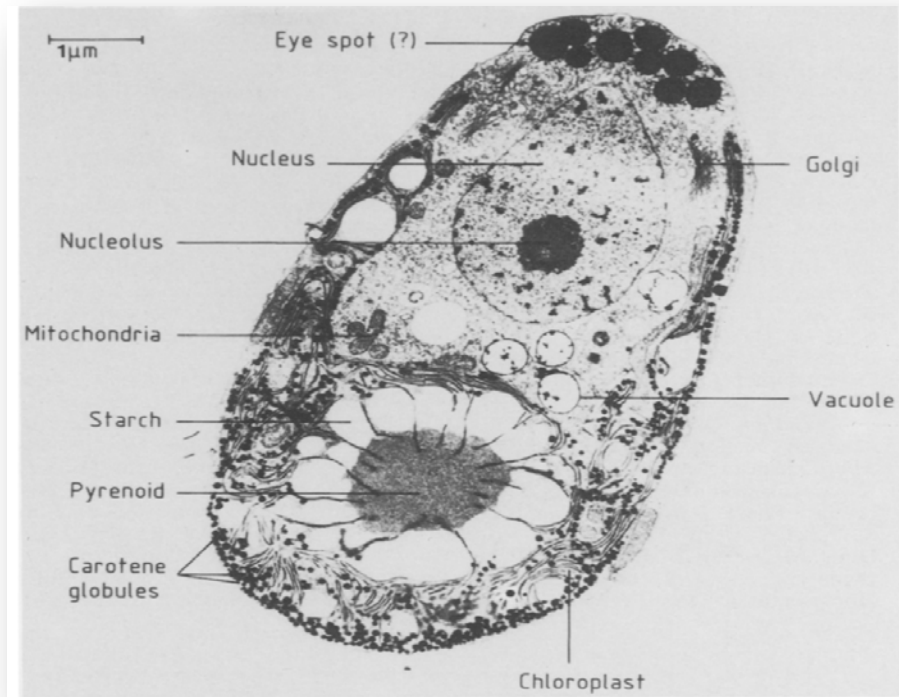


Σχήμα 2.4: Σύστημα αντιδραστήρων επίπεδων πλακών [131]

2.3. Η μικροάλγη *Dunaliella*

Οι μονοκύτταρες άλγες του γένους *Dunaliella* ανήκουν στην τάξη Volvocales, η οποία περιλαμβάνει διάφορα άλλα ακανόνιστα μονοκύτταρα είδη. Όλα τα μέλη του γένους *Dunaliella* έχουν ωοειδές σχήμα και όγκο κυττάρου από 50 έως 1000 μm^3 [4]. Παρατηρώντας τα κάτω από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, αποκαλύπτεται ότι έχουν την ίδια κυτταρική δομή όπως άλλες πράσινες άλγες (**Σχήμα 2.5**). Ωστόσο, σε αντίθεση με άλλες άλγες, η *Dunaliella* παρουσιάζει έλλειψη του άκαμπτου κυτταρικού τοίχου από

πολυσακχαρίτη, ενώ το κύτταρο περιφράσσεται από μια λεπτή ελαστική μεμβράνη, η οποία καλύπτεται από ένα βλεννοειδές στρώμα, με αποτέλεσμα να επιτρέπονται απότομες αλλαγές στον όγκο του κυττάρου ως αντίδραση στις εξωκυτταρικές αλλαγές της οσμωτικής πίεσης [66].



Σχήμα 2.5: Ηλεκτρονική μικρογραφία της άλγης *Dunaliella* [10]

Η *Dunaliella* συναντάται ευρέως σε ωκεανούς, λιμνοθάλασσες, αλυκές και γενικά σε νερό που περιέχει πάνω από 10% αλάτι. Αποτελεί ίσως τον πιο αλοανθεκτικό ευκαρυωτικό οργανισμό που είναι γνωστός στον άνθρωπο, αφού παρουσιάζει τρομερή προσαρμοστικότητα σε ένα μεγάλο εύρος αλατοτήτων, από 0.2% έως 35% (κορεσμός) [4]. Επίσης, είναι ο μόνος ευκαρυωτικός οργανισμός που έχει εντοπιστεί σε αρκετά μεγάλη ποσότητα στη Νεκρά Θάλασσα στο Ισραήλ, στη Ροζ Λίμνη στη δυτική Αυστραλία, καθώς και στη Μεγάλη Αλυκή (Great Salt Lake) στη Γιούτα των ΗΠΑ.

Ο μηχανισμός, κατά τον οποίο ένας οργανισμός προσαρμόζεται σε διάφορες αλατότητες έχει οριστεί ως οσμωρύθμιση (osmoregulation). Η *Dunaliella* οσμωρυθμίζεται μεταβάλλοντας την εσωκυτταρική συγκέντρωση της γλυκερίνης ως αντίδραση στην εξωκυτταρική άσκηση οσμωτικής πίεσης [70]. Όταν μεγαλώνει σε μέσο που περιέχει διαφορετικές αλατότητες, τότε η εσωκυτταρική συγκέντρωση της γλυκερίνης είναι ευθέως

ανάλογη με αυτή του αλατιού εξωκυτταρικά και είναι επαρκής για να δικαιολογήσει το μεγαλύτερο μέρος της απαιτούμενης οσμωτικής πίεσης.

Λόγω της απουσίας του άκαμπτου κυτταρικού τοίχου, η άλγη αυτή συρρικνώνεται ή διαστέλλεται απότομα όταν εκτεθεί σε υπερτονικές και υποτονικές συνθήκες αντίστοιχα. Εντός λεπτών μετά την οσμωτική μετάβαση, η ωσμοπληξία ξεκινά τη σύνθεση ή την εξάλειψη της γλυκερίνης. Οι διεργασίες αυτές σταματούν όταν το κύτταρο επιστρέψει στον αρχικό του όγκο. Η σύνθεση και η εξάλειψη της γλυκερίνης δεν εξαρτώνται από τη σύνθεση των πρωτεϊνών και μπορούν να λάβουν χώρα στο φως και στο σκοτάδι [71].

Σε υπεραλμυρές λίμνες, οι οποίες έχουν γενικά χαμηλά αποθέματα αζώτου και εκτίθενται σε υψηλή ηλιακή ακτινοβολία, το στέλεχος της *Dunaliella* που κυριαρχεί είναι συχνά κόκκινο αντί για πράσινο εξαιτίας της μαζικής συσσώρευσης β-καροτένης. Ανάμεσα στα πολλά στελέχη της *Dunaliella* μόνο δύο, η *D. Bardawil* και η *D. salina*, παράγουν και συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες β-καροτένης [72, 73]. Υπό κατάλληλη καλλιέργεια, πάνω από το 10% του βάρους ξηρής *D. Bardawil* αποτελείται από β-καροτένη (το περιεχόμενο σε β-καροτένη φύλλων και άλλων αλγών είναι περίπου 0,3%). Η β-καροτένη στη *Dunaliella* συσσωρεύεται στο εσωτερικό ελαιωδών σφαιριδίων που βρίσκονται στους εσωτερικούς θυλακοειδείς χώρους του χλωροπλάστη (chloroplast, **Σχήμα 2.5**) και αποτελείται από δύο στερεοϊσομερή (9-cis και all-trans).

Η συσσωρευμένη β-καροτένη προστατεύει τη *Dunaliella* από έντονη ακτινοβολία, στην οποία εκτίθεται στο φυσικό της περιβάλλον, απορροφώντας ενέργεια στη μπλε περιοχή του φάσματος [74]. Τα στελέχη που δεν έχουν την ικανότητα να συσσωρεύσουν β-καροτένη πεθαίνουν όταν εκτεθούν σε έντονη ακτινοβολία, ενώ η πλούσια σε β-καροτένη *D. bardawil* ευδοκیمی.

2.3.1 Βιοτεχνολογία της καλλιέργειας

Η *Dunaliella bardawil* θεωρείται εξαιρετικά κατάλληλη για μαζική καλλιέργεια, καθώς η ικανότητά της να αναπτύσσεται σε μέσα με υψηλή αλατότητα την καθιστά ιδανική για καλλιέργεια σε εξωτερικούς χώρους σε σχετικά φτωχό περιβάλλον και με αρκετούς κινδύνους για την ανάπτυξή της. Επιπροσθέτως, η υψηλή περιεκτικότητά της σε καροτένη την προστατεύει από την έντονη ηλιακή ακτινοβολία σε περιοχές, όπου τέτοιου είδους

καλλιέργεια είναι εφαρμόσιμη, δηλαδή σε άγονες ή έρημες εκτάσεις γης με πρόσβαση σε γλυφό ή αλμυρό νερό [10].

Η καλλιέργεια της *Dunaliella* σε μεγάλη κλίμακα βασίζεται στην αυτότροφη ανάπτυξη σε μέσα που περιέχουν ανόργανα θρεπτικά συστατικά, με το διοξείδιο του άνθρακα να είναι η μοναδική πηγή άνθρακα. Η συγκεκριμένη άλγη φαίνεται να μη μπορεί να εκμεταλλευτεί οργανικά υποστρώματα ετεροτροφικώς σε έναν αρκετά μεγάλο βαθμό και έτσι, η απουσία οποιουδήποτε οργανικού συστατικού στο μέσο μειώνει την ανάπτυξη ανταγωνιστικών οργανισμών. Η μαζική παραγωγή της *Dunaliella* μπορεί να επιτευχθεί υιοθετώντας τεχνικές παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται ευρέως για παραγωγή μεγάλης κλίμακας άλλων αλγών, όπως της *Chlorella* ή της *Spirulina*. Ωστόσο, η εμπορική παραγωγή *Dunaliella* σε εξωτερικές εγκαταστάσεις επικεντρώνεται στην εκμετάλλευση β-καροτένης παρά βιομάζας. Λόγω της ανάγκης για υψηλή ένταση φωτός, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη παραγωγή β-καροτένης, οι εγκαταστάσεις (παραγωγής) εντοπίζονται σε περιοχές, όπου η ένταση του ηλιακού φωτός είναι μεγαλύτερη, αποκλείοντας τη χρήση θερμοκηπίων ή άλλων κλειστών συστημάτων με τεχνητό φωτισμό χαμηλής έντασης. Ο ρυθμός ανάπτυξης της άλγης μπορεί να περιοριστεί με δύο τρόπους: με το χειρισμό της τροφοδοσίας κάποιου στοιχειώδους θρεπτικού συστατικού, όπως του νιτρικού άλατος ή με τη ρύθμιση κάποιας περιοριστικής φυσιολογικής παραμέτρου, όπως είναι η συγκέντρωση του αλατιού στο μέσο [10].

2.3.2. Σύστημα καλλιέργειας

Οι περισσότερες μαζικής κλίμακας, εμπορικές δεξαμενές καλλιέργειας της *Dunaliella* είναι στενόμακρες, κατασκευασμένες από τούβλα, τσιμέντο ή απλά από συμπιεσμένο χώμα με λάσπη στο κάτω μέρος και σκεπασμένες με διάφορων ειδών πλαστικά καλύμματα (**Σχήμα 2.6**).



Σχήμα 2.6: Ανοιχτές δεξαμενές καλλιέργειας της άλγης *Dunaliella* με αναδευτήρες για καλύτερη κυκλοφορία του νερού

Η έκταση κάθε δεξαμενής προσδιορίζεται ανάλογα με τον τρόπο καλλιέργειας. Οι δεξαμενές με αναδευτήρες (paddle wheels) έχουν μία μέση επιφάνεια 1000-4000 m², ενώ αυτές χωρίς αναδευτήρες μπορούν να φτάσουν και τα 50000 m² [10]. Άλλοι τρόποι ανάμειξης, όπως φυγόκεντρες αντλίες, δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στη *Dunaliella*, λόγω της ευαισθησίας της σε διατμητικές δυνάμεις. Με τη χρήση αργών περιστροφικών αναδευτήρων ή δεξαμενών χωρίς ανάδευση αποφεύγεται οποιαδήποτε ζημιά στα κύτταρα και οι άλγες έχουν μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων [10].

Οι δεξαμενές καλλιέργειας της άλγης *Dunaliella* έχουν βάθος 10-25 cm, ένα χαρακτηριστικό που βασίζεται στους παρακάτω λόγους [10]:

- ❖ Η καλλιέργεια $3-10 \times 10^8$ cells/l (200-600 mg ξηρού βάρους άλγης ανά λίτρο ή 2-6 mg χλωροφύλλης ανά λίτρο) απορροφά όλη την ακτινοβολία για αποτελεσματική φωτοσύνθεση σε βάθος μέσου λιγότερο από 5 cm.
- ❖ Για να θεωρηθεί αποδοτική η συγκομιδή της άλγης, είναι επιθυμητή η μέγιστη πυκνότητα κυττάρων.
- ❖ Η υψηλή ένταση φωτός μεγιστοποιεί την παραγωγή β-καροτένης.
- ❖ Από μηχανικής άποψης, δεν είναι πρακτική η λειτουργία δεξαμενών με ομοιόμορφη ροή νερού βάθους μικρότερου των 10 cm.

2.3.3. Περιβαλλοντικές συνθήκες

Για την επιτυχή καλλιέργεια των αλγών απαιτείται η σωστή επιλογή περιβαλλοντικών συνθηκών, οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με το είδος της άλγης. Αυτές περιλαμβάνουν την ηλιακή ακτινοβολία (ένταση, μήκος κύματος), τα θερμοκρασιακά εύρη, τη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα, τη σύνθεση των θρεπτικών συστατικών, την αλατότητα και τις συνθήκες ανάμιξης.

➤ Ηλιακή ακτινοβολία

Όντας η βασική πηγή ενέργειας για τη φωτοτροφική άλγη, η διαθεσιμότητα και η ένταση του φωτός αποτελεί μία από τις παραμέτρους που καθορίζουν την επιτυχία ή την αποτυχία της καλλιέργειας.

Για πολύ χαμηλή ένταση φωτός, η καθαρή ανάπτυξη της καλλιέργειας είναι μηδενική [82]. Καθώς αυξάνεται η ένταση, η φωτοσύνθεση γίνεται πιο έντονη μέχρις ότου ο ρυθμός ανάπτυξης της άλγης φτάσει στο μέγιστο (σημείο κορεσμού του φωτός) [83, 84]. Στην περίπτωση που ξεπεραστεί αυτό το σημείο, ο ρυθμός ανάπτυξης δεν αυξάνεται περαιτέρω και μπορεί να οδηγήσει σε φωτοξείδωση καταστρέφοντας τους υποδοχείς ακτινοβολίας της άλγης, καθώς και σε μείωση του ρυθμού της φωτοσύνθεσης και της παραγωγικότητας [21]. Το φαινόμενο αυτό καλείται φωτοαναστολή (photoinhibition).

Τα κύτταρα των αλγών στη φύση έχουν προσαρμοστεί στην ύπαρξη χαμηλού επιπέδου ηλιοφάνειας παρουσιάζοντας μεγάλη αποτελεσματικότητα στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, παρόλο που η φωτοσύνθεση δεν απαιτεί τόσο μεγάλη ποσότητα. Συνεπώς, όταν η συγκέντρωση των κυττάρων είναι μεγάλη, σχεδόν όλο το διαθέσιμο φως απορροφάται από το πρώτο λεπτό στρώμα των κυττάρων αφήνοντας τα υπόλοιπα στρώματα στο σκοτάδι, ένα φαινόμενο που ονομάζεται αμοιβαία σκίαση (mutual shading). Όμως, οι περισσότερες άλγες παρουσιάζουν φωτοκορεσμό σε περίπου 20% των εντάσεων του ηλιακού φωτός, γι' αυτό ενώ τα κύτταρα κάτω από την επιφάνεια της καλλιέργειας λαμβάνουν περιορισμένο φωτισμό, αντίθετα τα κύτταρα του πρώτου στρώματος παρουσιάζουν κορεσμό σε φως και αναστολή (inhibition) [83, 85, 86].

Για να μπορέσουν να ξεπεραστούν τα ζητήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, θα πρέπει να μικρύνει η διαδρομή του φωτός προς το σύστημα καλλιέργειας, με σκοπό να διευκολυνθεί η διείσδυσή του στα κατώτερα στρώματα. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να

αυξηθεί η πυκνότητα των κυττάρων έως ότου να ελαχιστοποιείται η έκθεση κάθε κυττάρου (ή της πλειοψηφίας) στο φως εξαιτίας της αμοιβαίας σκίασης. Αυτό μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη χρήση κατάλληλης ανάδευσης, η οποία εξασφαλίζει ότι το κάθε κύτταρο δε θα βρίσκεται συνέχεια στην ίδια θέση, δηλαδή είτε στη σκοτεινή είτε στη φωτεινή ζώνη της καλλιέργειας [21].

➤ *Θερμοκρασία*

Σε γενικές γραμμές, οι άλγες αναπτύσσονται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι να φτάσουν στο βέλτιστο επίπεδο, μετά από το οποίο αρχίζει η επιδείνωσή τους. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις υπαίθριες καλλιέργειες, όπου η δυνατότητα ελέγχου των θερμοκρασιών συχνά περιορίζεται (ειδικά σε ανοιχτά συστήματα) και καθορίζεται από την ατμοσφαιρική θερμοκρασία, την ηλιακή ακτινοβολία και την υγρασία [21]. Οι διακυμάνσεις στη θερμοκρασία του περιβάλλοντα αέρα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα ημερήσιες θερμοκρασιακές διαφορές έως και 20°C στις καλλιέργειες [87, 88], γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την παραγωγικότητα ως εξής:

- i. Επειδή οι μεγάλες μάζες νερού έχουν και μεγάλο χρόνο αντίδρασης στην ατμοσφαιρική θερμοκρασία, ακόμα και αν αυτή είναι η ιδανική, η θερμοκρασία της καλλιέργειας αλγών μπορεί να είναι 10-15°C κάτω από τη βέλτιστη [87]. Για το λόγο αυτό, οι ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας επιτυγχάνονται μόνο για κάποιο χρονικό διάστημα της μέρας [88, 89].
- ii. Ενώ οι ιδανικές θερμοκρασίες στην καλλιέργεια μπορεί να μην παρατηρηθούν παρά μόνο μετά το πέρας της μισής μέρας, η ένταση του ηλιακού φωτός αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς τις πρωινές ώρες [90, 91]. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί μία έλλειψη συγχρονισμού μεταξύ των προαναφερθέντων περιβαλλοντικών παραγόντων επηρεάζοντας τη φωτοσύνθεση και δημιουργώντας μια κατάσταση, υπό την οποία η φωτοαναστολή μπορεί να λάβει χώρα κατά τη διάρκεια χαμηλών επιπέδων έντασης φωτός και μη ιδανικών θερμοκρασιών [91, 92].

Ενώ οι θερμοκρασίες που είναι χαμηλότερες από εκείνες των ιδανικών συνθηκών δε θα σκοτώσουν τις άλγες (εκτός από θερμοκρασίες υπό το μηδέν), αυτές που είναι πάνω από το ιδανικό εύρος θα το κάνουν. Επιπροσθέτως, υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια σκοτεινών περιόδων έχουν σαν αποτέλεσμα αυξημένες απώλειες σε βιομάζα [93]. Συνεπώς,

είναι σημαντικό για τις καλλιέργειες να φτάσουν την ιδανική θερμοκρασία γρήγορα το πρωί και απότομα να πέσουν σε χαμηλές θερμοκρασίες το βράδυ, έτσι ώστε να διατηρήσουν υψηλή παραγωγικότητα κατά τη διάρκεια της ημέρας και να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια βιομάζας τη νύχτα [21].

➤ *Ανάμιξη*

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε υψηλές συγκεντρώσεις αλγών όλο το διαθέσιμο φως απορροφάται από το ανώτερο λεπτό στρώμα κυττάρων. Έτσι, λοιπόν, η ανάμιξη θα πρέπει να είναι επαρκής για να ανασταλεί η λειτουργία των κυττάρων, καθώς και για να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη έκθεση στον ήλιο [21].

➤ *Προσθήκη CO₂*

Αφού το 45-50% της βιομάζας από άλγες αποτελείται από άνθρακα [94, 95], το χαμηλό ποσοστό CO₂ που περιέχει ο αέρας (0,033%) δεν επαρκεί για τη σωστή ανάπτυξη των αλγών και γι' αυτό το λόγο λαμβάνει χώρα συμπληρωματική τροφοδοσία άνθρακα. Το τροφοδοτούμενο διοξείδιο του άνθρακα εισάγεται στις καλλιέργειες μέσω των ανοιχτών δεξαμενών. Αρκετές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες του ακριβού CO₂ σε συστήματα ανοιχτής καλλιέργειας, μεταξύ των οποίων η χρήση αεραγωγών με φυσαλίδες, η παγίδευσή του κάτω από πλωτούς εναλλάκτες αερίου και η διατήρηση υψηλής αλκαλικότητας στο νερό της καλλιέργειας.

Η προσθήκη CO₂ μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των μεταβαλλόμενων επιπέδων pH, κάτι που μπορεί να παρατηρηθεί όταν οι άλγες καταναλώνουν νιτρικά. Υπερβολικά υψηλές ή χαμηλές τιμές pH διαταράσσουν αρκετές κυτταρικές διεργασίες και μειώνουν την παραγωγικότητα των αλγών [21].

➤ *Θρεπτικά συστατικά*

Τα θρεπτικά συστατικά που προστίθενται στις καλλιέργειες των αλγών θα πρέπει να περιέχουν τα ανόργανα στοιχεία που βοηθούν στην επανόρθωση των κυττάρων και περιλαμβάνουν μακροθρεπτικά, βιταμίνες και ίχνη στοιχείων. Παρόλο που δεν υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία όσον αφορά τα βέλτιστα επίπεδα θρεπτικών για τη μαζική καλλιέργεια των αλγών, τα μακροθρεπτικά που απαιτούνται σε γενικές γραμμές είναι

άζωτο, φώσφορος και πυρίτιο* [100]. Στην πράξη, ωστόσο, προς αποφυγή έλλειψης θρεπτικών, αυτά συνήθως προστίθενται σε περίσσεια [101] με διαφορετικές αναλογίες κάθε φορά για την καλλιέργεια της ίδιας άλγης [102,103].

Η παραγωγικότητα των αλγών σε εξωτερικές καλλιέργειες περιορίζεται λόγω του μηχανισμού της φωτοσύνθεσης, της διαθεσιμότητας ηλιοφάνειας, του εφοδιασμού θρεπτικών συστατικών και της θερμοκρασίας. Θεωρητικοί υπολογισμοί για μέγιστη παραγωγικότητα υπό φυσιολογικές εξωτερικές συνθήκες ορίζουν ένα ανώτερο όριο στην απόδοση της μετατροπής ηλιακής ακτινοβολίας περίπου στο 3%, το οποίο αντιστοιχεί σε 25 g biomass/m²·day⁻¹ [75]. Ωστόσο, η *Dunaliella* αποτελεί μία ασυνήθιστη υπόθεση όσον αφορά στη βελτιστοποίηση της παραγωγικότητάς της, αφού η παραγωγή γλυκερίνης ή β-καροτένης δε συνδέεται άμεσα με την αύξηση παραγωγής βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή β-καροτένης αυξάνεται με την ένταση του φωτός και με έναν πιο αργό ρυθμό ανάπτυξης. Σε ευρείας κλίμακας καλλιέργειες, τέτοιες συνθήκες επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας συγκέντρωση αλατιού που φτάνει στον κορεσμό (έτσι ώστε να περιοριστεί ο ρυθμός ανάπτυξης) σε τοποθεσίες που παρέχουν υψηλή ηλιακή ακτινοβολία όλο το χρόνο και παρουσιάζουν σχετικά μεσαίες θερμοκρασίες [10].

Για την αύξηση της παραγωγής γλυκερίνης απαιτούνται διαφορετικές συνθήκες. Παρόλο που η περιεχόμενη γλυκερίνη του κυττάρου αποτελεί μια απευθείας συνάρτηση της εξωτερικής αλατότητας [70], η παραγωγικότητα των αλγών μειώνεται όταν η αλατότητα ξεπεράσει το 10%. Συνεπώς, η συγκέντρωση του αλατιού θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί, έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή γλυκερίνης. Επιπροσθέτως, τα στελέχη της *Dunaliella* που είναι κατάλληλα για παραγωγή β-καροτένης δεν είναι απαραίτητο ότι θα είναι και τα κατάλληλα για παραγωγή γλυκερίνης [10].

2.3.4. Βασικά προϊόντα

Τρία σημαντικά προϊόντα της άλγης *Dunaliella* έχουν προταθεί για εμπορευματοποίηση: η β-καροτένη, η γλυκερίνη και οι πρωτεΐνες. Υπό επιλεγμένες συνθήκες ανάπτυξης, στην άλγη μπορεί να περιέχονται πάνω από 40% πρωτεΐνες, 50% γλυκερίνη ή 12% β-καροτένη.

* Το πυρίτιο απαιτείται μόνο στην περίπτωση των διατόμων (μικροσκοπικά άλγη με σκελετό πυριτίας) και των μαστιγοφόρων βακτηρίων σιλικόνης.

2.3.4.1. β-καροτένη

Η β-καροτένη ανήκει σε μια οικογένεια φυσικών χημικών, τα καροτενοειδή. Τα καροτενοειδή συναντώνται ευρέως σε φυτά μαζί με μία άλλη ομάδα χημικών, τα βιοφλαβονοειδή, και δίνουν χρώμα σε φρούτα, λαχανικά και άλλα φυτά. Θεωρείται ένα πολύ σημαντικό καροτενοειδές και από θρεπτικής άποψης, αφού το σώμα τη μετατρέπει σε βιταμίνη Α. Ενώ τα συμπληρώματα βιταμίνης Α αυτά καθαυτά μπορούν να είναι τοξικά όταν λαμβάνονται σε υπερβολική ποσότητα, υπάρχει η πεποίθηση (αν και δεν έχει αποδειχθεί) ότι το σώμα θα φτιάξει τόση βιταμίνη Α από την β-καροτένη όση ακριβώς χρειάζεται. Με την προϋπόθεση ότι αυτό ισχύει, τότε αυτός ο μηχανισμός ασφαλείας καθιστά την β-καροτένη τον καλύτερο τρόπο για να λαμβάνει ο οργανισμός τη βιταμίνη Α που απαιτείται.



Σχήμα 2.7: Η β-καροτένη

Ένας άλλος λόγος που η β-καροτένη συνιστάται είναι η αντιοξειδωτικότητά της, χαρακτηριστικό που έχουν η βιταμίνη Ε και η βιταμίνη C. Σε μελέτες παρατηρήθηκε ότι η υψηλή πρόσληψη καροτενοειδών από τροφές συνδέεται με μείωση του κινδύνου εμφάνισης κάποιων ασθενειών, όπως είναι οι καρδιακές ασθένειες και ο καρκίνος. Δεν υπάρχουν εμπεριστατωμένες θεραπευτικές χρήσεις της β-καροτένης, εκτός από την τροφοδοσία θρεπτικών δόσεων βιταμίνης Α. Πολυάριθμες παρατηρητικές μελέτες ανακάλυψαν ότι η υψηλή πρόσληψη τροφών πλούσια σε καροτενοειδή συσχετίζεται με μικρότερη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου των πνευμόνων, άλλων μορφών καρκίνου και

καρδιακών ασθενειών [35-41]. Ωστόσο, τα συμπληρώματα β-καροτένης δεν έχουν βρεθεί να διευκολύνουν την πρόληψη τέτοιων παθήσεων [42-47].

Ομοίως, παρατηρήθηκαν στοιχεία που συνδέουν την υψηλή διαιτητική πρόσληψη καροτενοειδών με μικρότερη συχνότητα εμφάνισης και/ή πιο αργή εξέλιξη καταρράκτη, εκφυλισμού της ωχράς κηλίδας και οστεοαρθρίτιδας [49-53]. Κάποιες προκαταρκτικές ενδείξεις δημιούργησαν ελπίδες ότι τα συμπληρώματα β-καροτένης μπορεί να αυξήσουν ή να διατηρήσουν τη δράση του ανοσοποιητικού συστήματος ή να ελαττώσουν τα συμπτώματα του ιού HIV σε ανθρώπους που έχουν προσληφθεί από αυτόν [55-57]. Ωστόσο, άλλες μελέτες δε βρήκαν κανένα όφελος [58, 59] και μάλιστα κάποια στοιχεία υπονοούν ότι μεγάλη ποσότητα β-καροτένης μπορεί να είναι επιβλαβής [60, 57].

Τα συμπληρώματα β-καροτένης μπορεί να είναι χρήσιμα για την προστασία του δέρματος από εγκαύματα λόγω ηλιακής ακτινοβολίας, ειδικά σε ανθρώπους με υψηλή ευαισθησία στον ήλιο, όμως τα στοιχεία που υποστηρίζουν αυτή την ιδιότητα είναι κατά κάποιο τρόπο αντιφατικά. Μία τυφλή δοκιμή αποφάνθηκε ότι η καθημερινή χρήση αντηλιακής κρέμας ήταν περισσότερο αποτελεσματική στο να αποτρέπει οποιαδήποτε ζημιά στο δέρμα από τον ήλιο, σε σχέση με τη στοματική πρόσληψη β-καροτένης σε συνδυασμό με αντηλιακή κρέμα μόνο όταν χρειάζεται [61].

Μία προκαταρκτική μελέτη παρουσίασε ενδείξεις ότι η β-καροτένη μπορεί να είναι ευεργετική σε περιπτώσεις κυστικής ίνωσης, βοηθώντας να αποφευχθεί λοίμωξη των πνευμόνων [62]. Άλλη προκαταρκτική μελέτη υπαινίσσεται ότι η β-καροτένη μπορεί να βοηθάει στο να αποτραπεί το άσθμα που προκαλείται από φυσική άσκηση [63]. Επίσης, κάποια ασθενή στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από μία μεγάλη τυφλή, ελεγχόμενη με ψευτοφάρμακα (placebo) μελέτη υπονοεί ότι η χρόνια χρήση β-καροτένης μπορεί να ενισχύσει τη νοητική λειτουργία [64].

Η β-καροτένη έχει προταθεί ως θεραπεία για αλκοολισμό, άσθμα, κατάθλιψη, επιληψία, πονοκεφάλους, καούρες, ανδρική και γυναικεία στειρότητα, νόσο του Πάρκινσον, ψωρίαση, ρευματοειδή αρθρίτιδα και σχιζοφρένεια, αλλά υπάρχουν ελάχιστες έως και καθόλου αποδείξεις για την αποτελεσματικότητά της. Αντίθετα, υπάρχουν κάποιες αποδείξεις για την αναποτελεσματικότητα της κατανάλωσης β-καροτένης στην τραχηλική δυσπλασία και στη διαλείπουσα απόφραξη [65].

Δύο σημαντικά προϊόντα προωθούνται αυτή τη στιγμή από εμπορικούς παραγωγούς της πλούσιας σε β-καροτένη *Dunaliella*. Η ξηρή άλγη, που περιέχει 3-5% β-καροτένη, παρασκευάζεται σε κάψουλες ή δισκία και πωλείται στις αγορές υγιεινών τροφών με την ετικέτα «φυσική β-καροτένη». Το προϊόν αυτό είναι αρκετά επικερδές στην Άπω Ανατολή και πωλείται, επίσης, σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες με προτεινόμενη ημερήσια πρόσληψη τα 15 mg β-καροτένης [10]. Το δεύτερο προϊόν είναι ένα εκχύλισμα β-καροτένης σε μορφή βρώσιμου λαδιού που περιέχει 1.5-30 % β-καροτένη από *Dunaliella*. Χρησιμοποιείται κυρίως ως χρωστική ουσία στη μαργαρίνη και σε άλλα τρόφιμα, αντικαθιστώντας τη συνθετική β-καροτένη σε κατά τα άλλα «φυσικά» προϊόντα [10].

2.3.4.2. Γλυκερίνη

Η γλυκερίνη είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς. Το κλειδί στην τεχνική προσαρμοστικότητα της γλυκερίνης είναι ο μοναδικός συνδυασμός των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της, η εκμεταλλεύσιμη συμβατότητά της με άλλες ουσίες, καθώς και το γεγονός ότι είναι εύκολη στο χειρισμό της. Επιπροσθέτως, η γλυκερίνη είναι στην πραγματικότητα μη τοξική για τον άνθρωπο και για το περιβάλλον. Είναι διαλυτή στο νερό, διαυγής, σχεδόν άχρωμη, άοσμη, ιξώδης και είναι ένα υγροσκοπικό* υγρό με υψηλό σημείο βρασμού [13]. Όσον αφορά στις χημικές της ιδιότητες, η γλυκερίνη είναι ικανή να αντιδρά σαν αλκοόλη, αλλά ταυτόχρονα παραμένει σταθερή σε διάφορες συνθήκες. Λόγω των παραπάνω ποικίλων ιδιοτήτων της, οι χρήσεις της ξεπερνούν τις 1500.

Η προέλευση, η χημική δομή και η χρησιμότητα της γλυκερίνης είναι γνωστά εδώ και περίπου δύο αιώνες. Ανακαλύφτηκε τυχαία το 1779 από τον K. W. Scheele[†], ο οποίος την ονόμασε «γλυκιά αρχή του λίπους» (sweet principle of fat), αλλά οι εξαιρετικές προοπτικές της παρέμειναν ανεκμετάλλευτες μέχρι που ο M. E. Cevreul[‡] τις εξέτασε στις αρχές του 19^{ου}

* Χαρακτηρισμός κάθε ουσίας που απορροφά υγρασία από την ατμόσφαιρα ή από άλλα αέρια. Τυπικά παραδείγματα έντονα υγροσκοπικών ουσιών είναι διάφορα άνυδρα άλατα και οξείδια.

[†] Σουηδός χημικός, ο οποίος ανακάλυψε τη γλυκερίνη ενώ ζέσταινε ένα μίγμα από ελαιόλαδο και λιθάργυρο (litharge). Αργότερα παρατήρησε ότι άλλα μέταλλα και γλυκερίδια παράγουν την ίδια χημική αντίδραση, η οποία αποδίδει γλυκερίνη και σαπούνι και το 1783 δημοσίευσε μια περιγραφή της μεθόδου προετοιμασίας του στο *Διεξαγωγές της βασιλικής ακαδημίας της Σουηδίας* (*Transactions of the Royal Academy of Sweden*). Η μέθοδός του χρησιμοποιήθηκε για την εμπορική παραγωγή γλυκερίνης για κάποια χρόνια.

[‡] Γάλλος καινοτόμος που ερευνούσε λίπη και έλαια.

αιώνα. Ο Cevreul της έδωσε το τωρινό όνομα «γλυκερίνη» το 1811 από την ελληνική λέξη, γλυκός (**glykys**). Το 1823 εξασφάλισε την πρώτη πατέντα βρίσκοντας έναν καινούριο τρόπο να παράγει λιπαρά οξέα από λίπη επεξεργασμένα με κάποιο αλκαλιούχο (alkali). Η πατέντα αυτή περιείχε τη διαδικασία ανάκτησης γλυκερίνης που εκλυόταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Δεκατρία χρόνια αργότερα, ο Pelouze* ανακοίνωσε ως εμπειρικό τύπο τον $C_3H_8O_3$. Ο αποδεκτός χημικός τύπος, $C_3H_5(OH)_3$, εδραιώθηκε από τους Berthelot και Lucea περίπου 50 χρόνια αργότερα, το 1883 [13].

Η γλυκερίνη δεν είχε οικονομική και βιομηχανική αξία έως το 1866, όταν ο Alfred Nobel ανακάλυψε το δυναμίτη μετά από πειράματα 20 χρόνων. Η εφεύρεση του Nobel σταθεροποίησε την τρινιτρογλυκερίνη (trinitroglycerin), μία εξαιρετικά ασταθή ένωση, μέσω απορρόφησης από σελίτη[†] (celite or kieselguhr), κάτι που επέτρεψε ασφαλή χειρισμό χειρισμό και μεταφορά.

Με την εφεύρεση του δυναμίτη και της εκρηκτικής ζελατίνης (blasting gelatin), επίσης από τον Nobel, η γλυκερίνη άνθησε οικονομικά και βρήκε εφαρμογή στον στρατιωτικό τομέα. Ο δυναμίτης εξελίχθηκε στην πρώτη παγκοσμίως τεχνική εφαρμογή της και ως αποτέλεσμα, η γλυκερίνη είχε τρομερή επιρροή στη βιομηχανική ανάπτυξη. Ο δυναμίτης έφερε στο φως αχανή υπόγεια αποθέματα ορυκτών και καυσίμων, μέσω των οποίων ακολούθησε μεγάλη χημική και τεχνολογική πρόοδος [13]. Τεράστια ποσά δυναμίτη καταναλώθηκαν, επίσης, στην κατασκευή σιδηροδρομικών γραμμών, καθώς και σε διάφορα άλλα κατασκευαστικά έργα.

Η γλυκερίνη παίζει, επίσης, έναν σημαντικό ρόλο στη φύση. Θεωρείται ένα από τα θαύματα της φύσης και είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με όλες τις διαδικασίες της ζωής, αφού αποτελεί συστατικό όλων των ζωντανών κυττάρων. Υπάρχει στα κρασιά, στις μπύρες, στο ψωμί και σε άλλα προϊόντα ζύμωσης κόκκων και ζάχαρης [13]. Επιπροσθέτως, συναντάται σε αφθονία στη φύση υπό τη μορφή τριγλυκεριδίων (χημικοί συνδυασμοί γλυκερίνης και λιπαρών οξέων) που αποτελούν τα πρωταρχικά συστατικά όλων σχεδόν των λαχανικών, ζωικών λιπών και λαδιών.

* Γάλλος ερευνητής.

[†] Γη διατόμων (ορυκτό φυσικής προέλευσης) που χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό χρωματογραφικών στηλών.

Βιομηχανικά, η γλυκερίνη είναι ένα προϊόν από λίπη και λάδια, τα οποία έχουν υποστεί σαπωνοποίηση (saponification), υδρόλυση (hydrolysis) ή μετεστεροποίηση (transesterification), ενώ το ίδιο ανακτάται σε ακατέργαστη κατάσταση και στη συνέχεια καθαρίζεται μέσω απόσταξης (distillation) ή ιονανταλλαγής ζεύγους (ion exchange) ή παράγεται από προπυλένιο. Η γλυκερίνη μπορεί, επίσης, να παραχθεί μέσω ζύμωσης (fermentation) ή υδρογονόλυσης (hydrogenolysis) υδατανθράκων, όμως αυτές οι εναλλακτικές δε βρίσκουν χρήση στη βιομηχανία. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλο βαθμό κατά τη διάρκεια του Α' και του Β' Παγκοσμίου Πολέμου [13].

Η βιομηχανική κατανάλωση της γλυκερίνης μόνο στις ΗΠΑ ξεπερνά τα 136 εκατομμύρια ετησίως και συναντάται σε πολλά προϊόντα, όπως είναι οι αφροί από ουρεθάνες, φάρμακα, τρόφιμα, καπνός (καπνίσματος), οδοντόπαστες και καλλυντικά. Εκατοντάδες είναι και τα προϊόντα που απαιτούν μικρότερη ποσότητα γλυκερίνης για την κατασκευή τους, στα οποία όμως παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο. Σε αυτά ανήκουν διάφορων ειδών προϊόντα όπως αντιπηκτικά διαλύματα, νισαντίρια* (soldering fluxes), τσιμέντα, υφάσματα και κεριά [13]. Η πολλαπλή χρησιμότητά της οφείλεται κυρίως στο μοναδικό συνδυασμό των χημικών και φυσικών της ιδιοτήτων.

Ουσιαστικά, η γλυκερίνη είναι μη τοξική για το πεπτικό σύστημα, καθώς και μη ερεθιστική για το δέρμα και για οποιαδήποτε ευαίσθητη μεμβράνη, εκτός των περιπτώσεων όπου υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις και κατά τις οποίες παρατηρείται αφυδάτωση. Επίσης, είναι άοσμη και έχει μια γλυκιά γεύση.

Ανάλογα με την αλατότητα του μέσου, πάνω από 50% του ξηρού βάρους της άλης μπορεί να είναι γλυκερίνη. Η γλυκερίνη είναι ένα πολύ σημαντικό χημικό του εμπορίου που προς το παρόν παράγεται κυρίως από πετροχημικές πηγές. Η τιμή αγοράς της είναι περίπου 5 \$ το κιλό και αυξομειώνεται ανάλογα με την τιμή του πετρελαίου [10]. Η πολλά υποσχόμενη χρήση της γλυκερίνης ως βιοκαύσιμο στο μέλλον είναι αποτέλεσμα του καινοτόμου κύκλου καύσης του McNeil [132], ο οποίος επιτρέπει σε συμβατικούς κινητήρες ανάφλεξης να καίνε γλυκερίνη με υψηλές αποδόσεις και με πολύ χαμηλές εκπομπές χωρίς χημικές μεταβολές ή πρόσθεση ενισχυτών καύσης [133]. Με την καύση της σε ντίζελ κινητήρες, η γλυκερίνη δεν παράγει σωματίδια καύσης και οξείδια του θείου

* Συνθετικά παρασκευασμένη χημική ουσία, που ανήκει στα αμμωνιακά άλατα και που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χρωμάτων, στην ηλεκτροτεχνία και για τον καθαρισμό της επιφάνειας των μετάλλων.

(SO_x), παράγει μειωμένα οξείδια του αζώτου (NO_x), εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές VOC και αλδεϋδών και καθόλου δηλητήρια καταλυτών [134].

2.3.4.3. Πρωτεΐνες

Το περιεχόμενο της *Dunaliella* που παραμένει στα κύτταρα μετά την απομάκρυνση της β-καροτένης και της γλυκερίνης αποτελείται από περίπου 40% πρωτεΐνες και η σύνθεση των αμινοξέων του είναι παρόμοια με αυτή των άλλων συνηθισμένων, όπως της σόγιας. Η τιμή του περιεχομένου της σόγιας είναι περίπου 0,3 \$ το κιλό, οπότε φαίνεται ότι αποτελεί ένα παραπροϊόν χαμηλής χρηματικής αξίας. Παρ' όλα αυτά, έχει δειχθεί ότι το περιεχόμενο των αλγών είναι ισοδύναμο ή ακόμα και ανώτερο σε αξία από αυτό της σόγιας, όταν δόθηκε ως τροφή σε πτηνά, ψάρια ή ποντίκια [79].

Κεφάλαιο 3

Σχεδιασμός βιοδιυλιστηρίου μικροαλγών

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύσσεται βήμα προς βήμα ο σχεδιασμός ενός βιοδιυλιστηρίου που επεξεργάζεται τη μικροάλγη *Dunaliella* ως βιομάζα και παράγει έναν αριθμό προϊόντων. Ο τελικός σχεδιασμός βασίζεται σε ένα αρχικό διάγραμμα ροής, στο οποίο όμως, λαμβάνεται ένα μόνο προϊόν. Με την κατάλληλη μεθοδολογία που παρουσιάζεται στη συνέχεια, αναπτύσσεται ένα τελικό και βελτιστοποιημένο διάγραμμα ροής του ζητούμενου βιοδιυλιστηρίου.

3.1. Εισαγωγή

Η έννοια του βιοδιυλιστηρίου, όπως τη γνωρίζουμε σήμερα, αναφέρεται στην παραγωγή πολλαπλών προϊόντων από βιομάζα. Έτσι, λοιπόν, ο σχεδιασμός του βιοδιυλιστηρίου που αναπτύσσεται σε αυτό το κεφάλαιο θα βασιστεί στην πρόσθεση προϊόντων σε μια διεργασία που παράγει γλυκερίνη (μοναδικό προϊόν) από τη μικροάλγη *Dunaliella*. Σαν επακόλουθο, θα λάβουν χώρα οι απαιτούμενες αλλαγές στο βασικό διάγραμμα ροής, με στόχο την ενσωμάτωση της παραγωγής των υπολοίπων προϊόντων.

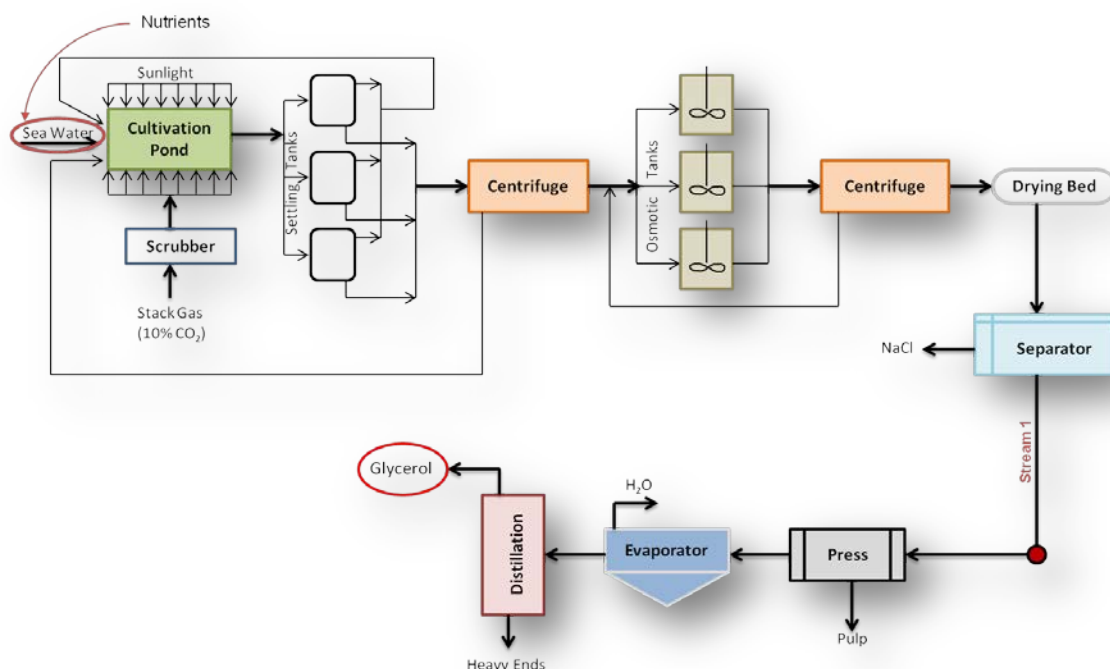
Ένα βασικό ερώτημα που τίθεται είναι, πώς θα γίνει η επιλογή των πρόσθετων προϊόντων. Όπως περιγράφηκε στην Ενότητα Α, από τη μικροάλγη *Dunaliella* μπορούν να παραχθούν πλήθος προϊόντων. Το βασικότερο και πιο συμφέρον από αυτά είναι η β-καροτένη, καθώς είναι αυτή που ξεχωρίζει τη *Dunaliella* από τις υπόλοιπες μικροάλγες (κόκκινο χρώμα) και κυρίως, είναι ένα προϊόν υψηλής αξίας, γεγονός που χαρακτηρίζεται ως πλεονέκτημα όσον αφορά τη βιωσιμότητα του βιοδιυλιστηρίου.

Επομένως, η διαδικασία του σχεδιασμού ακολουθεί κάποια βασικά βήματα:

- Επιλογή προϊόντος
- Σχεδιασμός του βασικού διαγράμματος ροής
- Επιλογή πρόσθετων προϊόντων και ενσωμάτωση των διεργασιών παραγωγής τους στο βασικό διάγραμμα λαμβάνοντας υπόψη τη βιωσιμότητα σε κάθε βήμα
- Βελτιστοποίηση έως ότου επιτευχθεί το επιθυμητό διάγραμμα

3.2. Βασικός σχεδιασμός

Το βασικό διάγραμμα ροής με μοναδικό προϊόν τη γλυκερίνη παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.1**.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής για παραγωγή γλυκερίνης [1]

Το παραπάνω σχήμα περιγράφει την παραγωγή γλυκερίνης από την αλοφυτική άλγη *Dunaliella*. Η καλλιέργειά της λαμβάνει χώρα στη δεξαμενή καλλιέργειας, όπου προστίθενται διοξείδιο του άνθρακα, θρεπτικά συστατικά και θαλασσινό νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα καταναλώνεται από τις μικροάλγες με στόχο την ανάπτυξή τους. Επιπροσθέτως, αναδευτήρες (raddle wheels) τοποθετούνται στην ανοιχτή δεξαμενή, έτσι ώστε όλα τα στρώματα να απορροφούν τις ίδιες ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας. Στο επόμενο στάδιο, οι άλγες υποβάλλονται σε ωσμωπληξία μέσω αύξησης της συγκέντρωσης αλατιού στο μέσο που τις περιβάλλει. Ως αντίδραση, η *Dunaliella* συσσωρεύει γλυκερίνη για να μπορέσει να διατηρήσει την κατάλληλη οσμωτική πίεση στο εσωτερικό των κυττάρων της. Στη συνέχεια, η γλυκερίνη διαχωρίζεται από τα κύτταρα και ανακτάται ως το κύριο προϊόν.

Στα επόμενα διαγράμματα ροής πραγματοποιήθηκαν αρκετές σχεδιαστικές μετατροπές με στόχο τη βελτιστοποίηση της διεργασίας παραγωγής γλυκερίνης, β-καροτίνης και πρωτεϊνών.

3.3. Εναλλακτικός σχεδιασμός

Ακολουθώντας τα διαδικαστικά βήματα που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου, επιλέχθηκε η β-καροτένη ως πρόσθετο προϊόν. Έτσι, λοιπόν, ενσωματώθηκαν οι αντίστοιχες διεργασίες στο βασικό διάγραμμα ροής και ακολούθησε η βελτιστοποίησή του με στόχο, πάντα, την ύπαρξη βιωσιμότητας. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα στάδια παραγωγής της γλυκερίνης και της β-καροτένης και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα ροής.

Τα στάδια παραγωγής γλυκερίνης και β-καροτένης από την άλγη *Dunaliella* είναι τα εξής:

- *Καλλιέργεια της Dunaliella*

Η καλλιέργεια των αλγών πραγματοποιείται σε στενόμακρες δεξαμενές ανοιχτές στην ατμόσφαιρα (cultivation ponds) με ενσωματωμένους αναδευτήρες για τη διευκόλυνση της ανάπτυξής τους. Οι δεξαμενές έχουν βάθος 15cm και στο εσωτερικό τους επικρατούν ουδέτερες συνθήκες (pH = 7,2 και T = 33°C).

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η *Dunaliella* αναπτύσσεται σε μέσα υψηλής αλατότητας. Η καλύτερη πηγή υψηλής συγκέντρωσης αλατιού από οικονομικής πλευράς είναι το θαλασσινό νερό, καθώς μπορεί να τροφοδοτηθεί απευθείας από τη θάλασσα στις δεξαμενές καλλιέργειας. Προϋπόθεση, βεβαίως, είναι η κοντινή απόσταση μεταξύ του βιοδυλιστηρίου και της θαλάσσιας περιοχής. Για τη σωστή και γρήγορη ανάπτυξη της *Dunaliella*, στο μέσο καλλιέργειας επιλέγεται συγκέντρωση NaCl ίση με 2M. Επομένως, το θαλασσινό νερό μόνο δε φτάνει καθώς η συγκέντρωσή του σε NaCl είναι 0,5M. Μαζί, λοιπόν, με τα θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την καλλιέργεια (MgSO_4 , KH_2PO_4 , FeCl_3), λαμβάνει χώρα επιπλέον προσθήκη αλατιού για να φτάσει το μέσο στο επιθυμητό επίπεδο αλατότητας. Επίσης, οι δεξαμενές τροφοδοτούνται με διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο μπορεί να προέρχεται από τα αέρια απόβλητα βιομηχανικής μονάδας κοντά στο σημείο καλλιέργειας. Όμως, τα αέρια απόβλητα δεν περιέχουν μόνο CO_2 , αλλά και άλλες ενώσεις καταστροφικές για τις άλγες. Για το λόγο αυτό, το αέριο μίγμα καθαρίζεται προτού εισαχθεί στη δεξαμενή καλλιέργειας.

- *Συλλογή των αλγών (harvesting)*

Πριν από το στάδιο της συλλογής λαμβάνει χώρα η οσμωρύθμιση της *Dunaliella* με τη χρήση δεξαμενών βάθους 8-10 cm. Πιο συγκεκριμένα, η αλατότητα του μέσου αυξάνεται

απότομα με την προσθήκη αλατιού και φτάνει σε συγκέντρωση 4M. Τα κύτταρα της *Dunaliella* αντιδρούν σε αυτή την αλλαγή εκλύοντας γλυκερίνη. Με τον τρόπο αυτό, διατηρείται η κατάλληλη οσμωτική πίεση στο εσωτερικό των κυττάρων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χρόνος παραμονής των αλγών στις δεξαμενές ωσμοπληξίας διαφέρει για την παραγωγή γλυκερίνης και για την παραγωγή β-καροτένης. Η αντίδραση για τη συσσώρευση γλυκερίνης είναι άμεση (2 ημέρες), ενώ για τη β-καροτένη αργή (5 ημέρες). Στη συνέχεια, τα κύτταρα της *Dunaliella* συλλέγονται με τη χρήση φυγόκεντρου αντλίας.

- *Εξαγωγή ελαίων (oil extraction)*

Στη συνέχεια, τα έλαια στο εσωτερικό των κυττάρων (γλυκερίνη, β-καροτένη, πρωτεΐνες, λιπίδια, υδατάνθρακες κλπ) θα πρέπει να εξαχθούν, κάτι που επιτυγχάνεται με τη χρήση αιθανόλης ως διαλύτη. Πρόκειται, ουσιαστικά για μια διεργασία διάχυσης της αιθανόλης στα κύτταρα που περιέχουν έλαια, με αποτέλεσμα τη διάλυση αυτών στο διαλύτη.

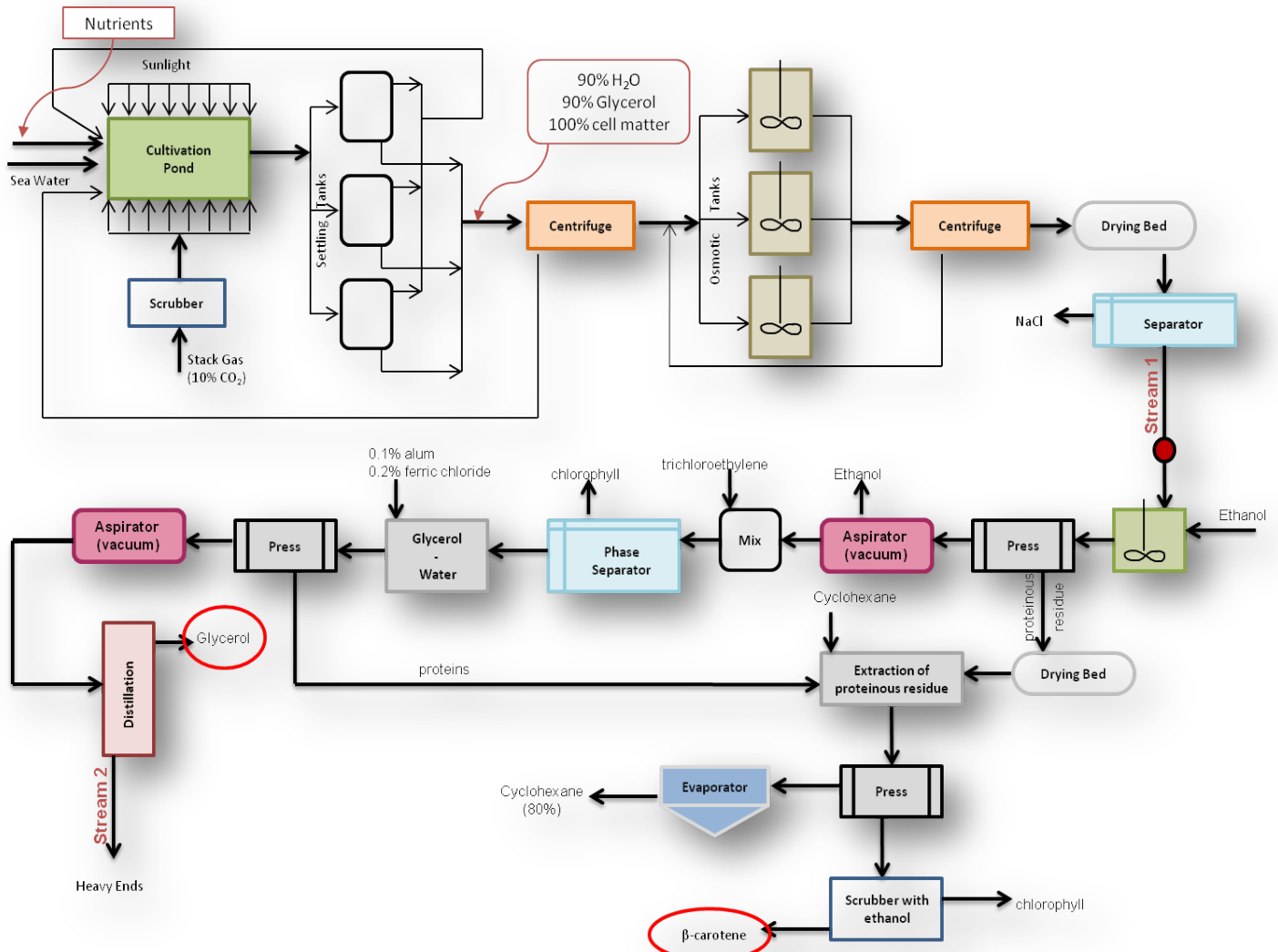
- *Ανάκτηση γλυκερίνης και β-καροτένης*

Μετά την εξαγωγή των ελαίων από τα κύτταρα της *Dunaliella*, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των κυρίων προϊόντων, της γλυκερίνης και της β-καροτένης. Η β-καροτένη διαχωρίζεται από το υπόλοιπο μίγμα με τη χρήση εξανίου στο ρόλο του διαλύτη. Το υπόλοιπο μίγμα υπόκειται σε μια σειρά αποστάξεων και αφού διαχωριστεί η γλυκερίνη, το εναπομένον πρωτεϊνούχο μίγμα βρίσκει εφαρμογή ως τροφή για τα ψάρια.

Η πρώτη απόπειρα να συμπεριληφθεί η παραγωγή β-καροτένης στο διάγραμμα ροής του **Σχήματος 3.1**, περιλαμβάνει τη χρήση αιθανόλης, τριχλωροαιθανίου (trichloroethane), κυκλοεξανίου και χλωριδίου του αλουινίτη (alum/ferric chloride) σε ρόλο διαλυτών. Οι διεργασίες μετά το **Stream 1 (Σχήμα 3.1)** αντικαθιστούνται από αυτές που φαίνονται στο διάγραμμα ροής του **Σχήματος 3.2**.

Αρχικά, εισέρχεται η αιθανόλη και διαχωρίζει τη γλυκερίνη, τη β-καροτένη και τα υπόλοιπα συστατικά από το συνολικό μίγμα. Στη συνέχεια, το μίγμα περνάει από μία πρέσα και χωρίζεται σε δύο ρεύματα. Το πρώτο ρεύμα αποτελείται από τις πρωτεΐνες και τη β-καροτένη και με τη χρήση κυκλοεξανίου ως διαλύτη λαμβάνεται η β-καροτένη ως προϊόν. Το δεύτερο ρεύμα, το οποίο περιέχει τη γλυκερίνη, περνάει ουσιαστικά από διάφορες διεργασίες καθαρισμού του, έτσι ώστε στο τέλος να ληφθεί η καθαρή γλυκερίνη. Παρόλο που το κόστος αυξάνεται σε σχέση

με το προηγούμενο διάγραμμα ροής, η παραγωγή β-καροτίνης αυξάνει κατά πολύ το κέρδος της συνολικής διεργασίας.

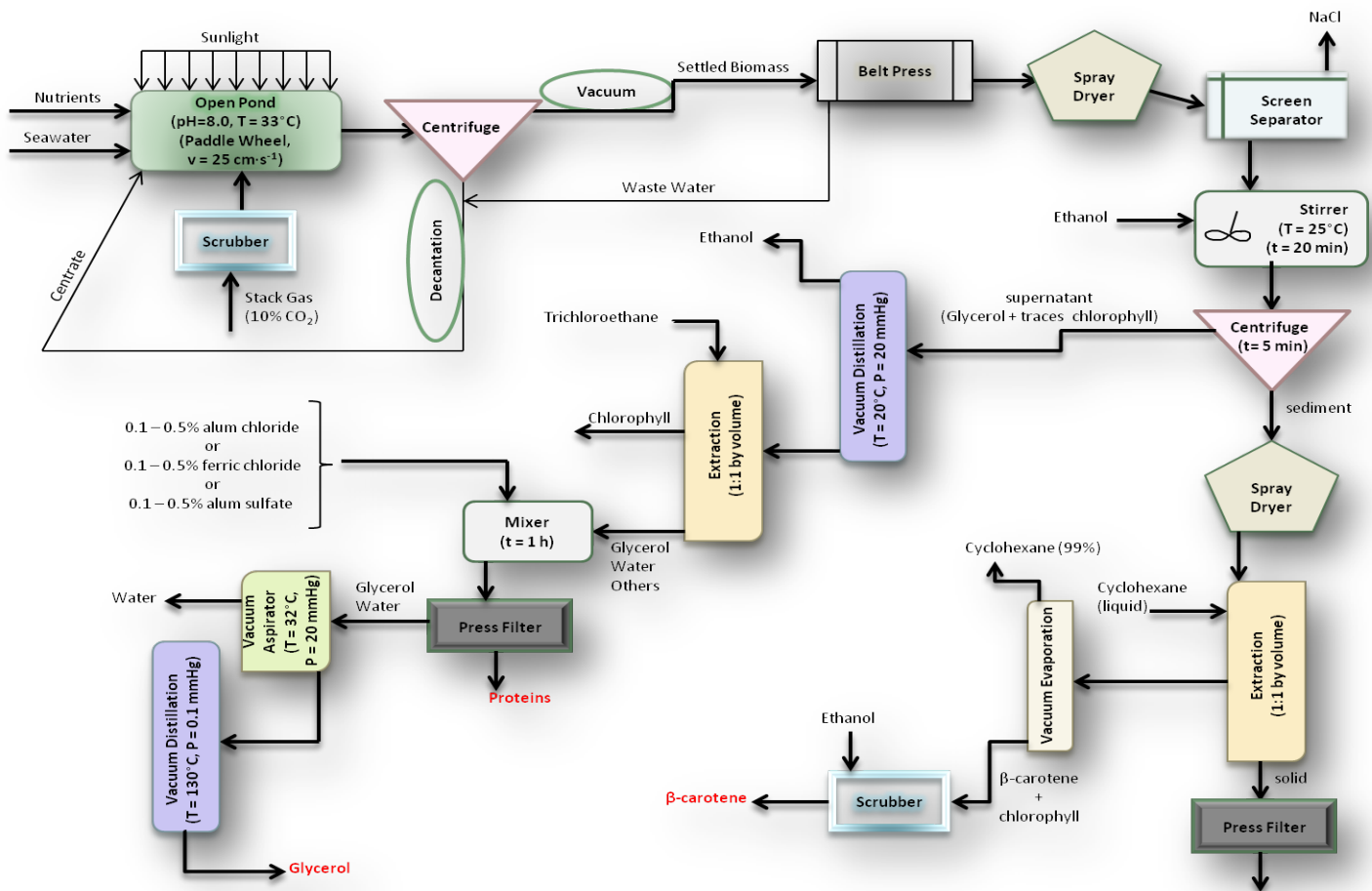


Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ροής για παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτίνης

Όπως είναι αναμενόμενο, το παραπάνω διάγραμμα ροής έχει αρκετά μειονεκτήματα:

- Οι συνθήκες που επικρατούν στις δεξαμενές ωσμωπληξίας δεν ευνοούν την οσμωρύθμιση της *Dunaliella*, καθώς η γλυκερίνη δυσκολεύεται να παραχθεί στο σκοτάδι [25].
- Οι δεξαμενές καθίζησης (settling tanks) μπορούν να θεωρηθούν περιττές, αφού η άλγη μπορεί να ανακτηθεί απευθείας με τη χρήση φυγοκέντρου (centrifuge).

Με βάση, λοιπόν, τα παραπάνω καταστρώνεται το βελτιωμένο διάγραμμα ροής για τη συμπαραγωγή γλυκερίνης και β-καροτίνης και παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.3**.

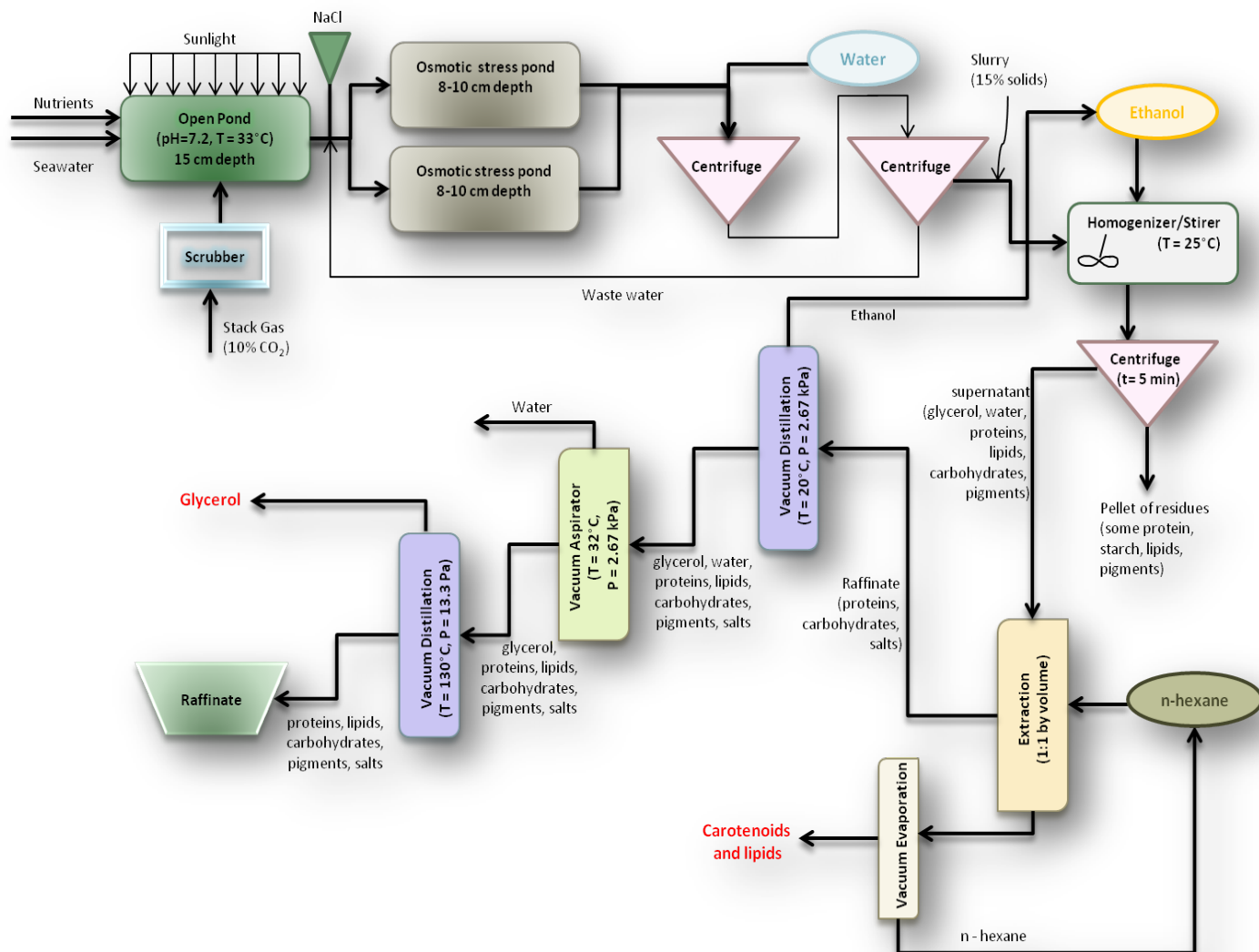


Σχήμα 3.3: Βελτιωμένο διάγραμμα ροής για παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης

Μελετώντας το διάγραμμα ροής του παραπάνω σχήματος, παρατηρείται ότι υπάρχουν περιθώρια βελτιστοποιήσεων:

- Η πρέσα με ιμάντα (belt press) μπορεί να καταστρέψει τα κύτταρα της άλγης *Dunaliella* και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μία φυγόκεντρος.
- Ο ξηραντήρας ψεκασμού (spray dryer) θεωρείται ακατάλληλος για τη *Dunaliella*, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές απώλειες κυττάρων και χρωστικών ουσιών.
- Ο ρόλος του διαχωριστήρα με κόσκινο (screen separator) είναι να απομακρύνει το περίσσιο αλάτι, αλλά σε αυτή την περίπτωση το περισσότερο αλάτι έχει ήδη απομακρυνθεί, καθιστώντας περιττή αυτή τη διεργασία.
- Κάποιοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται (κυκλοεξάνιο, τριχλωροαιθάνιο και χλωρίδιο του αλουμίνι) είναι ακατάλληλοι, αφού οι πρωτεΐνες που παράγονται, βρίσκουν χρήση ως τροφή για ψάρια. Για το λόγο αυτό, το κυκλοεξάνιο αντικαθιστάται από κανονικό εξάνιο (n-hexane) και οι υπόλοιποι διαλύτες δεν χρησιμοποιούνται καθόλου.

Το τελικό διάγραμμα ροής της συμπαγωγής γλυκερίνης και β-καροτένης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Τελικό διάγραμμα ροής για παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης

Αρχικά, όπως περιγράφηκε παραπάνω, οι άλγες καλλιεργούνται στη δεξαμενή καλλιέργειας (0,5 Ha) με προσθήκη θρεπτικών συστατικών, διοξειδίου του άνθρακα και θαλασσινού νερού. Η παραγωγικότητά τους φτάνει περίπου τους 3,5 τόνους βιομάζας ανά έτος. Στη συνέχεια, οδηγούνται στις δεξαμενές ωσμοπληξίας (osmotic stress ponds), όπου εφαρμόζεται απότομη αύξηση της αλατότητας (από 2M στα 4M), με αποτέλεσμα τη συσσώρευση γλυκερίνης και η β-καροτένης στο εσωτερικό των κυττάρων. Οι άλγες συλλέγονται με τη βοήθεια δύο φυγοκέντρων με σκοπό την απομάκρυνση των κατεστραμμένων κυττάρων και του περιττού νερού. Οι άλγες μαζί με το νερό που παρέμεινε, μεταφέρονται σε κλειστή δεξαμενή, στην οποία προστίθεται αιθανόλη. Η

αιθανόλη λειτουργεί ως διαλύτης δημιουργώντας ρήγμα στον κυτταρικό τοίχο επιτρέποντας, έτσι, στη γλυκερίνη και στη β-καροτένη να εξαχθούν. Στο επόμενο βήμα, χρησιμοποιείται μία φυγόκεντρος για τον καθαρισμό του μίγματος από τα «κενά» πλέον κύτταρα. Πρώτα, λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός της β-καροτένης από το υπόλοιπο μίγμα με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη. Το εναπομένον μίγμα αιθανόλης/γλυκερίνης/νερού αποστάζεται απομακρύνοντας αρχικά την αιθανόλη, η οποία ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται ως διαλύτης. Το μίγμα γλυκερίνης/νερού οδηγείται σε δεύτερη απόσταξη, όπου απομακρύνεται το νερό και το υπόλειμμα επαναποστάζεται για τον καθαρισμό της γλυκερίνης από οποιεσδήποτε προσμίξεις. Το υπόλειμμα της τελικής απόσταξης αποτελεί το πρωτεϊνούχο μίγμα, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφή για τα ψάρια. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο διαχωρισμός του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης πραγματοποιείται υπό πολύ χαμηλή πίεση, συγκεκριμένα 2,67 kPa, με σκοπό την αποφυγή του αζεότροπου που εμφανίζεται μεταξύ της αιθανόλης και του νερού. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό του παρόντος διαχωρισμού θα σχολιαστεί περαιτέρω στο 5^ο Κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 4

Προτυποποίηση, ανάλυση, προσομοίωση

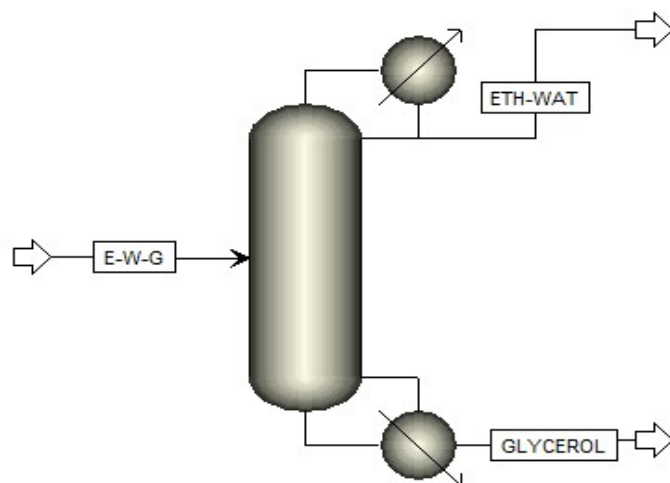
Οι αναλύσεις που πραγματοποιούνται σε αυτό το κεφάλαιο διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανόηση του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης, αλλά και στη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταβλητών της διεργασίας. Αρχικά, λαμβάνει χώρα παραμετρική ανάλυση μέσω προσομοίωσης του διαχωρισμού, με σκοπό την επιλογή των βέλτιστων χαρακτηριστικών του διαχωρισμού και στη συνέχεια, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των εισαγόμενων μεταβλητών και αυτών που υπολογίζονται μετά το πέρας της προσομοίωσης.

4.1. Εισαγωγή

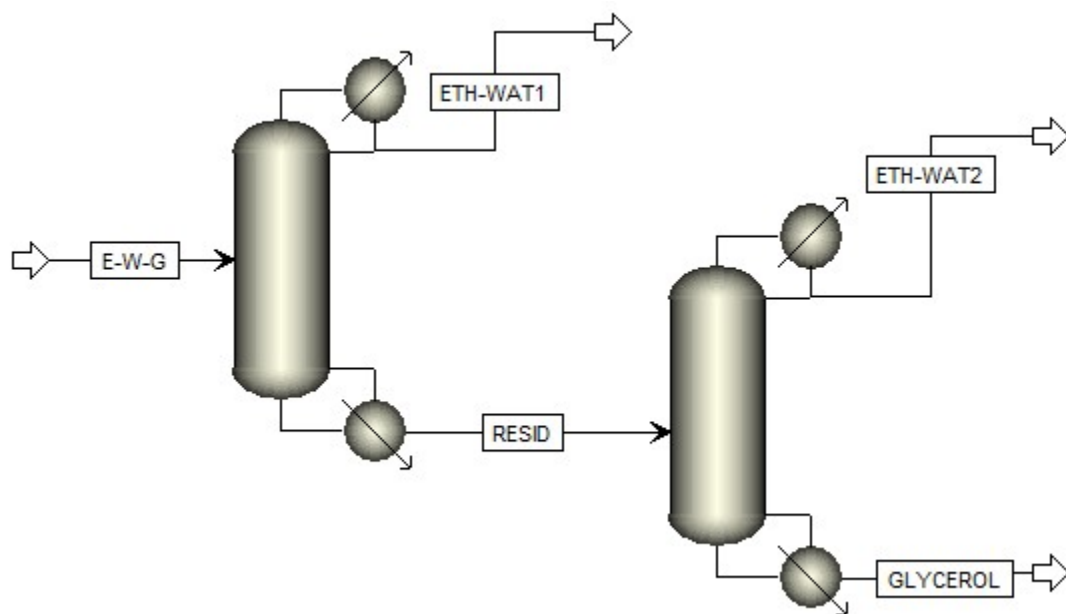
Μελετώντας το τελικό διάγραμμα ροής του **Σχήματος 3.4**, είναι εμφανές ότι το πιο σημαντικό κομμάτι της συνολικής διεργασίας είναι αυτό του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης. Αυτό οφείλεται όχι μόνο λόγω της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας και συνεπώς του υψηλού κόστους που χαρακτηρίζει αυτόν το διαχωρισμό, αλλά και εξαιτίας των πολλών παραμέτρων που θα πρέπει να μελετηθούν, έτσι ώστε να προκύψει το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Για το λόγο αυτό, θα μελετηθούν δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη, το μίγμα θα διαχωρίζεται με τη χρήση μίας αποστακτικής στήλης, ενώ στη δεύτερη περίπτωση θα γίνεται χρήση δύο αποστακτικών στηλών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο παρόν κεφάλαιο μας ενδιαφέρει όχι μόνο να ανακτηθεί η μέγιστη ποσότητα γλυκερίνης από το μίγμα, αλλά και να έχει τη μεγαλύτερη καθαρότητα που μπορεί να επιτευχθεί. Όσον αφορά το κομμάτι του ρεύματος της αιθανόλης που ανακυκλώνεται, αυτό θα μελετηθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

4.2. Διάγραμμα διεργασίας

Με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus v7.2 προσομοιώθηκε ο διαχωρισμός του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης και για τις δύο περιπτώσεις. Στα επόμενα δύο σχήματα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα.



Σχήμα 4.1: Προσομοίωση του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης με χρήση μίας αποστακτικής στήλης



Σχήμα 4.2: Προσομοίωση του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης με χρήση δύο αποστακτικών στηλών

Και στα δύο σχήματα, τα ρεύματα E-W-G και GLYCEROL αντιπροσωπεύουν το μίγμα αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης και την ποσότητα της γλυκερίνης που ανακτάται αντίστοιχα. Τα ρεύματα ETH-WAT, ETH-WAT1 και ETH-WAT2 αφορούν σε μίγματα αιθανόλης/νερού με διαφορετικές ποσότητες το καθένα. Στο **Σχήμα 4.2**, το ρεύμα RESID αποτελείται από το μίγμα αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης που προκύπτει από την πρώτη απόσταξη και οδηγείται στη δεύτερη στήλη για περαιτέρω διαχωρισμό. Στον **Πίνακα 4-A** παρουσιάζονται τα

χαρακτηριστικά του εισερχόμενου ρεύματος E-W-G, τα οποία είναι κοινά και για τις δύο περιπτώσεις.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και για τις δύο προσομοιώσεις στο Aspen χρησιμοποιήθηκε ως θερμοδυναμικό μοντέλο το NRTL και η πίεση των αποστακτικών στηλών διατηρείται σταθερή στα 2,67 kPa για την αποφυγή σχηματισμού αζεότροπου μεταξύ της αιθανόλης και του νερού. Επίσης, λόγω του ότι στα τελικά προϊόντα της συνολικής διεργασίας ανήκει η β-καροτένη, το κλάσμα αιθανόλης/νερού στο ρεύμα E-W-G θα πρέπει να είναι 95%, ενώ αν το μοναδικό προϊόν της διεργασίας είναι η γλυκερίνη, τότε απαιτείται χαμηλότερη τιμή και συγκεκριμένα 66% (μία περίπτωση που θα μελετηθεί στο 5^ο Κεφάλαιο).

Πίνακας 4-A: Χαρακτηριστικά του ρεύματος E-W-G

	Units	E-W-G
From		
To		DIST
Substream: MIXED		
Phase		Liquid
Component Mole Flow		
GLYCEROL	KMOL/HR	0,2629141
WATER	KMOL/HR	6,543279
ETHANOL	KMOL/HR	48,60251
Component Mass Flow		
GLYCEROL	KG/HR	24,213
WATER	KG/HR	117,8790
ETHANOL	KG/HR	2239,071
Mole Flow	KMOL/HR	55,40870
Mass Flow	KG/HR	2381,163
Volume Flow	L/MIN	48,92442
Temperature	K	298,15
Pressure	ATM	1,0
Vapor Fraction		0,0
Liquid Fraction		1,0
Solid Fraction		0,0
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-66950,22
Mass Enthalpy	CAL/GM	-1557,905
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-1,0305E+6
Molar Entropy	CAL/MOL-K	-77,10474
Mass Entropy	CAL/GM-K	-1,794196
Molar Density	MOL/CC	0,0188756
Mass Density	GM/CC	0,8111705
Average Molecular Weight		42,97453

4.3. Ανάλυση μοντέλου

Στο σημείο αυτό, θα γίνει παραμετρική ανάλυση της διεργασίας του διαχωρισμού, με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων, έτσι ώστε το ρεύμα GLYCEROL να περιέχει όλη την ποσότητα της γλυκερίνης με τη μεγαλύτερη δυνατή καθαρότητα. Αφού βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για κάθε περίπτωση, θα ακολουθήσει ανάλυση ευαισθησίας και των δύο περιπτώσεων.

4.3.1. Παραμετρική ανάλυση

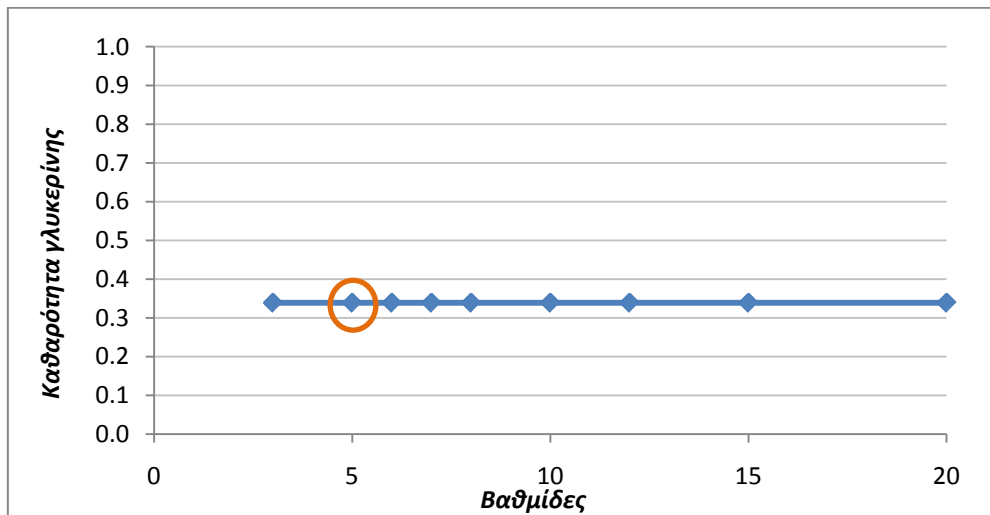
Για την εφαρμογή της παραμετρικής ανάλυσης και στις δύο περιπτώσεις επιλέχθηκαν τρία χαρακτηριστικά των αποστακτικών στηλών προς βελτιστοποίηση, οι βαθμίδες (stages), ο λόγος αναρροής (reflux ratio) και το κλάσμα της τροφοδοσίας που καταλήγει στο απόσταγμα (distillate to feed ratio, DFR). Ουσιαστικά, θεωρούμε κάποιες λογικές αρχικές τιμές για τις δύο από τις τρεις παραμέτρους και μεταβάλλουμε την τρίτη κρατώντας σταθερές τις άλλες δύο, ώσπου να βρεθεί η βέλτιστη λύση. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά κρατάμε σταθερά το λόγο αναρροής και το DFR και μεταβάλλουμε το πλήθος των βαθμίδων μέχρις ότου βρεθεί η βέλτιστη τιμή. Στη συνέχεια, κρατάμε σταθερά τις βαθμίδες και το DFR και μεταβάλλουμε το λόγο αναρροής. Αφού υπολογιστεί η βέλτιστη τιμή του, ακολουθούμε την αντίστοιχη διαδικασία για την εύρεση του DFR. Η οποιαδήποτε λύση χαρακτηρίζεται ως βέλτιστη όταν στο ρεύμα GLYCEROL υπάρχει η μέγιστη ποσότητα γλυκερίνης με τη μεγαλύτερη δυνατή καθαρότητα. Έτσι, λοιπόν, για κάθε μεταβολή που επιβάλλουμε, «τρέχουμε» την προσομοίωση για τον υπολογισμό των ποσοτήτων στα ρεύματα εξόδου της αντίστοιχης αποστακτικής στήλης. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι τα τρεξίματα, κατά τα οποία δεν υπήρχε η μέγιστη ποσότητα γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL απορρίφθηκαν. Οπότε, κάθε φορά που θα αναφερόμαστε στην καθαρότητα της γλυκερίνης, σε αυτό το κεφάλαιο, θα εννοείται ότι ανακτάται η μέγιστη ποσότητά της.

I. Διαχωρισμός (αιθανόλης/ νερού/γλυκερίνης) με μία αποστακτική στήλη

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αρχικά κρατάμε σταθερά το λόγο αναρροής και το DFR μεταβάλλοντας τις βαθμίδες τις αποστακτικής στήλης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4-B** και η γραφική τους αναπαράσταση στο **Σχήμα 4.3**.

Πίνακας 4-B: Καθαρότητα γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL συναρτήσει των βαθμίδων για λόγο αναρροής=2 και DFR=0,97

Βαθμίδες	Καθαρότητα γλυκερίνης
3	0,338951494
5	0,338956239
6	0,338951494
7	0,338956239
8	0,338937260
10	0,338951494
12	0,338956239
15	0,338951494
20	0,338953867



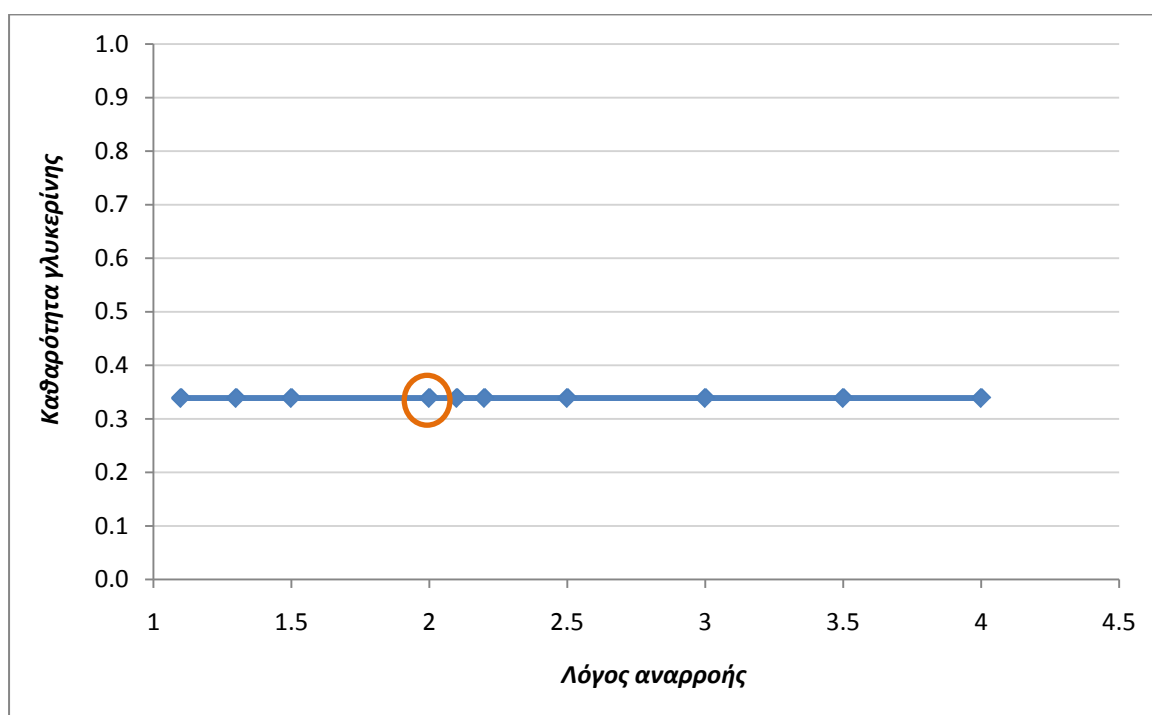
Σχήμα 4.3: Γραφική αναπαράσταση της επίδρασης του πλήθους των βαθμίδων στην καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL για διαχωρισμό με μία αποστακτική στήλη

Παρατηρούμε ότι η καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα εξόδου επηρεάζεται ελάχιστα από το πλήθος των βαθμίδων και πιο συγκεκριμένα, μετά το τέταρτο δεκαδικό ψηφίο (Πίνακας 4-B). Όσο πιο πολλές είναι οι βαθμίδες, τόσο αυξάνεται και το κόστος της αποστακτικής στήλης, ενώ αν είναι λίγες μπορεί ο διαχωρισμός να μην επιτευχθεί αποτελεσματικά. Επομένως, ως αποδεκτή λύση επιλέγεται αυτή των **5 βαθμίδων**.

Στη συνέχεια, μεταβάλλουμε το λόγο αναρροής κρατώντας σταθερά το πλήθος των βαθμίδων και το DFR.

Πίνακας 4-Γ: Καθαρότητα γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL συναρτήσει του λόγου αναρροής για βαθμίδες=5 και $DFR=0,97$

Λόγος αναρροής	Καθαρότητα γλυκερίνης
1,1	0,338946750
1,3	0,338946750
1,5	0,338951494
2	0,338956239
2,1	0,338951494
2,2	0,338951494
2,5	0,338951494
3	0,338951494
3,5	0,338951494
4	0,338949122



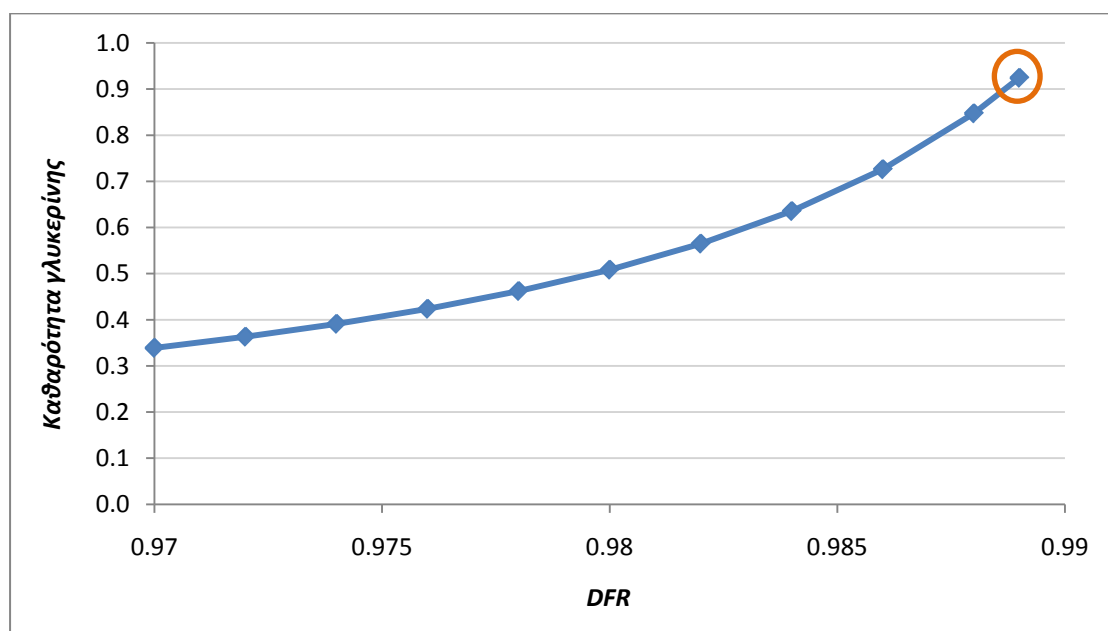
Σχήμα 4.4: Γραφική αναπαράσταση της επίδρασης του λόγου αναρροής στην καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL για διαχωρισμό με μία αποστακτική στήλη

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι ούτε ο λόγος αναρροής επιφέρει μεγάλες αλλαγές στην καθαρότητα της τελικής γλυκερίνης. Γνωρίζουμε, όμως, ότι με την αύξηση του λόγου αναρροής μειώνεται ο αριθμός των βαθμίδων, άρα μειώνεται το κόστος της αποστακτικής, αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται το ενεργειακό κόστος για να έχουμε μεγάλο βαθμό διαχωρισμού. Επομένως, επιλέγεται η τιμή **2 ως λόγος αναρροής**.

Το επόμενο βήμα είναι να διατηρήσουμε σταθερά το πλήθος των βαθμίδων και το λόγο αναρροής μεταβάλλοντας ταυτόχρονα το DFR (κλάσμα της τροφοδοσίας που καταλήγει στο απόσταγμα).

Πίνακας 4-Δ: Καθαρότητα γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL συναρτήσει του DFR για βαθμίδες=5 και λόγο αναρροής=2

DFR	Καθαρότητα γλυκερίνης
0,97	0,338956239
0,972	0,363165947
0,974	0,391093667
0,976	0,423689368
0,978	0,462203642
0,98	0,508430800
0,982	0,564919157
0,984	0,635511811
0,986	0,726288320
0,988	0,847378736
0,989	0,924407284



Σχήμα 4.5: Γραφική αναπαράσταση της επίδρασης του DFR στην καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL για διαχωρισμό με μία αποστακτική στήλη

Είναι εμφανές ότι το DFR επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα εξόδου, όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο. Η μεγαλύτερη καθαρότητα που μπορεί να επιτευχθεί είναι περίπου 92%, ένα νούμερο που δεν είναι απολύτως ικανοποιητικό. Έτσι, λοιπόν, το DFR λαμβάνει την τιμή 0,989.

Συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης στην περίπτωση που για το διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης χρησιμοποιείται μία αποστακτική στήλη είναι:

Βαθμίδες	Λόγος αναρροής	DFR
5	2	0,989

Εισάγοντας τα παραπάνω δεδομένα στο Aspen, καταλήγουμε στα αποτελέσματα του **Πίνακα 4-E** για όλα τα ρεύματα.

Πίνακας 4-E: Τελικά αποτελέσματα όλων των ρευμάτων για τη χρήση μίας αποστακτικής στήλης

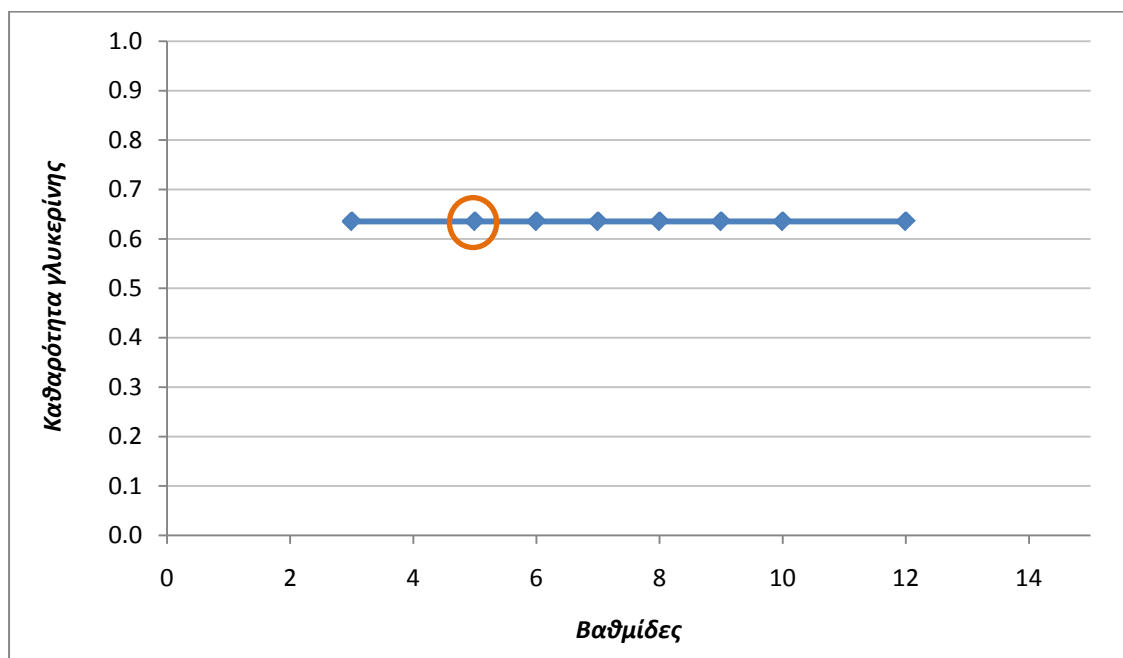
	Units	E-W-G	ETH-WAT	GLYCEROL
From			DIST	DIST
To		DIST		
Substream: MIXED				
Phase		Liquid	Liquid	Liquid
Component Mole Flow				
GLYCEROL	KMOL/HR	0,2629141	9,74545E-8	0,2629140
WATER	KMOL/HR	6,543279	6,458897	0,0843820
ETHANOL	KMOL/HR	48,60251	48,59253	9,97712E-3
Component Mass Flow				
GLYCEROL	KG/HR	24,213	8,97505E-6	24,213
WATER	KG/HR	117,8790	116,3588	1,520166
ETHANOL	KG/HR	2239,071	2238,611	0,4596365
Mole Flow	KMOL/HR	55,40870	55,05143	0,3572731
Mass Flow	KG/HR	2381,163	2354,970	26,19279
Volume Flow	L/MIN	48,92442	47,52566	0,3515038
Temperature	K	298,15	281,7570	321,0316
Pressure	ATM	1,0	0,0263508	0,0263508
Vapor Fraction		0,0	0,0	0,0
Liquid Fraction		1,0	1,0	1,0
Sold Fraction		0,0	0,0	0,0
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-66950,22	-66966,24	-1,3425E+5
Mass Enthalpy	CAL/GM	-1557,905	-1565,450	-1831,187
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-1,0305E+6	-1,0241E+6	-13323,30
Molar Entropy	CAL/MOL-K	-77,10474	-78,47811	-114,1372
Mass Entropy	CAL/GM-K	-1,794196	-1,834559	-1,556847
Molar Density	MOL/CC	0,0188756	0,0193058	0,0169402
Mass Density	GM/CC	0,8111705	0,8258593	1,241940
Average Molecular Weight		42,97453	42,77764	73,31308

II. Διαχωρισμός (αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης) με δύο αποστακτικές στήλες

Για την περίπτωση των δύο αποστακτικών στηλών ακολουθείται η ίδια διαδικασία με την προηγούμενη περίπτωση, αλλά μόνο για τη δεύτερη στήλη, καθώς αυτή είναι που καθορίζει τον τελικό διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης. Έτσι, αρχικά, μεταβάλλουμε τις βαθμίδες με σταθερά το λόγο αναρροής και το DFR. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4-ΣΤ** και η γραφική τους αναπαράσταση στο **Σχήμα 4.6**.

Πίνακας 4-ΣΤ: Καθαρότητα γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL συναρτήσει των βαθμίδων για λόγο αναρροής=2 και DFR=0,92

Βαθμίδες	Καθαρότητα γλυκερίνης
3	0,635528492
5	0,635545173
6	0,635528492
7	0,635528492
8	0,635528492
9	0,635528492
10	0,635528492
12	0,635545173



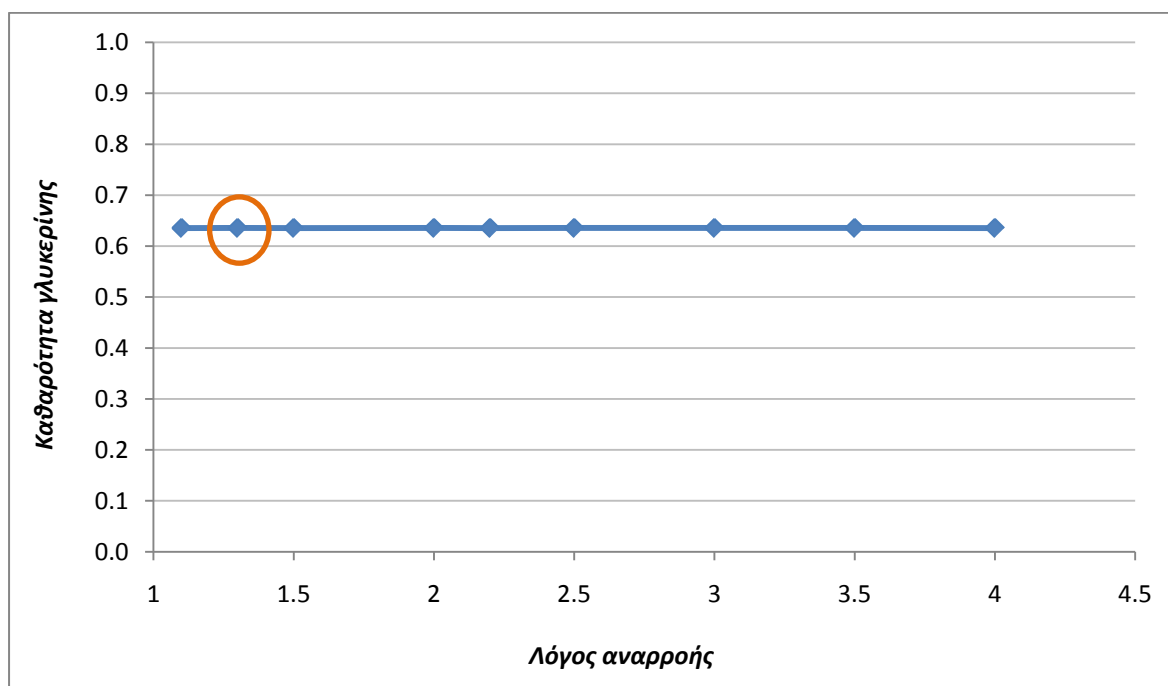
Σχήμα 4.6: Γραφική αναπαράσταση της επίδρασης του πλήθους των βαθμίδων στην καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL για διαχωρισμό με δύο αποστακτικές στήλες

Όπως και στην πρώτη περίπτωση, το πλήθος των βαθμίδων παρουσιάζει αμελητέα επίδραση στην καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα εξόδου. Επομένως, και πάλι μία αποδεκτή λύση είναι οι **5 βαθμίδες**.

Το επόμενο βήμα είναι να διατηρήσουμε σταθερά τις βαθμίδες της αποστακτικής στήλης και το DFR μεταβάλλοντας το λόγο αναρροής.

Πίνακας 4-Z: Καθαρότητα γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL συναρτήσει του λόγου αναρροής για βαθμίδες=5 και $DFR=0,92$

Λόγος αναρροής	Καθαρότητα γλυκερίνης
1,1	0,635528492
1,3	0,635545173
1,5	0,635528492
2	0,635545173
2,2	0,635528492
2,5	0,635545173
3	0,635545173
3,5	0,635545173
4	0,635528492



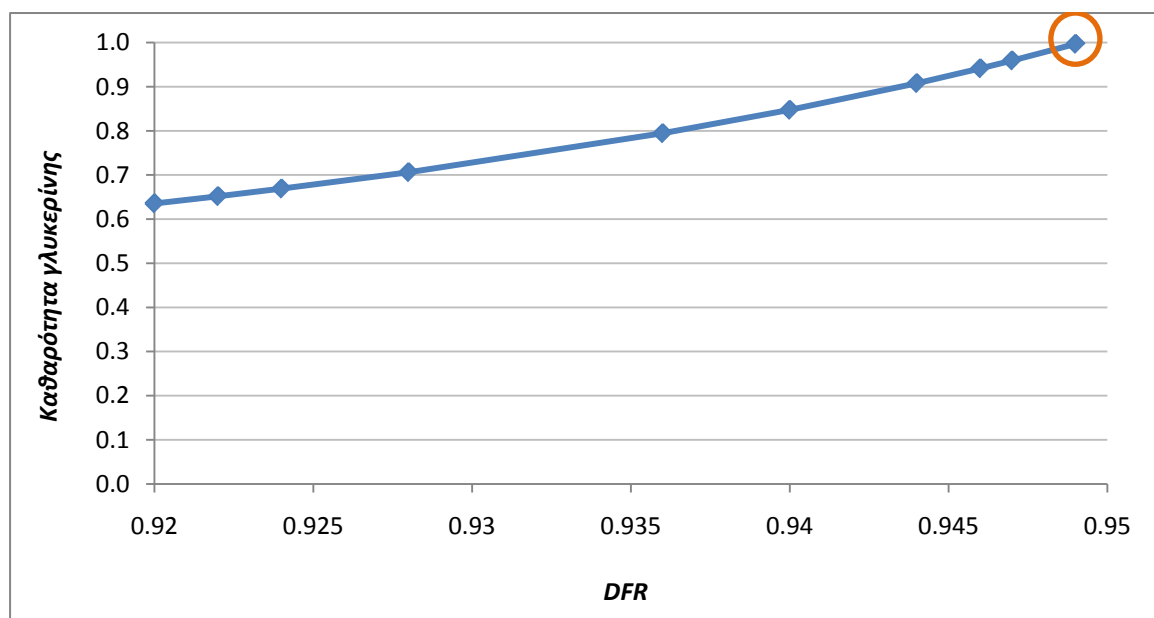
Σχήμα 4.7: Γραφική αναπαράσταση της επίδρασης του λόγου αναρροής στην καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL για διαχωρισμό με δύο αποστακτικές στήλες

Ο λόγος αναρροής δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην καθαρότητα της τελικής γλυκερίνης ούτε για την περίπτωση που χρησιμοποιούνται δύο αποστακτικές στήλες, οπότε μία αποδεκτή λύση είναι να οριστεί η τιμή 1,3 ως ο βέλτιστος λόγος αναρροής.

Τέλος, μελετώνται οι μεταβολές στο DFR διατηρώντας σταθερά τις βαθμίδες και το λόγο αναρροής στις τιμές που επιλέχθηκαν παραπάνω.

Πίνακας 4-Η: Καθαρότητα γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL συναρτήσει του DFR για βαθμίδες=5 και λόγο αναρροής=1,3

DFR	Καθαρότητα γλυκερίνης
0,92	0,635545173
0,922	0,651815179
0,924	0,668978284
0,928	0,706144828
0,936	0,794415827
0,94	0,847378736
0,944	0,907908058
0,946	0,941517284
0,947	0,959310618
0,949	0,996912055



Σχήμα 4.8: Γραφική αναπαράσταση της επίδρασης του DFR στην καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα GLYCEROL για διαχωρισμό με δύο αποστακτικές στήλες

Όπως ήταν αναμενόμενο, η παράμετρος DFR επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την καθαρότητα της γλυκερίνης στο ρεύμα εξόδου. Φτάνοντας την καθαρότητα στο 99,7%, επιλέγεται **η τιμή 0,949 ως η βέλτιστη του DFR**.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης για την περίπτωση του διαχωρισμού με τη χρήση δύο αποστακτικών στηλών είναι:

Βαθμίδες	Λόγος αναρροής	DFR
5	1,3	0,949

Εισάγοντας τα τελικά αποτελέσματα στο Aspen, ελήφθησαν οι υπολογισμοί για όλα τα ρεύματα και παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4-Θ**.

Πίνακας 4-Θ: Τελικά αποτελέσματα όλων των ρευμάτων για τη χρήση δύο αποστακτικών στηλών

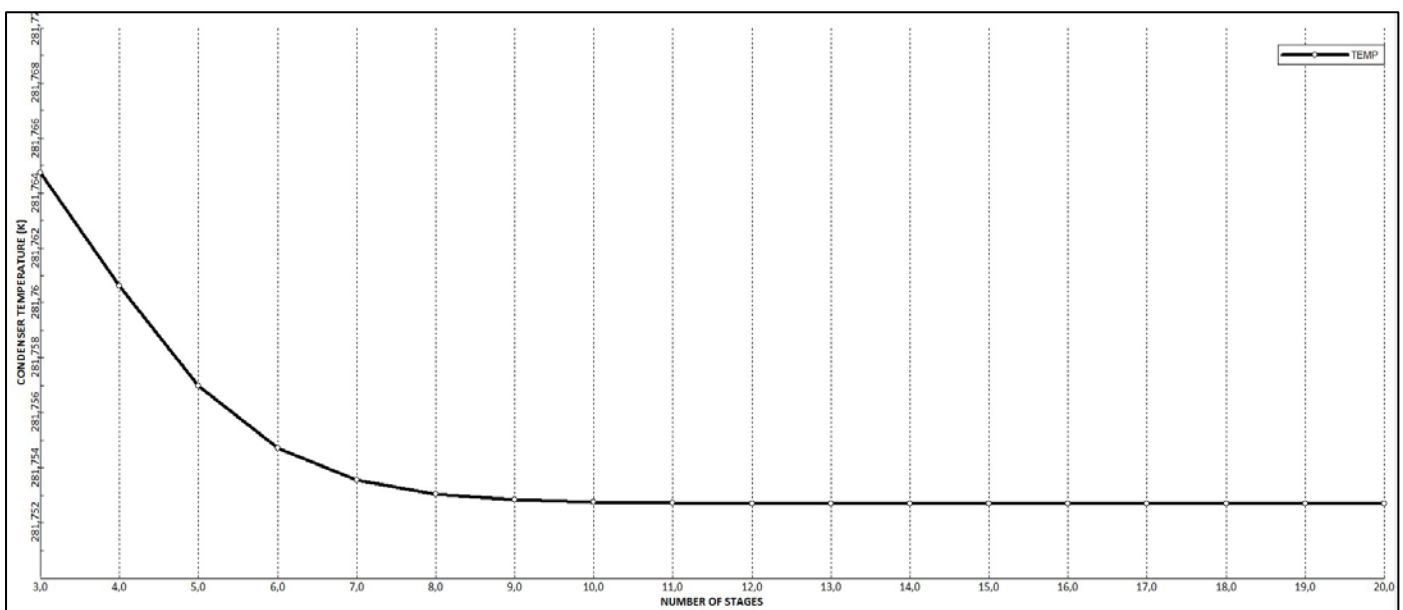
	Units	E-W-G	ETH-WAT1	ETH-WAT2	GLYCEROL	RESID
From			DIST-1	DIST-2	DIST-2	DIST-1
To		DIST-1				DIST-2
Substream: MIXED						
Phase		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Component Mole Flow						
GLYCEROL	KMOL/HR	0,2629141	2,41795E-7	2,22459E-7	0,2629139	0,2629142
WATER	KMOL/HR	6,543279	4,545993	1,993416	3,87046E-3	1,997287
ETHANOL	KMOL/HR	48,60251	39,57176	9,030637	1,11775E-4	9,030748
Component Mass Flow						
GLYCEROL	KG/HR	24,213	0,0	0,0	24,213	24,213
WATER	KG/HR	117,8790	81,89734	35,91195	0,0697273	35,98168
ETHANOL	KG/HR	2239,071	1823,033	416,0328	5,14935E-3	416,0379
Mole Flow	KMOL/HR	55,40870	44,11775	11,02405	0,2668962	11,29095
Mass Flow	KG/HR	2381,163	1904,93	451,9447	24,28786	476,2326
Volume Flow	L/MIN	48,92442	38,43962	9,051771	0,3426527	9,32844
Temperature	K	298,15	280,6807	280,8303	408,834	281,1283
Pressure	ATM	1,0	0,0263508	0,0263508	0,0263508	0,0263508
Vapor Fraction		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Liquid Fraction		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sold Fraction		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Molar Enthalpy	CAL/MOL	-66950,22	-66971,8	-67107,29	-1,5256E+5	-69249,46
Mass Enthalpy	CAL/GM	-1557,905	-1551,052	-1636,913	-1676,425	-1641,828
Enthalpy Flow	CAL/SEC	-1,0305E+6	-8,2073E+5	-2,055E+5	-11310,21	-2,1719E+5
Molar Entropy	CAL/MOL-K	-77,10474	-79,46994	-75,8363	-128,708	-77,25383
Mass Entropy	CAL/GM-K	-1,794196	-1,840506	-1,849835	-1,414355	-1,831603
Molar Density	MOL/CC	0,0188756	0,0191285	0,0202981	0,0129818	0,0201729
Mass Density	GM/CC	0,8111705	0,8259405	0,8321479	1,181364	0,8508614
Average Molecular Weight		42,97453	43,17832	40,99624	91,00116	42,17826

4.3.2. Ανάλυση ευαισθησίας

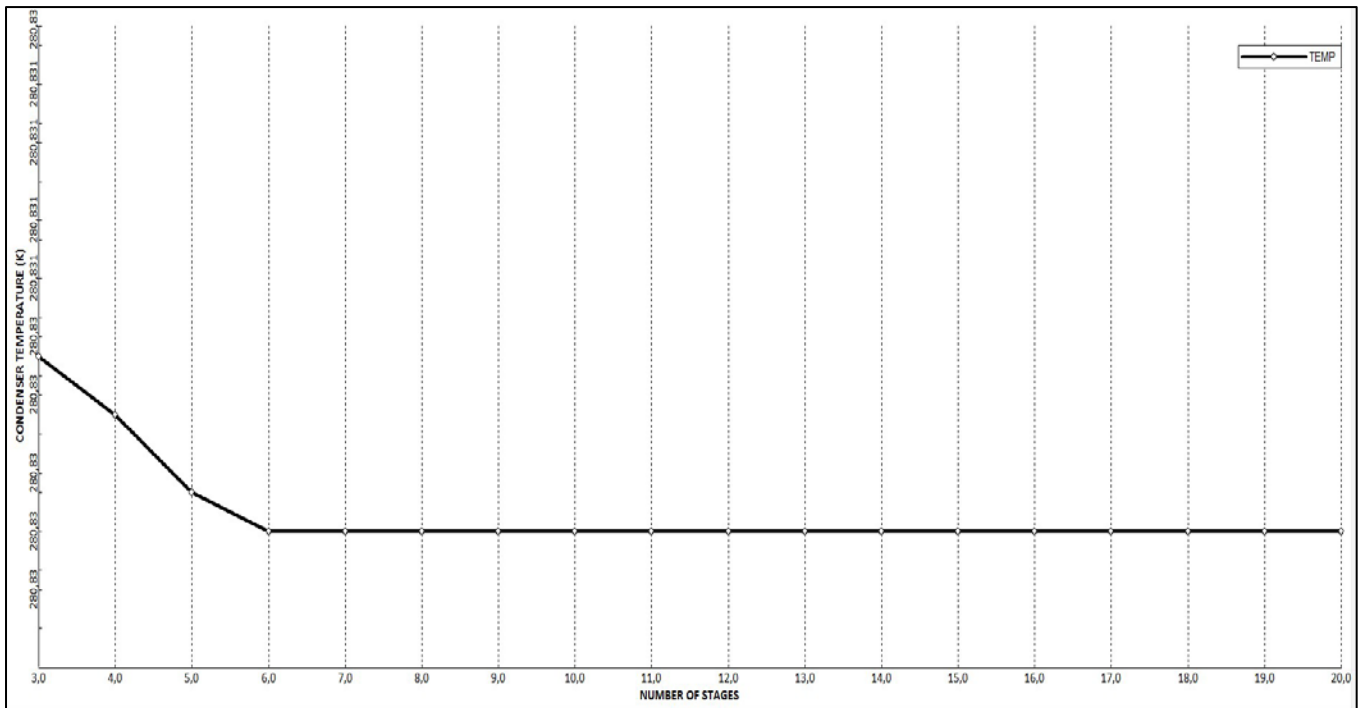
Η ανάλυση ευαισθησίας (sensitivity analysis) είναι ένα εργαλείο του λογισμικού Aspen Plus, με το οποίο μπορεί κανείς να προσδιορίσει πως αντιδρά μια διεργασία σε αλλαγές βασικών λειτουργικών και σχεδιαστικών μεταβλητών. Χρησιμοποιείται για την εφαρμογή αλλαγών στις μεταβλητές του διαγράμματος ροής και τη μελέτη των επιδράσεων αυτών σε άλλες μεταβλητές. Αποτελεί ένα πολύτιμο μέσο για την εκτέλεση “what if” μελετών. Οι μεταβλητές που αλλάζουν θα πρέπει να ανήκουν σε αυτές που εισέρχονται στο διάγραμμα ροής και όχι σε αυτές που υπολογίζονται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Για κάθε νέα τιμή των μεταβαλλόμενων στοιχείων, το Aspen «τρέχει» την προσομοίωση και υπολογίζει τις αντίστοιχες τιμές των μεταβλητών που έχουν οριστεί από τον χρήστη. Παρακάτω παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα και στο **Παράρτημα Ι** φαίνονται οι τιμές που ελήφθησαν μέσω του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση των δύο αποστακτικών στηλών, η ανάλυση ευαισθησίας έλαβε χώρα στη δεύτερη στήλη, καθώς σε αυτή πραγματοποιείται ο τελικός διαχωρισμός.

■ Πλήθος βαθμίδων – Θερμοκρασία συμπυκνωτήρα

Αρχικά, μελετάται η επίδραση του πλήθους των βαθμίδων στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα. Στα επόμενα δύο διαγράμματα (**Σχήματα 4.9** και **4.10**) μπορούν να παρατηρηθούν οι αλλαγές στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα για την περίπτωση που χρησιμοποιείται μία αποστακτική στήλη, καθώς και για την περίπτωση χρήσης δύο αποστακτικών στηλών αντίστοιχα.



Σχήμα 4.9: Ανάλυση ευαισθησίας του πλήθους των βαθμίδων στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα για χρήση μίας αποστακτικής στήλης

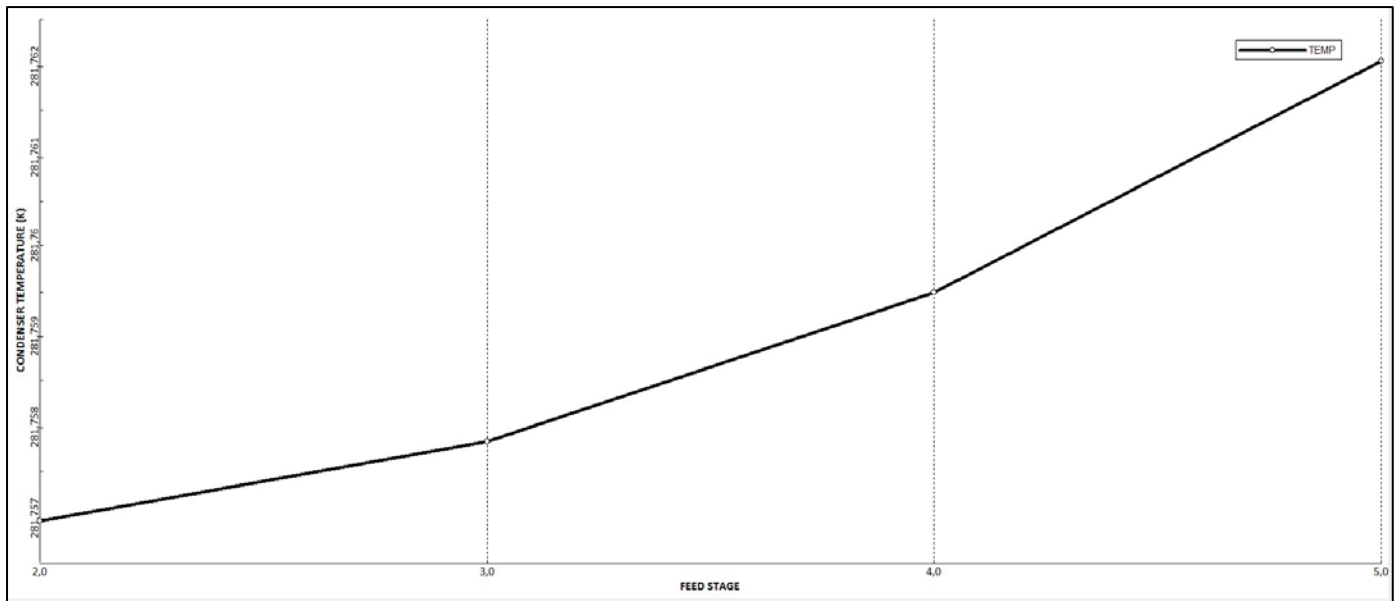


Σχήμα 4.10: Ανάλυση ευαισθησίας του πλήθους των βαθμίδων στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα για χρήση δύο αποστακτικών στηλών

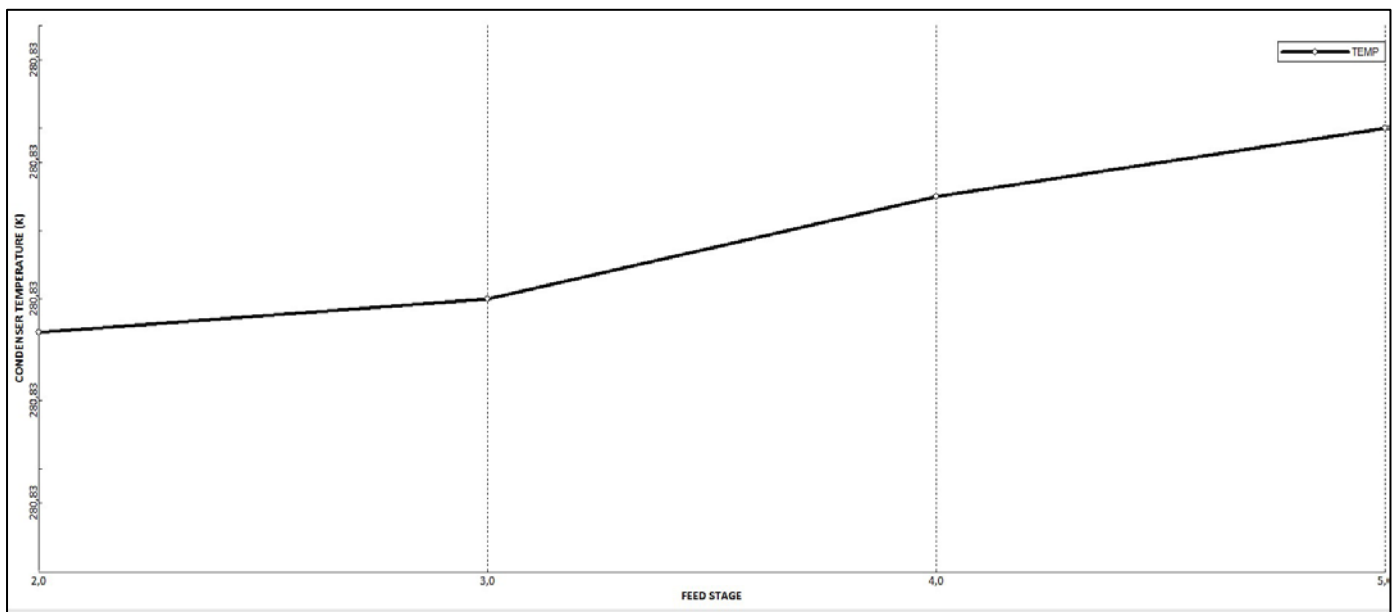
Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι μεταβάλλοντας το πλήθος των βαθμίδων, η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα αλλάζει ελάχιστα. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της μίας αποστακτικής στήλης η πιο υψηλή θερμοκρασία που παρατηρείται είναι αυτή των 281,744 °K, η οποία μειώνεται με την αύξηση των βαθμίδων έως ότου σταθεροποιηθεί από τις 10 βαθμίδες και μετά στην τιμή 281,734 °K περίπου. Μία παρόμοια καμπύλη παρατηρείται και στο **Σχήμα 4.10**, με τη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα να ξεκινάει από τους 280,831 °K περίπου και να σταθεροποιείται στους 280,83 °K για 6 βαθμίδες.

■ Βαθμίδα τροφοδοσίας – Καθαρότητα γλυκερίνης

Από την παραμετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου, επιλέχτηκαν οι 5 βαθμίδες για τη λειτουργία των αποστακτικών στηλών και για τις δύο περιπτώσεις. Επομένως, οι μεταβολές στη βαθμίδα τροφοδοσίας θα έχουν ως μέγιστο αυτή την τιμή. Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρατηρούνται οι μεταβολές στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα για διαφορετικές βαθμίδες τροφοδοσίας.



Σχήμα 4.11: Ανάλυση ευαισθησίας της βαθμίδας τροφοδοσίας στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα για χρήση μίας αποστακτικής στήλης

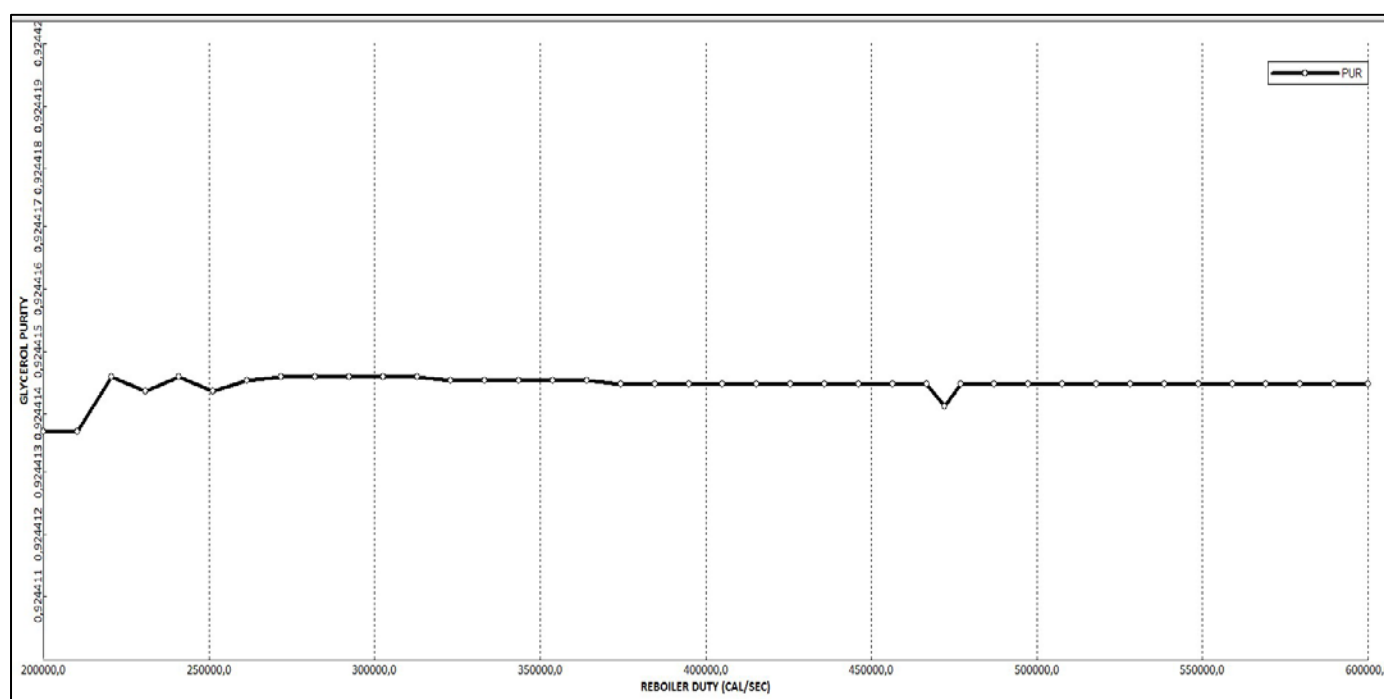


Σχήμα 4.12: Ανάλυση ευαισθησίας της βαθμίδας τροφοδοσίας στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα για χρήση δύο αποστακτικών στηλών

Παρατηρούμε ότι η αλλαγή στη βαθμίδα τροφοδοσίας δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα όσον αφορά και τις δύο περιπτώσεις. Η χαμηλότερη θερμοκρασία εμφανίζεται για επιλογή της δεύτερης βαθμίδας ως βαθμίδα τροφοδοσίας, ενώ η υψηλότερη για την επιλογή της πέμπτης βαθμίδας. Όμως, οι μεταβολές αυτές είναι πολύ μικρές και συγκεκριμένα, στην περίπτωση της μίας αποστακτικής οι θερμοκρασίες κυμαίνονται στο εύρος 281,7-281,8 °K, ενώ στην περίπτωση των δύο αποστακτικών μεταβάλλονται μετά το τρίτο δεκαδικό ψηφίο.

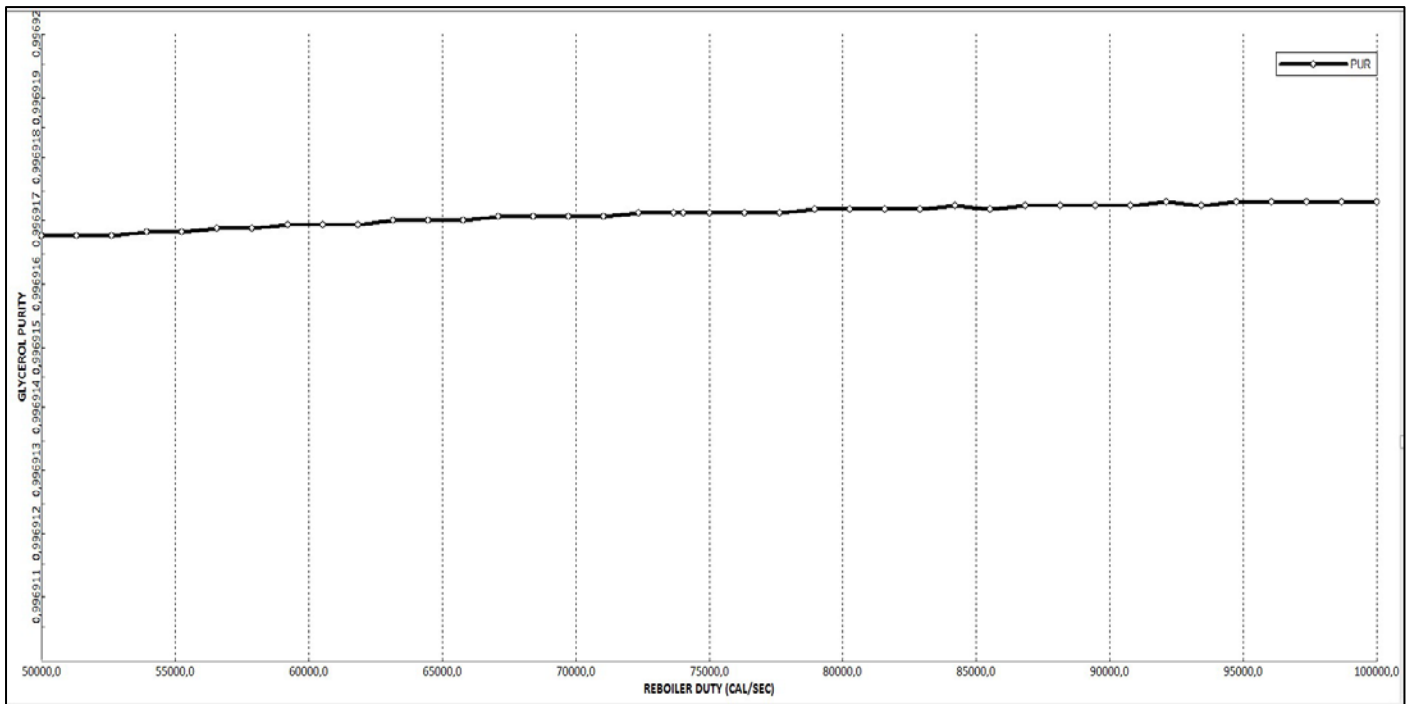
■ Ενέργεια αναβραστήρα – Καθαρότητα γλυκερίνης

Στα επόμενα δύο σχήματα παρουσιάζονται τα διαγράμματα των αναλύσεων ευαισθησίας της ενέργειας του αναβραστήρα στην καθαρότητα της γλυκερίνης και για τις δύο περιπτώσεις. Οι τιμές της ενέργειας του αναβραστήρα και για τις δύο περιπτώσεις που προέκυψαν από την παραμετρική ανάλυση είναι μέσα στο εύρος τιμών των παρακάτω διαγραμμάτων. Έτσι, παρουσιάζεται μία ολοκληρωμένη εικόνα της επίδρασης της ενέργειας αυτής στην καθαρότητα της γλυκερίνης.



Σχήμα 4.13: Ανάλυση ευαισθησίας της ενέργειας του αναβραστήρα στην καθαρότητα της γλυκερίνης για χρήση μίας αποστακτικής στήλης

Από το διάγραμμα του Σχήματος 4.13 εξάγεται το συμπέρασμα ότι μεταβολές στην ενέργεια του αναβραστήρα επηρεάζουν ελάχιστα την καθαρότητα της γλυκερίνης στο τελικό ρεύμα εξόδου. Οι αλλαγές που παρατηρούνται είναι μετά το πέμπτο δεκαδικό ψηφίο. Ένα παρόμοιο διάγραμμα είναι και αυτό για τη χρήση δύο αποστακτικών στηλών (Σχήμα 4.14), όπου η καθαρότητα της γλυκερίνης παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλο το εύρος τιμών ενέργειας που χρησιμοποιείται.



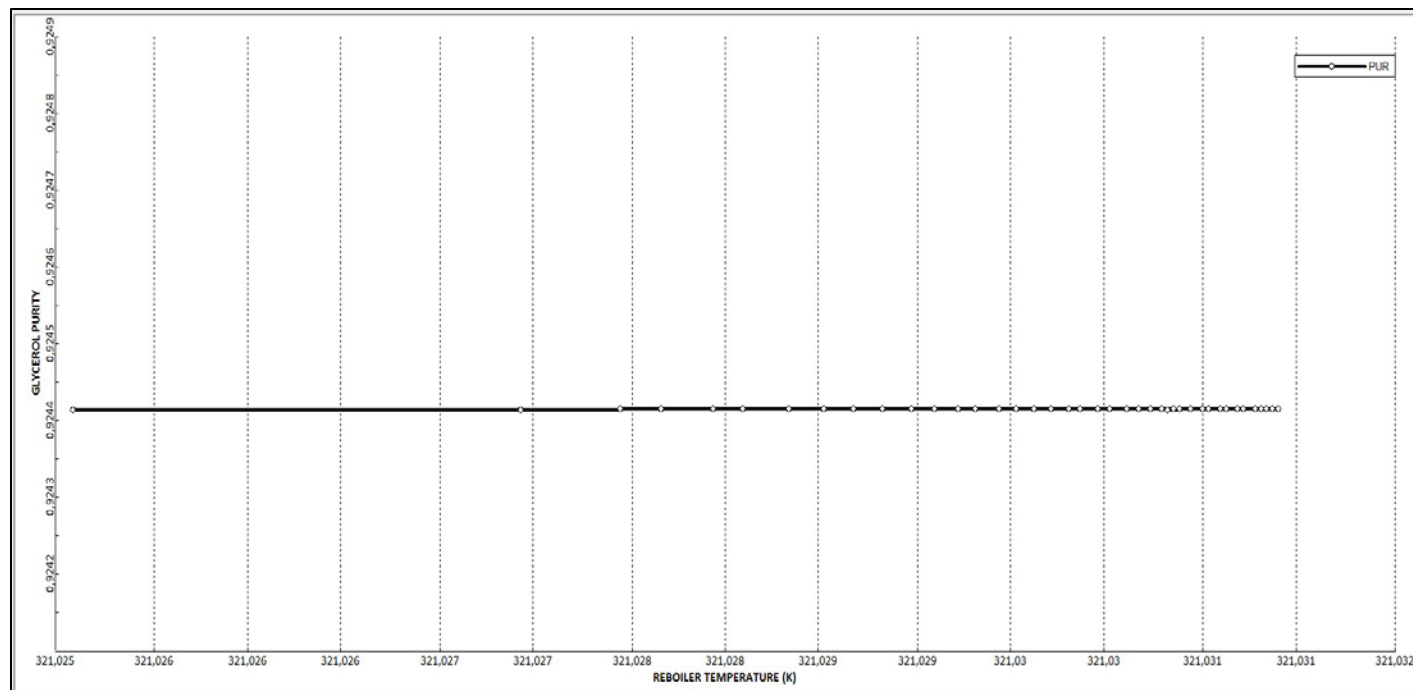
Σχήμα 4.14: Ανάλυση ευαισθησίας της ενέργειας του αναβραστήρα στην καθαρότητα της γλυκερίνης για χρήση δύο αποστακτικών στηλών

Αξίζει να σημειωθεί, ότι όπως φαίνεται και στα διαγράμματα, τα εύρη των τιμών ενέργειας είναι διαφορετικά για κάθε περίπτωση. Στην περίπτωση της μίας αποστακτικής στήλης η ενέργεια λαμβάνει τιμές μεταξύ 200.000-600.000 cal/sec, ενώ στην περίπτωση των δύο αποστακτικών στηλών μεταξύ 50.000-100.000 cal/sec. Τα δύο αυτά εύρη επιλέχθηκαν κατ' αυτόν τον τρόπο, καθώς οι ενέργειες του αναβραστήρα που προέκυψαν από την παραμετρική ανάλυση είναι 472.108 cal/sec και 74.033 cal/sec για το πρώτο και το δεύτερο σχήμα αντίστοιχα. Επομένως, μελετήθηκε η ανάλυση ευαισθησίας για τιμές μεγαλύτερες, αλλά και μικρότερες των δύο προηγούμενων.

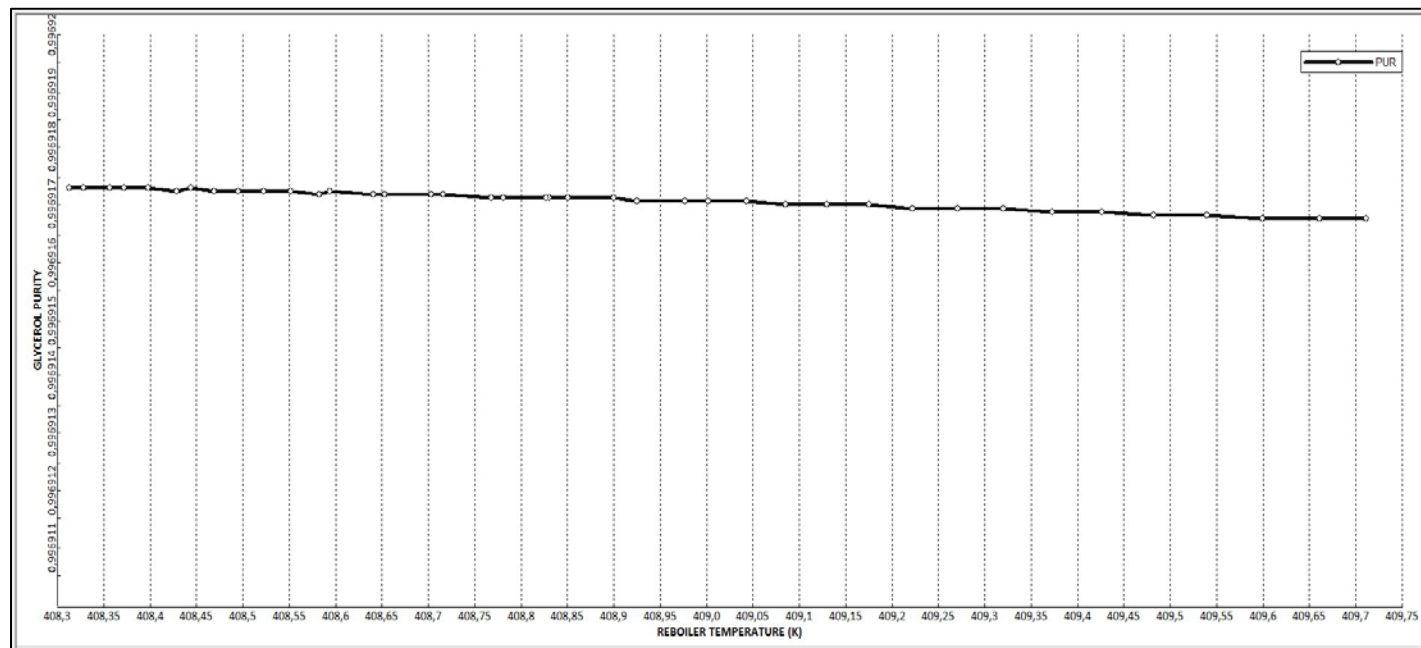
■ Θερμοκρασία αναβραστήρα – Καθαρότητα γλυκερίνης

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή, οι μεταβλητές που αλλάζουν θα πρέπει να είναι αυτές που εισέρχονται αρχικά στο διάγραμμα ροής και όχι αυτές που υπολογίζονται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Η θερμοκρασία του αναβραστήρα ανήκει στην κατηγορία των μεταβλητών που υπολογίζονται μετά το πέρας της προσομοίωσης, σε αντίθεση με την ενέργεια του αναβραστήρα, η οποία μπορεί να οριστεί στην αρχή. Για να κατασκευαστούν, λοιπόν, τα διαγράμματα των Σχημάτων 4.15 και 4.16 ακολουθήθηκε διαφορετική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, παράλληλα με την προηγούμενη ανάλυση ευαισθησίας (ενέργεια αναβραστήρα-καθαρότητα γλυκερίνης) τρέξαμε αυτήν της ενέργειας

αναβραστήρα-θερμοκρασίας αναβραστήρα. Έτσι, από τον πίνακα αποτελεσμάτων που λήφθηκε (Παράρτημα Ι), επιλέξαμε τις μεταβλητές που επιθυμούσαμε για την κατασκευή των παρακάτω διαγραμμάτων.



Σχήμα 4.15: Ανάλυση ευαισθησίας της θερμοκρασίας του αναβραστήρα στην καθαρότητα της γλυκερίνης για χρήση μίας αποστακτικής στήλης



Σχήμα 4.16: Ανάλυση ευαισθησίας της θερμοκρασίας του αναβραστήρα στην καθαρότητα της γλυκερίνης για χρήση δύο αποστακτικών στηλών

Όπως ήταν αναμενόμενο, η καθαρότητα της γλυκερίνης δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από τις μεταβολές στη θερμοκρασία του αναβραστήρα. Το συμπέρασμα αυτό θα μπορούσε να εξαχθεί και από την προηγούμενη ανάλυση ευαισθησίας, καθώς η ενέργεια είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία.

4.4. Συμπεράσματα

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης, αλλά και στη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταβλητών της διεργασίας. Σύμφωνα με την παραμετρική ανάλυση, για να πετύχουμε τη μέγιστη καθαρότητα γλυκερίνης στο τελικό ρεύμα εξόδου θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν δύο αποστακτικές στήλες, όπου στην πρώτη θα απομακρύνεται μία σημαντική ποσότητα αιθανόλης και νερού και στη δεύτερη θα λαμβάνει χώρα ο τελικός διαχωρισμός με τη γλυκερίνη να ανακτάται ως το τελικό προϊόν της διεργασίας αυτής. Η καθαρότητα που επιτυγχάνεται είναι περίπου 99,7%, ένα ποσοστό πολύ ικανοποιητικό, σε αντίθεση με την περίπτωση της μίας αποστακτικής στήλης, όπου επιτυγχάνεται καθαρότητα 92%. Εντούτοις, τα ποσοστά αυτά είναι λογικό να διαφέρουν μεταξύ τους σε τόσο μεγάλο βαθμό, καθώς οι ποσότητες της αιθανόλης και του νερού που εισέρχονται στην αρχή του διαχωρισμού είναι πολύ μεγάλες, ενώ η ποσότητα της γλυκερίνης που πρέπει να διαχωριστεί είναι πολύ μικρή. Επομένως, είναι σαφές ότι με μία μόνο αποστακτική στήλη δε θα μπορούσε να διαχωριστεί επαρκώς το παρόν μίγμα.

Οι αναλύσεις ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκαν δίνουν μια σαφή εικόνα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των εισαγόμενων μεταβλητών και αυτών που υπολογίζονται μετά το πέρας της προσομοίωσης. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις θα μπορούσαν να προκύψουν καλύτερα αποτελέσματα γνωρίζοντας πώς συμπεριφέρεται μία μεταβλητή ως προς κάποια άλλη. Στις αναλύσεις ευαισθησίας του παρόντος κεφαλαίου δεν προέκυψαν σημαντικές αλλαγές στις μεταβλητές εξόδου επιβεβαιώνοντας, έτσι, τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης.

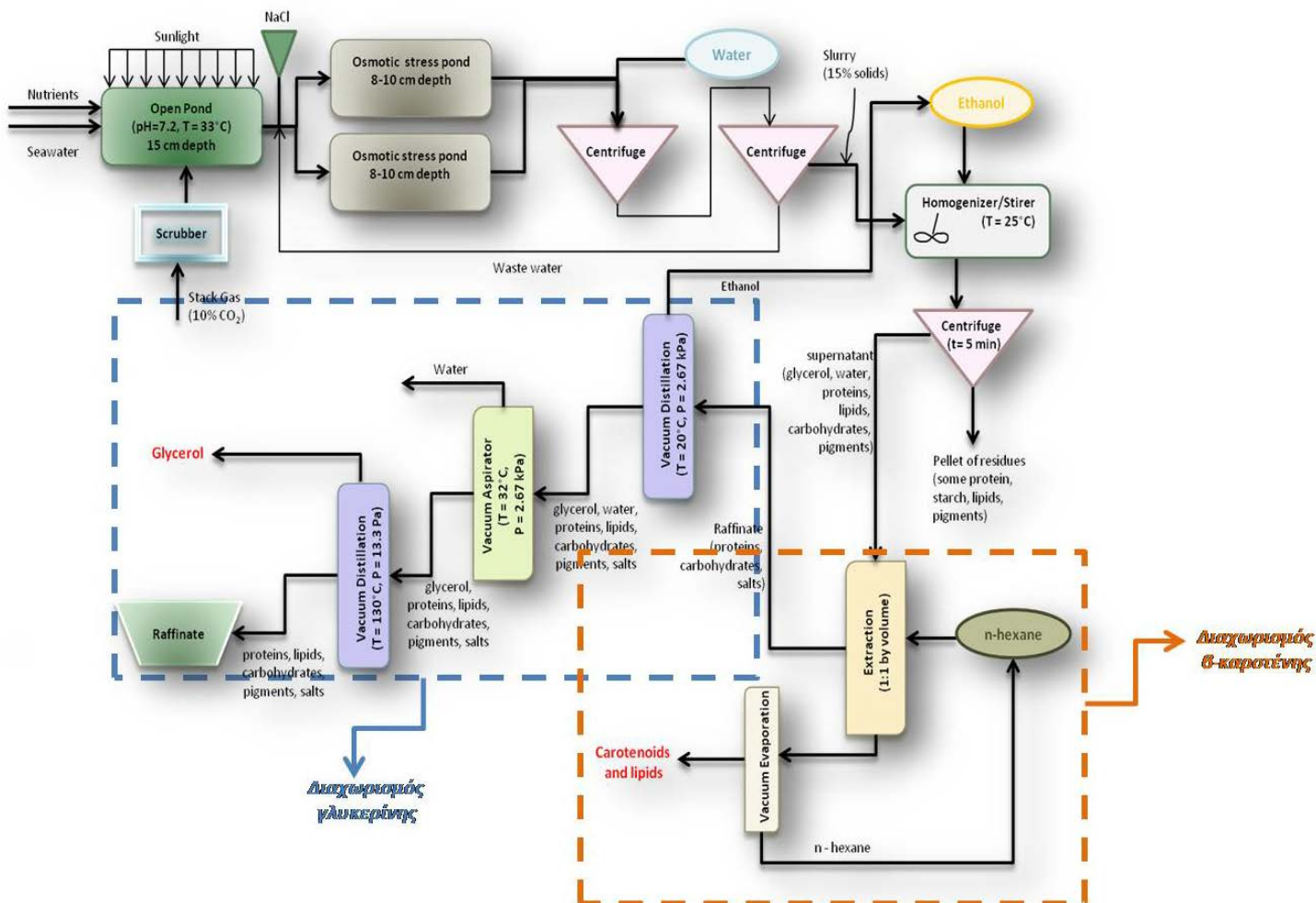
Κεφάλαιο 5

Ανάλυση βιωσιμότητας

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται μελέτη βιωσιμότητας του βιοδιυλιστηρίου που σχεδιάστηκε στο Κεφάλαιο 3. Μελετώνται δύο περιπτώσεις, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως ως προς τον αριθμό των προϊόντων.

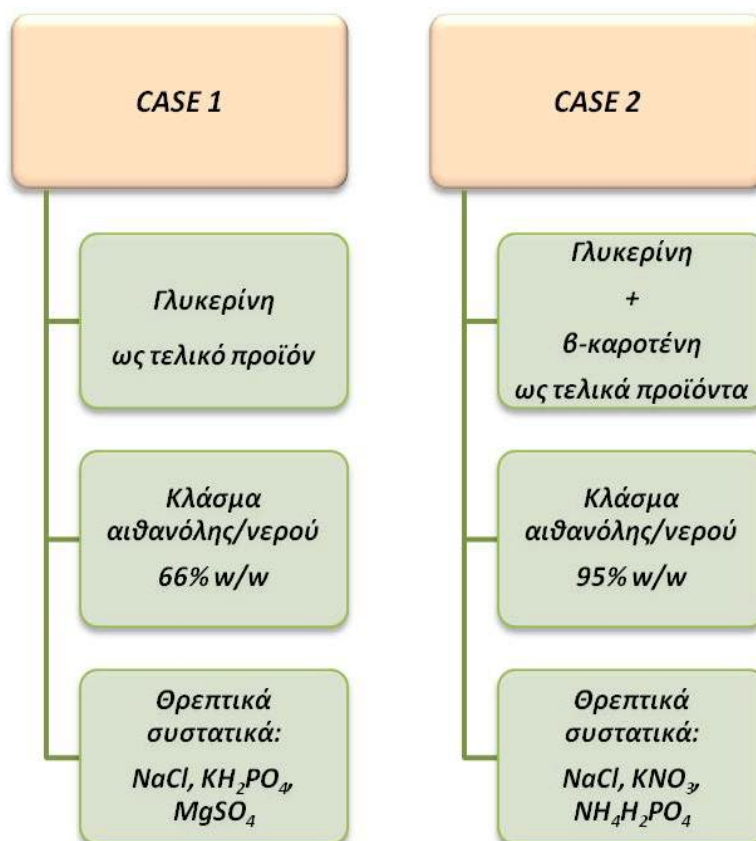
5.1. Μελετώμενες περιπτώσεις

Ο κύριος λόγος μελέτης δύο περιπτώσεων είναι ότι επιθυμούμε να εξετάσουμε, αν η πρόσθεση της β-καροτένης ως προϊόν επιφέρει σημαντικές αλλαγές όσον αφορά στη βιωσιμότητα της διεργασίας και αν ναι, σε πόσο μεγάλο βαθμό. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που σχεδιάστηκε στο Κεφάλαιο 3 με σημειωμένες τις διεργασίες διαχωρισμού της γλυκερίνης και της β-καροτένης.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ροής βιοδιυλιστηρίου μικροαλγών για την ταυτόχρονη παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης

Η β-καροτένη ως τελικό προϊόν προστέθηκε στην ήδη υπάρχουσα διεργασία (**Σχήμα 5.1**: πορτοκαλί πλαίσιο) με στόχο την επίτευξη της βιωσιμότητάς της, παράγοντας ένα προϊόν υψηλής αξίας. Πιο συγκεκριμένα, η αξία της β-καροτένης ανέρχεται στα 522,3 \$/κιλό, σε αντίθεση με τη γλυκερίνη που αξίζει μόλις 0,327 \$/κιλό. Στην παρούσα μελέτη, λοιπόν, θα ληφθούν υπόψη δύο περιπτώσεις. Η πρώτη περίπτωση (Case 1) θα περιλαμβάνει την παραγωγή γλυκερίνης (**Σχήμα 5.1**: μπλε πλαίσιο), ενώ η δεύτερη (Case 2) θα αναφέρεται στη συμπαραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα προηγούμενα στάδια του διαγράμματος ροής (καλλιέργεια και συλλογή της *Dunaliella*) παραμένουν όπως έχουν, καθώς η επεξεργασία των αλγών στον συγκεκριμένο σχεδιασμό είναι η ίδια και για τις δύο περιπτώσεις. Η μόνη διαφορά είναι το κλάσμα αιθανόλης/νερού, το οποίο στην Case 1 θα είναι 66% w/w, ενώ στην Case 2 απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα αιθανόλης για την εξαγωγή και της β-καροτένης και έτσι το κλάσμα θα είναι 95% w/w (αυτή η περίπτωση μελετήθηκε μέχρι τώρα). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μόνη ποσότητα που αλλάζει κάθε φορά είναι αποκλειστικά αυτή της αιθανόλης, καθώς η ποσότητα του νερού παραμένει σταθερή. Επιπροσθέτως, τα θρεπτικά συστατικά (nutrients) που τροφοδοτούνται στη δεξαμενή καλλιέργειας διαφέρουν στην κάθε περίπτωση. Όταν η διεργασία περιλαμβάνει την παράλληλη παραγωγή και των δύο προϊόντων, τότε εισέρχονται αλάτι (NaCl), δισόξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) και θειικό μαγνήσιο (MgSO_4), ενώ στην περίπτωση που η γλυκερίνη είναι το μοναδικό προϊόν τα θρεπτικά συστατικά αποτελούνται από αλάτι, νιτρικό κάλιο (KNO_3) και δισόξινο φωσφορικό αμμώνιο ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζονται συνοπτικά οι δύο περιπτώσεις και τα χαρακτηριστικά τους.



Σχήμα 5.2: Παρουσίαση των προς μελέτη περιπτώσεων

5.2. Οικονομική μελέτη

Η οικονομική μελέτη του κεφαλαίου αυτού, που πραγματοποιείται με σκοπό τη μελέτη της βιωσιμότητας των δύο προαναφερθέντων περιπτώσεων, διέπεται από κάποιες υποθέσεις:

- ▀ Θεωρούμε ότι το κόστος διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης είναι το κυρίαρχο ενεργειακό κόστος και επομένως, τα κόστη των υπολοίπων διεργασιών παραλείπονται.
- ▀ Ενώ ο διαχωρισμός της β-καροτένης είναι και αυτός αρκετά ενεργοβόρος (πολύ μικρή ποσότητα β-καροτένης προς διαχωρισμό), δε θα ληφθεί υπόψη στην παρακάτω οικονομική μελέτη, όσον αφορά το ενεργειακό του κόστος. Ο λόγος είναι κυρίως η έλλειψη επαρκών στοιχείων από τη βιβλιογραφία για τη διεργασία αυτή.
- ▀ Στα κόστη των διαλυτών λαμβάνεται υπόψη το κόστος του εξανίου που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό της β-καροτένης, θεωρώντας μία λογική τιμή ροής, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω.

Το τελικό κέρδος ή ζημία (ύπαρξη βιωσιμότητας ή όχι) θα υπολογιστεί με τη χρήση της παρακάτω σχέσης, μετά το πέρας υπολογισμού του κάθε επιμέρους κόστους:

$$[\text{Κέρδος/Ζημία}] = [\text{Προϊόντα}] - [\text{Διαλύτες}] - [\text{Ενέργεια}] - [\text{Αρχική τροφοδοσία}]$$

II Ενεργειακό κόστος

Και στις δύο μελετώμενες περιπτώσεις η πιο ενεργοβόρα διεργασία είναι αυτή του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης, επομένως το ενεργειακό κόστος που υπολογίζεται στη συνέχεια, αναφέρεται αποκλειστικά και μόνο στην απόσταξη του παραπάνω μίγματος. Ο διαχωρισμός της β-καροτένης δε θα συμπεριληφθεί στο παρόν κόστος λόγω έλλειψης επαρκών στοιχείων.

Το ενεργειακό κόστος υπολογίζεται με βάση τις θερμές και ψυχρές παροχές των αποστακτικών στηλών που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό. Στην Case 2 γίνεται χρήση δύο αποστακτικών στηλών, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4, ενώ στην Case 1 η γλυκερίνη λαμβάνεται μέσω απόσταξης με μία αποστακτική στήλη, καθώς η ποσότητα της αιθανόλης που τροφοδοτείται είναι σημαντικά μικρότερη. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που το κλάσμα αιθανόλης/νερού είναι ίσο με 95% w/w, η ροή της αιθανόλης είναι 2239,071 kg/hr, ενώ στην περίπτωση που είναι ίσο με 66% w/w, η τροφοδοσία της αιθανόλης παίρνει την τιμή 275,826 kg/hr. Έτσι, λοιπόν, αφού ελαττώνεται η αρχική ποσότητα στην τροφοδοσία, δεν είναι απαραίτητη η χρήση δύο αποστακτικών στηλών. Επιπλέον, με μία αποστακτική στήλη μειώνεται το κόστος εξοπλισμού της διεργασίας. Για τον προσδιορισμό των θερμών και ψυχρών παροχών χρησιμοποιείται το λογισμικό Aspen Plus v7.2, στο οποίο προσομοιώνεται ο διαχωρισμός του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης και για τις δύο περιπτώσεις. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι θερμές και ψυχρές παροχές, καθώς και τα ετήσια ενεργειακά κόστη για κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται πιο αναλυτικά στο Παράρτημα II.

Πίνακας 5-A: Ετήσια ενεργειακά κόστη και για τις δύο περιπτώσεις

	Ενέργεια		
	Θερμές παροχές (MW)	Ψυχρές παροχές (MW)	Ετήσιο κόστος (\$)
Case 1	0,45	-0,46	136.700
Case 2	1,88	-1,91	568.900

Όσον αφορά την Case 2, οι τιμές των παροχών που αναγράφονται στον **Πίνακα 5-A** προέκυψαν και από τις δύο αποστακτικές στήλες που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό. Πιο συγκεκριμένα, οι θερμές παροχές της πρώτης στήλης είναι 1,57 MW και της δεύτερης 0,31 MW, ενώ οι αντίστοιχες ψυχρές παροχές είναι -1,6 MW και -0,31 MW. Προσθέτοντας τις θερμές παροχές της κάθε αποστακτικής στήλης, καθώς και τις ψυχρές, προκύπτουν οι τιμές του παραπάνω πίνακα. Σχετικά με το κόστος, η τιμή ενέργειας που ελήφθη υπόψη είναι αυτή των 5,2 \$/GJ [98].

Παρατηρώντας τον **Πίνακα 5-A**, το ετήσιο ενεργειακό κόστος για την Case 2 είναι μεγαλύτερο από αυτό της Case 1, γεγονός που ήταν αναμενόμενο, καθώς στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται δύο αποστακτικές στήλες υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα αιθανόλης στην τροφοδοσία καθιστώντας το διαχωρισμό πιο απαιτητικό ενεργειακά. Αυτό φαίνεται και από τις τιμές των παροχών που δόθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Οι παροχές της πρώτης στήλης είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές της δεύτερης στήλης, αφού στην πρώτη λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση μεγάλου μέρους της αρχικής ποσότητας αιθανόλης.

▣ Κόστος διαλυτών

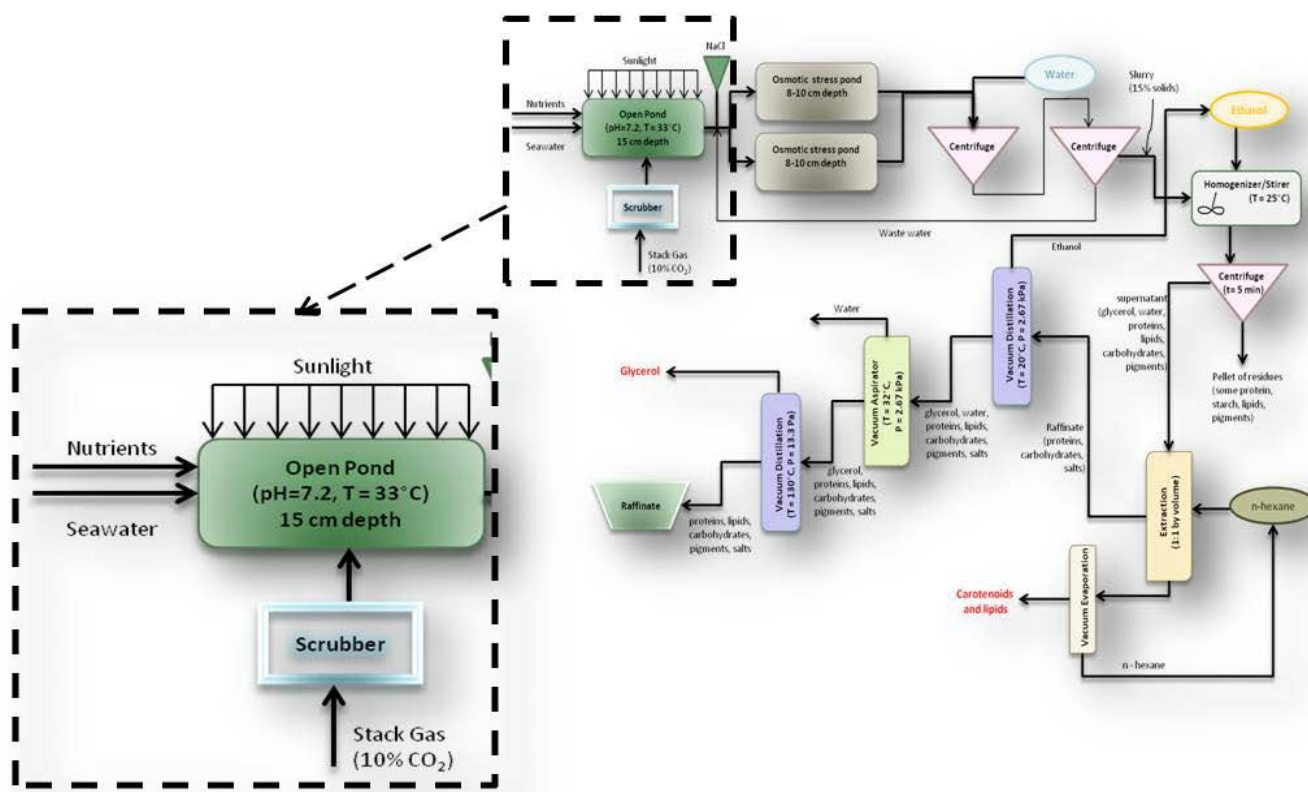
Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως διαλύτης και στις δύο περιπτώσεις για την εξαγωγή των ελαίων από τα κύτταρα της άλγης *Dunaliella*. Ο υπολογισμός του κόστους της θα πραγματοποιηθεί με βάση την υπόθεση ότι ανακυκλώνεται πλήρως μετά το πέρας του διαχωρισμού. Αυτό σημαίνει ότι θα υπολογιστεί το κόστος της αρχικής τροφοδοσίας (Case 1: 275,826 kg/hr και Case 2: 2239,071 kg/hr) και σε αυτό θα προστεθεί το κόστος της ποσότητας 1 kg/hr, που αναφέρεται σε 99,97% ανακυκλοφορία αιθανόλης. Στην περίπτωση, όμως, που λαμβάνονται δύο προϊόντα (γλυκερίνη και β-καροτένη) χρησιμοποιείται και το εξάνιο για το διαχωρισμό της β-καροτένης από το υπόλοιπο μίγμα. Εντούτοις, δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για αυτό το διαχωρισμό, επομένως θεωρείται ότι η ποσότητα εξανίου που εισέρχεται είναι ίση με την ποσότητα του προς διαχωρισμού μίγματος (2381,163 kg/hr). Τα κόστη της αιθανόλης και του εξανίου είναι 0,577 \$/kg και 0,425 \$/kg αντίστοιχα. Στον **Πίνακα 5-B** παρουσιάζονται τα κόστη των διαλυτών και για τις δύο περιπτώσεις.

Πίνακας 5-B: Ετήσιο κόστος διαλυτών και για τις δύο περιπτώσεις

	Διαλύτες		
	Κόστος αιθανόλης (\$/yr)	Κόστος εξανίου (\$/yr)	Ετήσιο κόστος (\$)
Case 1	4.800	—	4.800
Case 2	5.900	4.400	10.300

❏ Κόστος αρχικής τροφοδοσίας

Με τον όρο αρχική τροφοδοσία εννοούνται τα συστατικά που απαιτούνται για την καλλιέργεια των αλγών. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το αντίστοιχο τμήμα του διαγράμματος ροής.

**Σχήμα 5.3:** Απεικόνιση του σταδίου της καλλιέργειας

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα ροής, η τροφοδοσία στη δεξαμενή καλλιέργειας αποτελείται από θρεπτικά συστατικά (διαφορετικά για κάθε Case, εκτός από το αλάτι), θαλασσινό νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Για τον υπολογισμό του κόστους της τροφοδοσίας θεωρείται ότι το θαλασσινό νερό λαμβάνεται απευθείας από τη θάλασσα και το CO₂ από κοντινή εργοστασιακή μονάδα. Επομένως, δε συνεισφέρουν καθόλου στο λειτουργικό κόστος. Έτσι, λοιπόν, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα τα κόστη των

θρεπτικών συστατικών, καθώς και το κόστος αγοράς της άλγης *Dunaliella* για κάθε περίπτωση. Τα κόστη των στοιχείων που αναγράφονται στον **Πίνακα 5-Γ** είναι:

KNO_3 :	0,97	\$/kg
$NH_4H_2PO_4$:	0,5	\$/kg
$NaCl$:	0,155	\$/kg
$MgSO_4$:	0,505	\$/kg
KH_2PO_4 :	0,9	\$/kg
<i>Dunaliella</i> :	17,714	\$/kg

Πίνακας 5-Γ: Ετήσιο κόστος αρχικής τροφοδοσίας και για τις δύο περιπτώσεις

	Αρχική τροφοδοσία						
	Θρεπτικά συστατικά					Dunaliella	Ετήσιο κόστος
	KH ₂ PO ₄ (\$/yr)	MgSO ₄ (\$/yr)	NaCl (\$/yr)	KNO ₃ (\$/yr)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (\$/yr)		
Case 1	—	—	650	10.500	1.700	8.900	21.800
Case 2	1.300	30.000	650	—	—	8.900	40.900

▣ Κέρδος προϊόντων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα προϊόντα της Case 2 είναι η γλυκερίνη και η β-καροτένη, ενώ της Case 1 είναι μόνο η γλυκερίνη. Τα κόστη είναι 0,327 \$/kg για τη γλυκερίνη και 522,3 \$/kg για τη β-καροτένη [98].

Πίνακας 5-Δ: Ετήσιο κέρδος προϊόντων και για τις δύο περιπτώσεις

	Προϊόντα		
	Γλυκερίνη (\$/yr)	β-καροτένη (\$/yr)	Ετήσιο κέρδος (\$)
Case 1	63.400	—	63.350
Case 2	63.400	18.699.000	18.762.000

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι η β-καροτένη αποτελεί ένα προϊόν υψηλής αξίας αποφέροντας, έτσι, σημαντικά κέρδη. Στον **Πίνακα 5-Ε** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα οικονομικά στοιχεία της ανάλυσης.

Πίνακας 5-Ε: Συγκεντρωτικός πίνακας οικονομικής ανάλυσης και για τις δύο περιπτώσεις

Ετήσιο κόστος (\$)	Case 1	Case 2
Διαλύτες	4.800	10.300
Αιθανόλη	4.800	5.900
Εξάνιο	—	4.400
Ενέργεια	136.700	568.900
Διαχωρισμός	136.700	568.900
Αρχική τροφοδοσία	21.800	40.900
Θρεπτικά συστατικά	12.900	32.000
Dunaliella	8.900	8.900
Προϊόντα	63.400	18.762.000
Γλυκερίνη	63.400	63.400
β-καροτένη	—	18.699.000
Κέρδος/Ζημία (\$/yr)	-100.000	18.142.000

5.3. Συμπεράσματα

Από τον παραπάνω πίνακα (**Πίνακας 5-Ε**) εξάγεται το συμπέρασμα ότι η διεργασία που περιλαμβάνει την παραγωγή β-καροτένης (Case 2) είναι βιώσιμη, καθώς παρουσιάζει κέρδος, ενώ όταν η γλυκερίνη είναι το μοναδικό προϊόν (Case 1) η διεργασία δεν είναι βιώσιμη, αφού η παραγωγή μόνο της γλυκερίνης δεν αρκεί για να καλύψει τα λοιπά κόστη. Αντιθέτως, η β-καροτένη είναι ένα εξαιρετικά κερδοφόρο προϊόν.

Παρατηρώντας τα οικονομικά στοιχεία στο σύνολό τους, είναι εμφανές ότι το ενεργειακό κόστος είναι το υψηλότερο από όλα τα υπόλοιπα κόστη. Το γεγονός αυτό παίζει σημαντικό ρόλο ιδιαίτερα στην Case 1, καθώς η διεργασία βγαίνει μη βιώσιμη λαμβάνοντας υπόψη μόνο το κόστος της ενέργειας. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται ζημία 73.000 \$/yr. Επομένως, το επόμενο βήμα θα είναι να επιτευχθεί η βιωσιμότητα όσον αφορά το ενεργειακό κόστος για την Case 1. Επίσης, και στην Case 2 το ενεργειακό κόστος είναι υψηλό σε σχέση με τα υπόλοιπα. Αφού, όμως, τα κέρδη από τη β-καροτένη είναι παραπάνω από αρκετά για να καλύψουν όλα τα κόστη, δεν τίθεται το θέμα της βιωσιμότητας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση θα γίνει προσπάθεια βελτιστοποίησης της διεργασίας του διαχωρισμού. Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 6

Ενεργειακή ολοκλήρωση διεργασίας

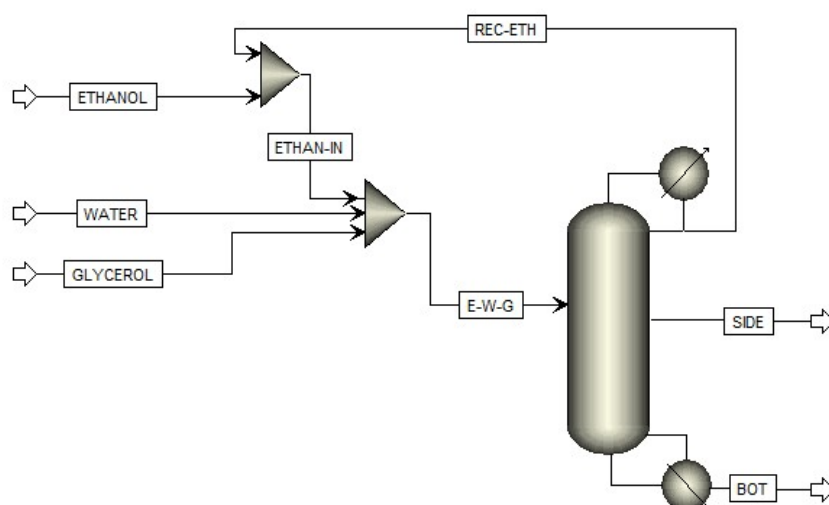
Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της μελέτης βιωσιμότητας του προηγούμενου κεφαλαίου, στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η μείωση των ενεργειακών αναγκών του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης υπό συγκεκριμένες περιορισμούς. Για το σκοπό αυτό, γίνεται χρήση θερμικά ολοκληρωμένων στηλών και στη συνέχεια, επανεξετάζεται η βιωσιμότητα και για τις δύο περιπτώσεις.

6.1. Εισαγωγή

Η ανάλυση που θα παρουσιαστεί σε αυτό το κεφάλαιο βασίζεται στο τελικό διάγραμμα ροής της διεργασίας του **Σχήματος 3.4**. Οι αποστάξεις που πραγματοποιούνται για το διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης καταναλώνουν υψηλά ποσά ενέργειας καθιστώντας τη διεργασία μη βιώσιμη. Ο βασικός σκοπός, λοιπόν, αυτής της μελέτης είναι η ανάπτυξη μεθοδολογιών, έτσι ώστε να επιτευχθούν τα εξής:

- ✓ Ανάκτηση της μέγιστης ποσότητας γλυκερίνης με καθαρότητα σχεδόν 100%
- ✓ Ανακυκλοφορία αιθανόλης πετυχαίνοντας μείωση του λειτουργικού κόστους
- ✓ Ελάττωση των ενεργειακών αναγκών της διεργασίας του διαχωρισμού

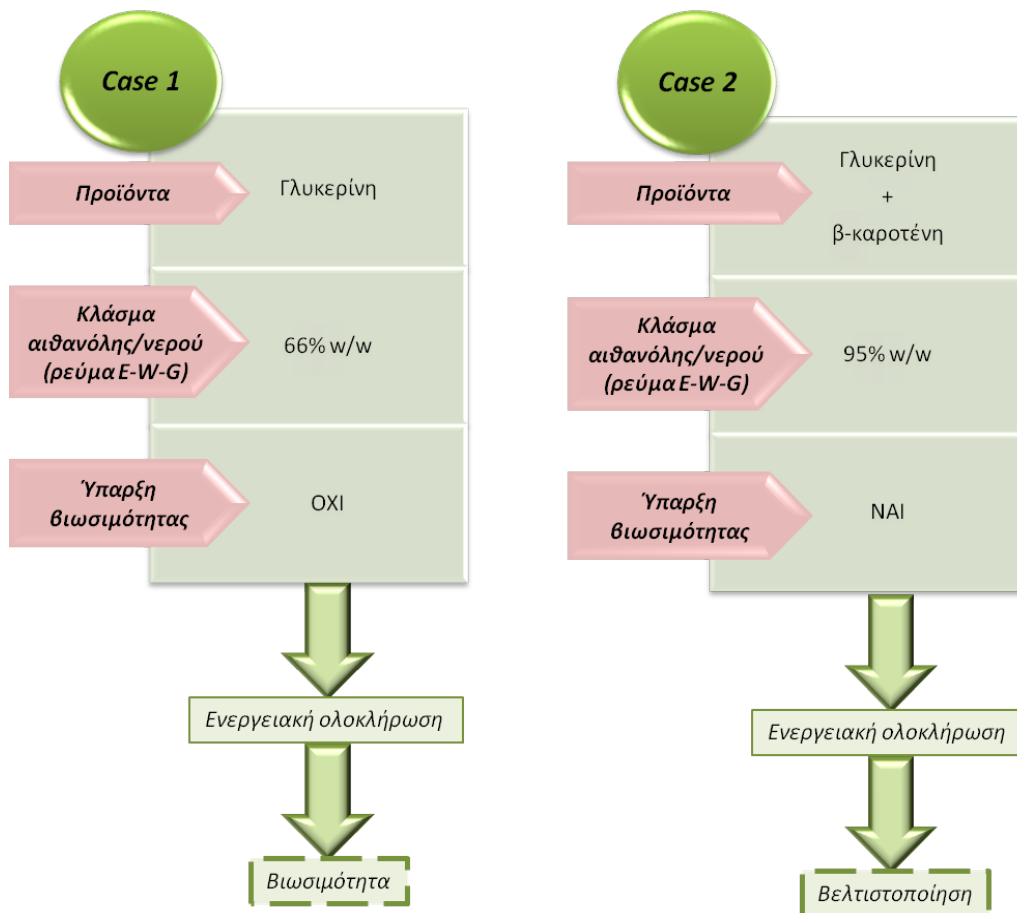
Το **Σχήμα 6.1** αποτελεί ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ροής του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης που αναπτύχθηκε στο Aspen Plus.



Σχήμα 6.1: Γενικό διάγραμμα ροής του διαχωρισμού

Το ρεύμα BOT είναι η καθαρή γλυκερίνη που παραλαμβάνουμε, το SIDE αποτελείται κυρίως από νερό και από ίχνη γλυκερίνης και αιθανόλης, ενώ το ρεύμα REC-ETH αντιπροσωπεύει την αιθανόλη που ανακυκλώνεται.

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθούν και πάλι δύο περιπτώσεις, αλλά αυτή τη φορά με διαφορετικά χαρακτηριστικά από αυτά του προηγούμενου κεφαλαίου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κύριος στόχος είναι η επίτευξη της βιωσιμότητας. Όταν στα προϊόντα της διεργασίας ανήκει και η β-καροτένη, τότε η διεργασία τυπικά είναι βιώσιμη, καθώς το κέρδος από την πώλησή της είναι πολύ υψηλό, με αποτέλεσμα να καλύπτει πλήρως τα οποιαδήποτε κόστη που προκύπτουν λόγω υψηλών ενεργειακών αναγκών. Μολοταύτα, υπάρχουν μεγάλα περιθώρια βελτιστοποίησης όσον αφορά το κόστος της αιθανόλης, αλλά και το ενεργειακό κόστος. Όταν, όμως, η γλυκερίνη είναι το μοναδικό προϊόν, τότε η διεργασία παύει να είναι βιώσιμη και απαιτείται να ολοκληρωθεί ενεργειακά. Έτσι, λοιπόν, οι δύο περιπτώσεις (cases) θα διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς την ύπαρξη της β-καροτένης ως τελικό προϊόν της συνολικής διεργασίας. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η καθαρότητα της αιθανόλης στο ρεύμα E-W-G του **Σχήματος 6.1** διαφέρει ανάλογα με την περίπτωση. Στο **Σχήμα 6.2** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα δύο cases με τα χαρακτηριστικά τους. Η ενεργειακή ολοκλήρωση πραγματοποιείται με τη χρήση συμβατικών και μη συμβατικών στηλών και θα αναλυθεί παρακάτω.



Σχήμα 6.2: Χαρακτηριστικά των δύο περιπτώσεων και απαιτούμενες ενέργειες

6.2. Ανάπτυξη μεθοδολογίας

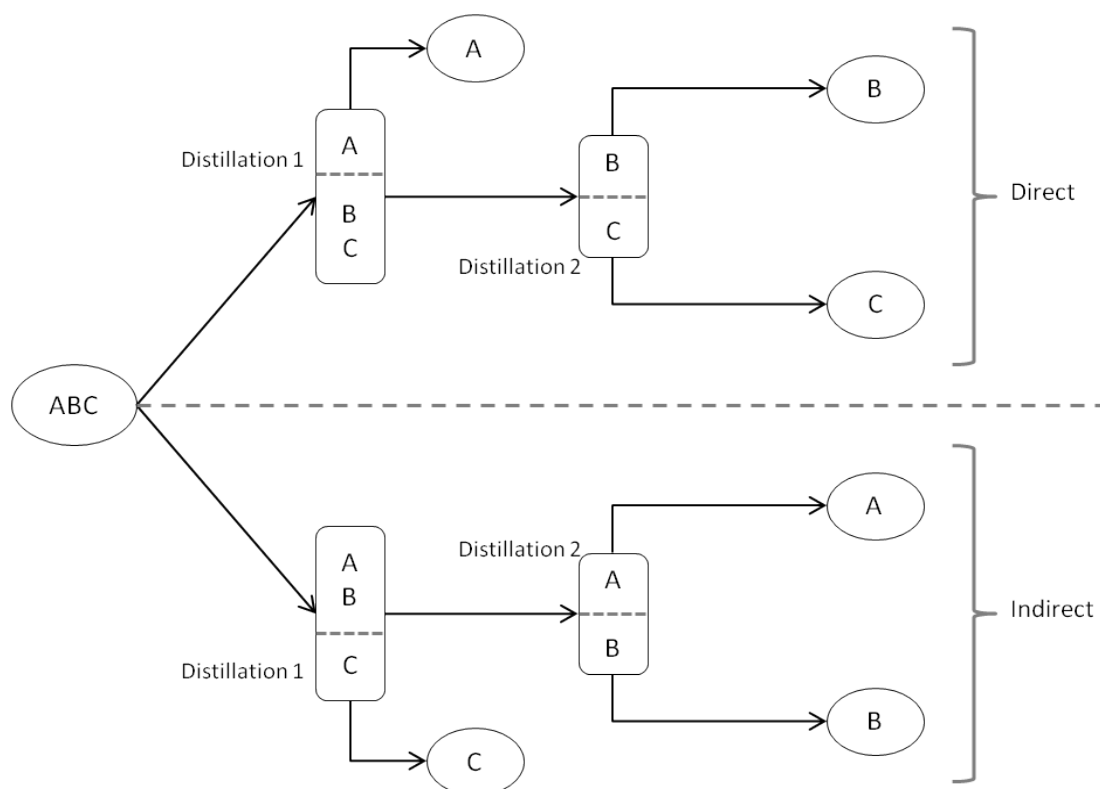
6.2.1 Γενικά για τους διαχωρισμούς

Σε κάθε περίπτωση διαχωρισμού που χρησιμοποιείται η διεργασία της απόσταξης, ο αριθμός των στηλών ορίζεται ανάλογα με το πλήθος των επιθυμητών προϊόντων και πιο συγκεκριμένα είναι ίσος με $n-1$, όπου n αντιπροσωπεύει τον αριθμό των επιθυμητών προϊόντων. Με τον όρο επιθυμητά προϊόντα δεν εννοούμε μόνο τα προϊόντα που θέλουμε να εκμεταλλευτούμε μετά το πέρας του διαχωρισμού (εδώ η γλυκερίνη), αλλά οποιαδήποτε συστατικά που διαχωρίζονται αυτούσια (όσες λιγότερες προσμίξεις) από το αρχικό μίγμα. Στη συγκεκριμένη μελέτη τα επιθυμητά προϊόντα είναι τρία: αιθανόλη, γλυκερίνη και νερό με προσμίξεις των προηγούμενων δύο. Επομένως σύμφωνα με τον παραπάνω κανόνα, ο αριθμός αποστακτικών στηλών που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης θα είναι δύο. Όμως, αυτό που χρειάζεται διευκρίνιση είναι η

σειρά εισαγωγής των στηλών, δηλαδή με ποια σειρά θα απομακρύνονται τα επιθυμητά προϊόντα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη συστηματοποίηση και αναλύεται αμέσως μετά.

6.2.2 Συστηματοποίηση

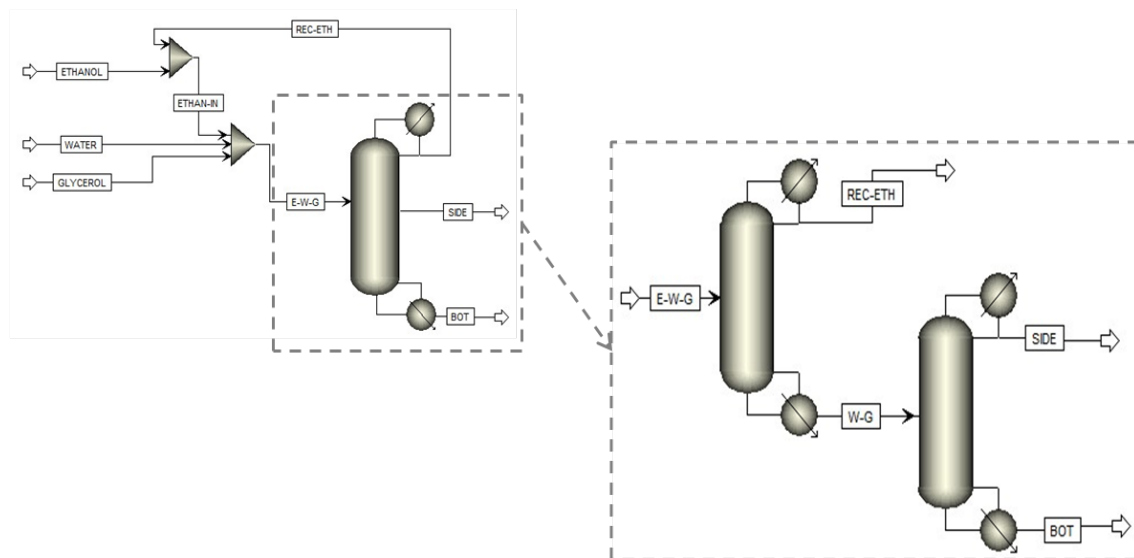
Η λειτουργία μίας συμβατικής αποστακτικής στήλης βασίζεται ουσιαστικά στις διαφορετικές πτητικότητες των προς διαχωρισμό συστατικών και έτσι το μίγμα χωρίζεται στα ελαφρύτερα και βαρύτερα προϊόντα ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στην αποστακτική στήλη. Για ένα πρόβλημα, λοιπόν, τεσσάρων συστατικών A, B, C και D (με A το ελαφρύτερο και D το βαρύτερο συστατικό) το μίγμα μπορεί να διαχωριστεί ως εξής: A-BCD, AB-CD και ABC-D, όπου τα συστατικά αριστερά της «-» αντιπροσωπεύουν τα προϊόντα κορυφής και αυτά της δεξιάς πλευράς αντιπροσωπεύουν τα προϊόντα του πυθμένα. Με βάση αυτή τη μεθοδολογία, το πρόβλημα διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα του **Σχήματος 6.3**.



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα διαχωρισμού μίγματος τριών συστατικών, όπου A: αιθανόλη (ελαφρύτερο), B: νερό (ενδιάμεσο) και C: γλυκερίνη (βαρύτερο) *

* Είναι γνωστό ότι σε κανένα διαχωρισμό δεν παρατηρείται ανάκτηση ενός προϊόντος 100%. Επομένως, και εδώ σε κάθε προϊόν A, B, C δεν υπάρχουν 100% καθαρά τα αντίστοιχα συστατικά, αλλά περιέχουν προσμίξεις από τα υπόλοιπα.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, όταν ο διαχωρισμός εστιάζει στην ανάκτηση των ελαφρύτερων συστατικών, τότε καλείται άμεσος (Direct), ενώ όταν εστιάζει στην ανάκτηση των βαρύτερων καλείται έμμεσος (Indirect). Σαν βασική περίπτωση για τα Case 1 και Case 2 λαμβάνεται ο Direct διαχωρισμός, όπως αναπαριστάται στο **Σχήμα 6.4**. Στην πρώτη στήλη λαμβάνει χώρα ανάκτηση της αιθανόλης ως προϊόν κορυφής, ενώ το μίγμα νερού/γλυκερίνης, ως προϊόν πυθμένα, τροφοδοτείται στη δεύτερη στήλη, όπου διαχωρίζεται με προϊόν κορυφής το νερό και προϊόν πυθμένα τη γλυκερίνη.



Σχήμα 6.4: Διάγραμμα ροής Direct διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης

6.2.3 Προσδιορισμός συστάσεων

Μετά το πέρας της συστηματοποίησης, το επόμενο στάδιο είναι ο προσδιορισμός της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης για κάθε πιθανή αλληλουχία αποστακτικών στηλών (sequence) που χρησιμοποιείται. Για τον προσδιορισμό όλων των χαρακτηριστικών λειτουργίας κάθε στήλης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των Fenske-Underwood-Gilliland και τα ισοζύγια μάζας της κάθε στήλης. Έτσι, τα μοναδικά δεδομένα που απαιτούνται για τον ενεργειακό προσδιορισμό κάθε υποψήφιας αλληλουχίας είναι η ροή και η σύσταση της τροφοδοσίας.

Με βάση αυτά τα δεδομένα, μπορούν να υπολογιστούν οι συστάσεις των προϊόντων της κορυφής και του πυθμένα των αποστακτικών στηλών χρησιμοποιώντας έναν Recovery Matrix σαν αυτόν που παρουσιάζεται στον **Πίνακα 6-A**. Κάθε γραμμή του πίνακα

αναφέρεται σε κάθε συστατικό και κάθε στήλη του στο επιθυμητό προϊόν. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο συγκεκριμένο πρόβλημα τα συστατικά και τα επιθυμητά προϊόντα ταυτίζονται, γεγονός που δεν είναι απαραίτητο, καθώς υπάρχουν περιπτώσεις όπου τα συστατικά είναι πολλά και τα επιθυμητά προϊόντα είναι συγκεκριμένες ομάδες συστατικών.

Πίνακας 6-A: Ενδεικτικός Recovery Matrix κατά mol

	A	B	C
Αιθανόλη	0,98	0,02	0
Νερό	0,01	0,98	0,01
Γλυκερίνη	0	0,02	0,98

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι σε κάθε προϊόν (A, B ή C) επιθυμούμε συγκεκριμένα συστατικά και σε ορισμένες συστάσεις:

(A) → 98% αιθανόλης, 1% νερού και 0% γλυκερίνης

(B) → 2% αιθανόλης, 98% νερού και 2% γλυκερίνης

(C) → 0% αιθανόλης, 1% νερού και 98% γλυκερίνης

Επομένως, με βάση το διάγραμμα ροής του **Σχήματος 6.4** και λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα στο **Σχήμα 6.3** για τον Direct διαχωρισμό θα ισχύει για κάθε ρεύμα:

- REC-ETH (A): 98% αιθανόλης και 1% νερού
- W-G: 2% αιθανόλης, 99% νερού, 100% γλυκερίνης
- SIDE (B): 2% αιθανόλης, 98% νερού και 2% γλυκερίνης
- BOT (C): 1% νερού και 98% γλυκερίνης

Σύμφωνα με τα παραπάνω, λοιπόν, γνωρίζοντας τη σύσταση και την παροχή της τροφοδοσίας μπορούμε να προσδιορίσουμε τις ποσότητες του κάθε συστατικού στα προϊόντα. Επομένως, καθορίζοντας τον Recovery Matrix καθίσταται δυνατή η εκτίμηση της ενεργειακής κατανάλωσης της κάθε στήλης.

6.2.4 Θερμικά ολοκληρωμένες στήλες

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η χρήση θερμικά ολοκληρωμένων στηλών ικανών να αντικαταστήσουν τις δύο συμβατικές περιπτώσεις Direct και Indirect που αναλύθηκαν σε προηγούμενες σελίδες. Ο κύριος σκοπός της χρήσης τους είναι η δυνατότητα ελάττωσης της απαιτούμενης ενέργειας για την επίτευξη του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης.

Ο περιορισμός των συμβατικών στηλών είναι ότι πρέπει να αποτελούνται από έναν αναβραστήρα και έναν συμπυκνωτήρα. Είναι, όμως, δυνατό να χρησιμοποιηθούν ροές, έτσι ώστε να παρέχουν ένα ποσοστό της απαιτούμενης μεταφοράς θερμότητας με άμεση επαφή [118]. Αυτή η μεταφορά θερμότητας με άμεση επαφή είναι γνωστή ως θερμική ολοκλήρωση. Στην παρούσα μελέτη, οι περιπτώσεις ολοκληρωμένων στηλών που αναπτύχθηκαν είναι:

- i. Side Rectifier
- ii. Prefractionator
- iii. Sloppy Split
- iv. Side Stripper

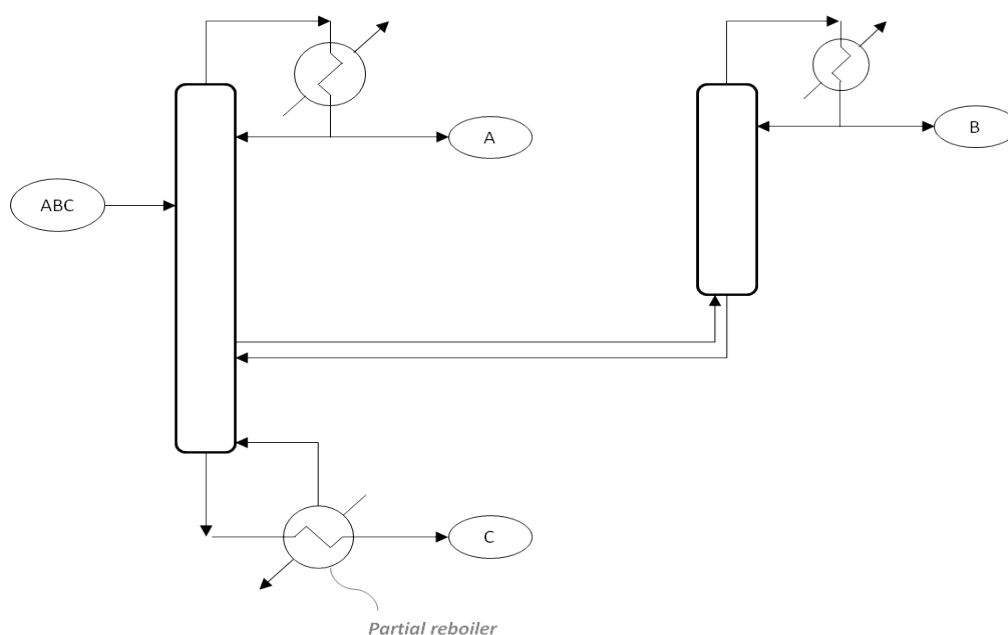
Οι περιπτώσεις i-iii χρησιμοποιούνται για να αντικαταστήσουν τον συμβατικό (Simple) Direct διαχωρισμό, ενώ η τέταρτη για να αντικαταστήσει τον (Simple) Indirect. Εντούτοις, σαν βασική περίπτωση θεωρείται ο Simple Direct και οι υπόλοιποι τύποι στηλών θα μελετηθούν για να βρεθεί αν θα καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια από αυτόν. Συνολικά, λοιπόν, οι τύποι στηλών (configurations)* που θα μελετηθούν θα είναι:

- I. Side Rectifier
- II. Side Stripper
- III. Prefractionator
- IV. Sloppy Split
- V. Simple Direct
- VI. Simple Indirect

I. Side Rectifier

Ο Side Rectifier μπορεί να σχεδιαστεί ως δύο στήλες, όπου η πρώτη είναι μία συμβατική στήλη με έναν συμπυκνωτήρα και ένα μερικό αναβραστήρα (**Σχήμα 6.5**). Η δεύτερη είναι σχεδιασμένη ως μία παράπλευρη στήλη με την παροχή ατμού να βρίσκεται μία βαθμίδα χαμηλότερα από τη βαθμίδα τροφοδοσίας. Το υγρό που εισέρχεται στον αναβραστήρα και ο ατμός που εξέρχεται από αυτόν μπορούν να υπολογιστούν από την ισορροπία ατμού-υγρού [118].

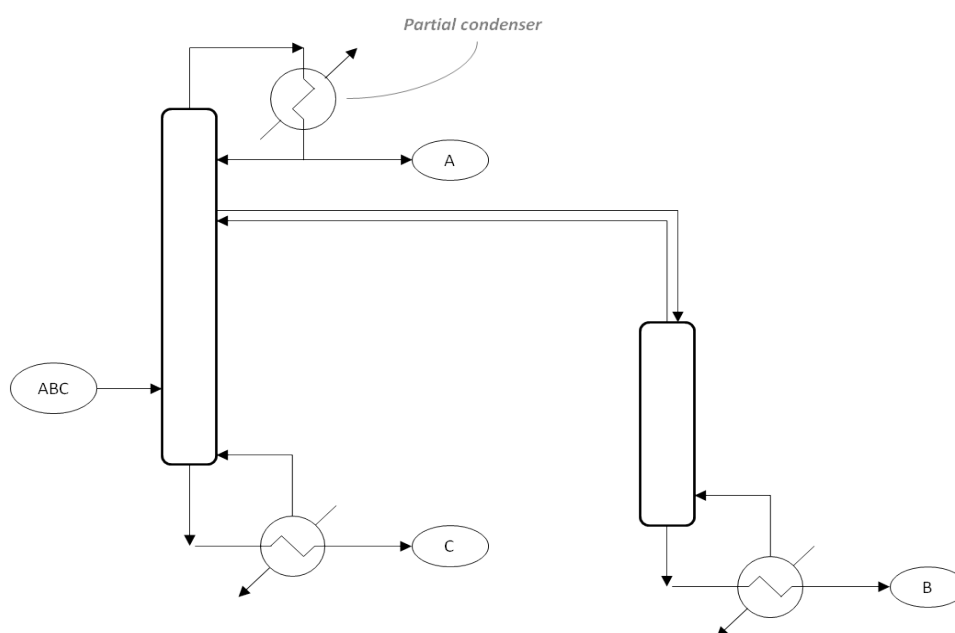
* Τα configurations Petlyuk, Side Vapor Draw και Side Liquid Draw ήταν αδύνατο να εφαρμοστούν για το διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης.



Σχήμα 6.5: Σχηματική απεικόνιση του Side Rectifier

II. Side Stripper

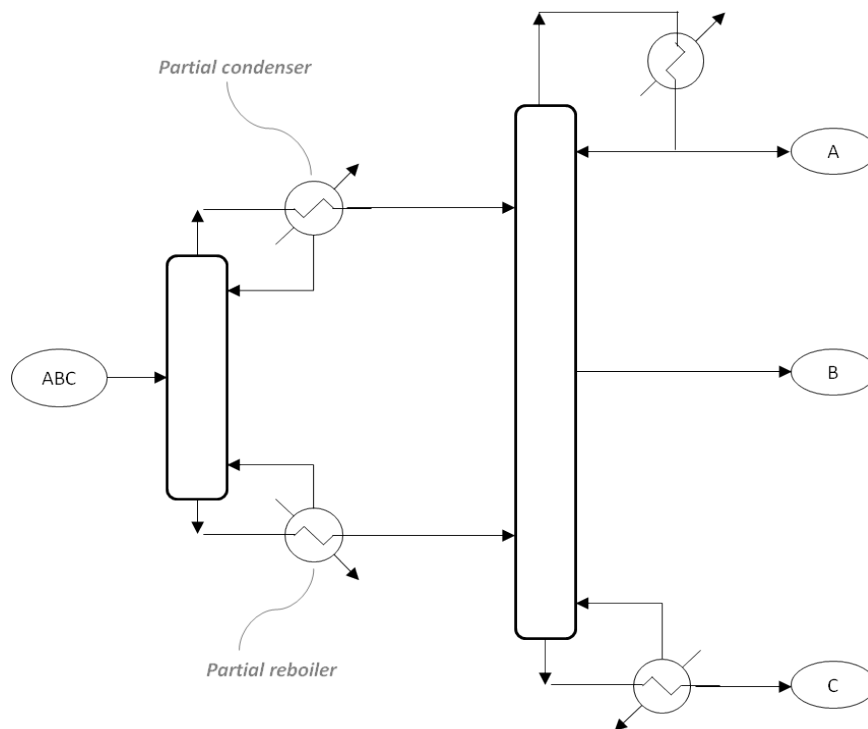
Ο Side Stripper σχεδιάζεται ως δύο στήλες, με την πρώτη να αποτελείται από ένα μερικό συμπυκνωτήρα και έναν αναβραστήρα (Σχήμα 6.6) και τη δεύτερη να σχεδιάζεται ως μία παράπλευρη στήλη με την παροχή υγρού να βρίσκεται μία βαθμίδα πάνω από τη βαθμίδα τροφοδοσίας. Ο ατμός που εισέρχεται στον συμπυκνωτήρα και το υγρό που εξέρχεται από αυτόν μπορούν να υπολογιστούν από την ισορροπία ατμού-υγρού [118].



Σχήμα 6.6: Σχηματική απεικόνιση του Side Stripper

III. Prefractionator

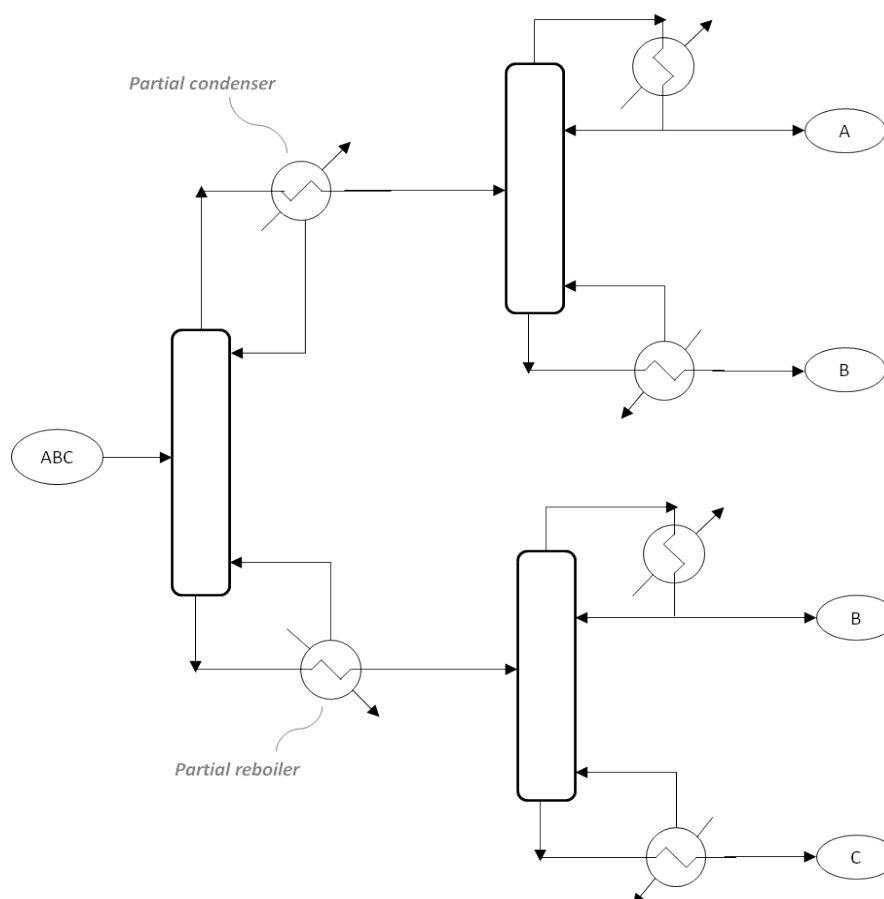
Η πρώτη στήλη της διάταξης αυτής (prefractionator) αποτελείται από ένα μερικό συμπυκνωτήρα και ένα μερικό αναβραστήρα (Σχήμα 6.7). Αρχικά, λαμβάνει χώρα ένας γενικός διαχωρισμός, έτσι ώστε το συστατικό B (ενδιάμεσο στη σειρά πτητικότητας) να μοιραστεί μεταξύ της κορυφής και του πυθμένα της στήλης. Στο πάνω τμήμα του prefractionator διαχωρίζεται το μίγμα AB από το συστατικό C (χαμηλής πτητικότητας), ενώ στο κάτω τμήμα διαχωρίζεται το μίγμα BC από το συστατικό A (υψηλής πτητικότητας). Συνεπώς, και στα δύο τμήματα πραγματοποιείται διαχωρισμός ενός μόνο συστατικού από το προϊόν του αντίστοιχου τμήματος.



Σχήμα 6.7: Σχηματική απεικόνιση του Prefractionator

IV. Sloppy Split

Η διάταξη του Σχήματος 6.8 προσφέρει παράλληλα μονοπάτια διαχωρισμού ενός μίγματος. Με μία πρώτη ματιά, φαίνεται ότι μειονεκτεί όσον αφορά στη χρήση του εξοπλισμού, αφού αποτελείται από τρεις αντί για δύο στήλες και επιπλέον το συστατικό B παράγεται και στις δύο τελευταίες στήλες. Παρ' όλα αυτά, μπορεί να είναι μια χρήσιμη διάταξη σε κάποιες περιπτώσεις [118].

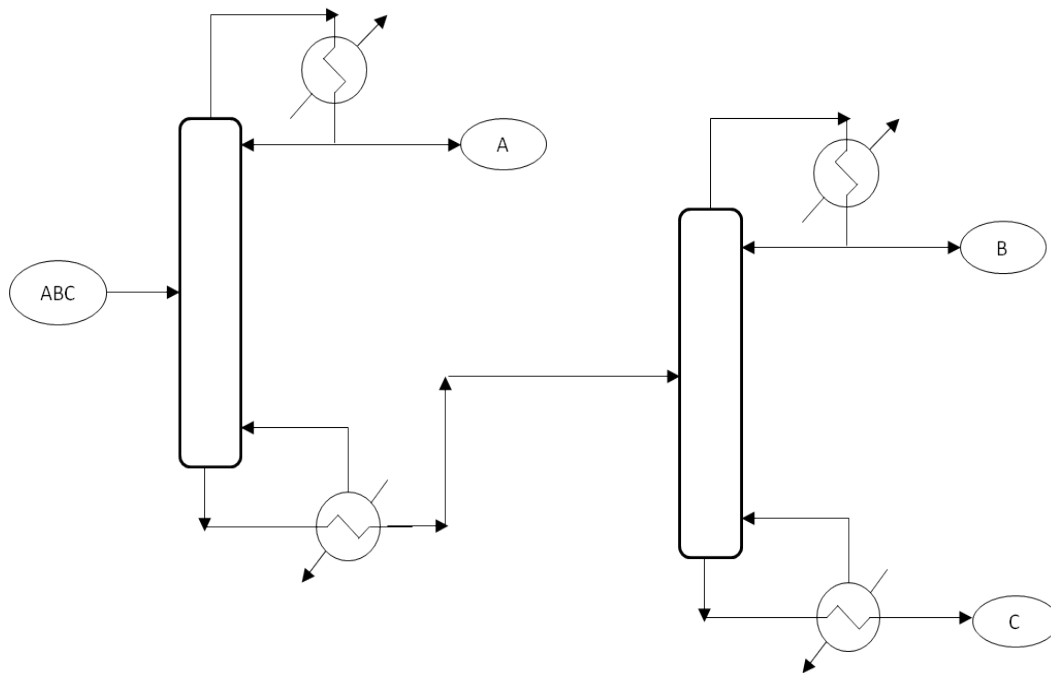


Σχήμα 6.8: Σχηματική απεικόνιση του Sloppy Split

Οι παραπάνω στήλες μπορούν, θεωρητικά, να λειτουργούν υπό διαφορετικές πιέσεις. Επίσης, η κατανομή του ενδιάμεσου συστατικού B μεταξύ της δεύτερης και τρίτης στήλης αποτελεί πρόσθετο βαθμό ελευθερίας του σχεδιασμού. Επομένως, η δυνατότητα μεταβολής των πιέσεων και η κατανομή του ενδιάμεσου προϊόντος παρέχουν επιπλέον ελευθερία σε αλλαγές των φορτίων και σταδίων όπου τροφοδοτείται ή απορρίπτεται θερμότητα από την απόσταξη [118].

V. Simple Direct

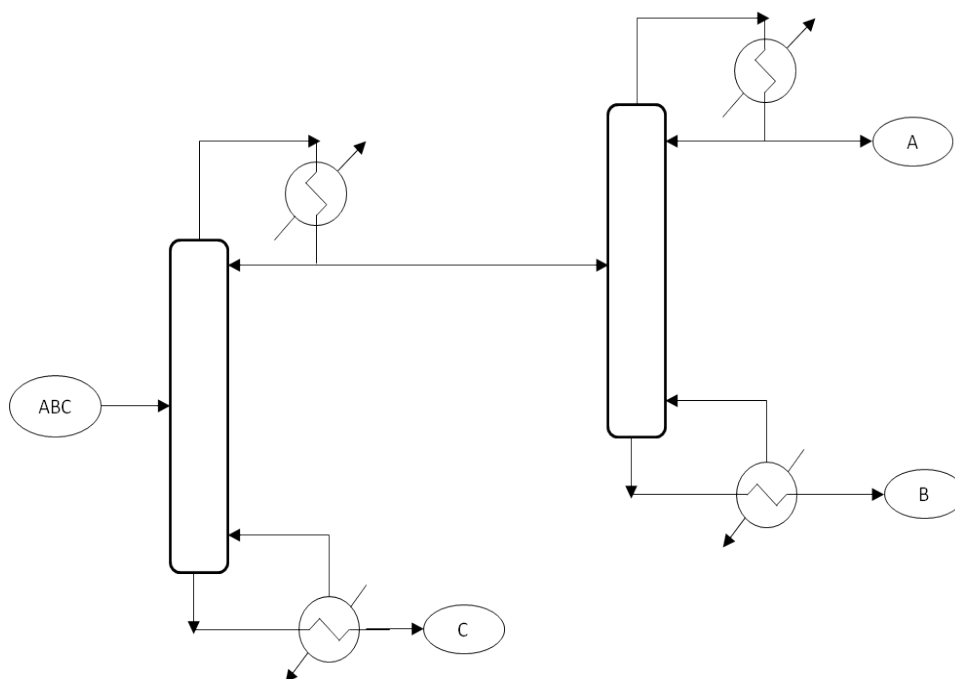
Η διάταξη αυτή αποτελεί τη βασική περίπτωση στην παρούσα μελέτη, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Πρώτα διαχωρίζεται από το αρχικό μίγμα το ελαφρύτερο συστατικό A και παραπάνω. Πρώτα διαχωρίζεται από το αρχικό μίγμα το ελαφρύτερο συστατικό A και στη συνέχεια το υπολειπόμενο BC διαχωρίζεται στα συστατικά του B και C (Σχήμα 6.9).



Σχήμα 6.9: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης Simple Direct

VI. Simple Indirect

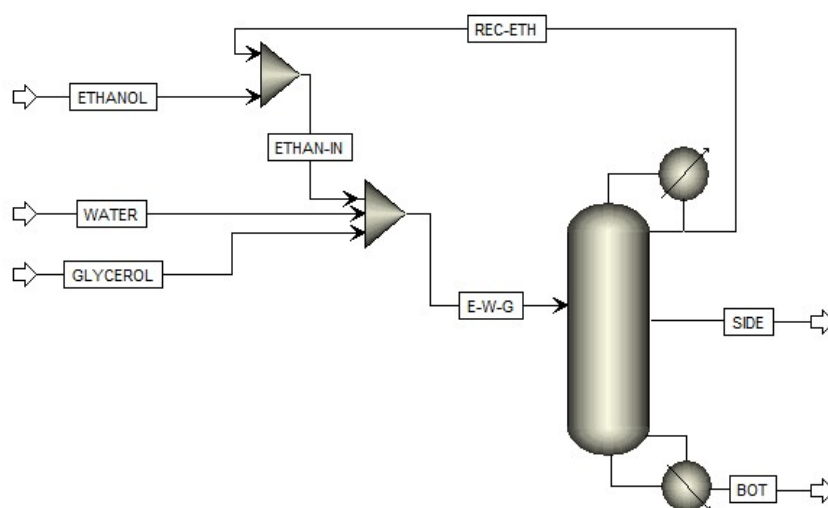
Στη συγκεκριμένη διάταξη ανακτάται πρώτα το βαρύτερο συστατικό του αρχικού μίγματος (C) και στη συνέχεια, στη δεύτερη αποστακτική στήλη, διαχωρίζεται το αποσταγμένο μίγμα στα συστατικά του A και B (Σχήμα 6.10).



Σχήμα 6.10: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης Simple Indirect

6.3. Σχεδιασμός προβλήματος

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, οι κυρίαρχοι στόχοι (εκτός της ενεργειακής εξοικονόμησης) είναι η ανακυκλοφορία της αιθανόλης και ο καθαρισμός της γλυκερίνης. Σύμφωνα με το πρώτο διάγραμμα ροής στην αρχή του κεφαλαίου (το οποίο για διευκόλυνση παρουσιάζεται ξανά στο **Σχήμα 6.11**), η σύσταση και η ροή της τροφοδοσίας του διαχωρισμού (E-W-G) μπορεί να αλλάζει ανάλογα με την ανάκτηση της αιθανόλης (REC-ETH) που θέλουμε να πετύχουμε και ανάλογα με την παροχή της αιθανόλης (ETHANOL) που επιθυμούμε. Ως συνέπεια, μεταβάλλεται και η ενεργειακή κατανάλωση του διαχωρισμού. Επομένως, οι τιμές του Recovery Matrix (σύσταση και ροή τροφοδοσίας) και η ροή του ρεύματος ETHANOL αποτελούν σημαντικούς βαθμούς ελευθερίας για τον ενεργειακό προσδιορισμό. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ροές των ρευμάτων WATER και GLYCEROL είναι γνωστές και παραμένουν σταθερές σε όλες τις μελετώμενες περιπτώσεις.



Σχήμα 6.11: Γενικό διάγραμμα ροής του διαχωρισμού μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης

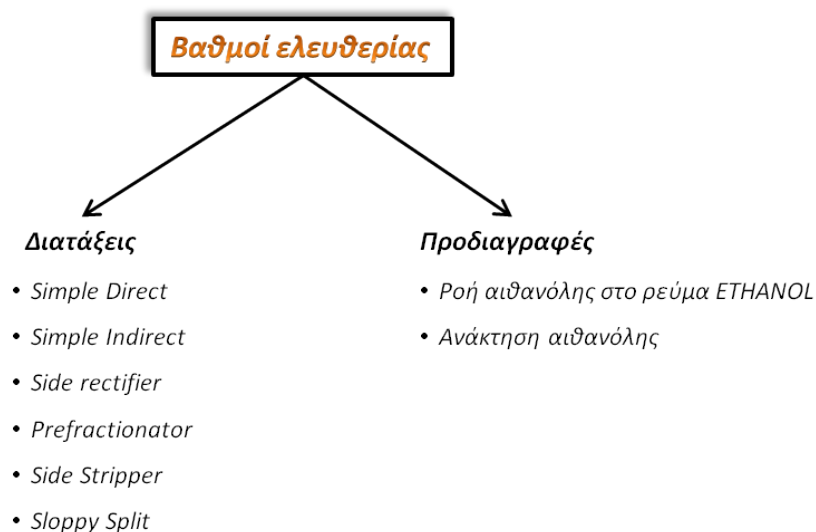
Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι η παροχή της αιθανόλης (ETHANOL), η παροχή της ανακυκλοφορίας της αιθανόλης και η σύστασή της (REC-ETH) είναι τρεις μεταβλητές, οι οποίες είναι ανά δύο ανεξάρτητες και πρέπει να καθορίζονται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε η σύσταση της αιθανόλης με βάση το νερό ($\text{kg}_{\text{eth}} / [\text{kg}_{\text{eth}} + \text{kg}_{\text{wat}}]$) να ισούται με 66% (Case 1) ή 95% (Case 2) στο ρεύμα E-W-G. Στην παρούσα μελέτη επιλέγονται ως ανεξάρτητες μεταβλητές η παροχή της αιθανόλης στο ρεύμα ETHANOL και η παροχή της ανακυκλοφορίας στο ρεύμα REC-ETH.

6.3.1. Χαρακτηριστικά διαχωρισμού

Η ιδιαιτερότητα του παρόντος συστήματος διαχωρισμού έγκειται στο γεγονός ότι το παρόν τριαδικό μίγμα εμφανίζει αζεότροπο αιθανόλης/νερού. Η παρουσία του αζεότροπου καθιστά ανέφικτη την πλήρη ανάκτηση της αιθανόλης, αφού δημιουργείται ένα ακόμα προϊόν στην αζεοτροπική σύσταση. Έτσι, τα πιθανά προϊόντα δεν είναι πλέον τρία αλλά τέσσερα και συγκεκριμένα σε φθίνουσα σειρά πτητικότητας θα είναι: αιθανόλη/νερό, αιθανόλη, νερό και γλυκερίνη. Επιπροσθέτως, στα αζεοτροπικά μίγματα δεν ισχύει πλέον η ίδια σειρά πτητικότητας μεταξύ των συστατικών, με αποτέλεσμα να μην ισχύουν και οι κλασσικές εξισώσεις των Fenske-Underwood-Gilliland για τον χαρακτηρισμό των στηλών. Επομένως, ο προσδιορισμός των βαθμίδων και του λόγου αναρροής σε στήλες που εμφανίζουν αζεοτροπικά προϊόντα γίνεται με χρήση των «Γραμμών Απόσταξης (Distillation Lines)», ενώ η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο 5.2 δεν ισχύει. Ανιχνεύεται ότι σε χαμηλές πιέσεις, το αζεοτροπικό προϊόν αιθανόλης/νερού χάνεται. Άρα, για την αποφυγή του επιλέγεται ως πίεση λειτουργίας αυτή των 2,67 kPa και ως επακόλουθο, ισχύει η παραπάνω μεθοδολογία.

Μία ακόμη ιδιαιτερότητα αυτού του διαχωρισμού αποτελεί η πολύ μικρή ποσότητα γλυκερίνης σε σχέση με αυτή της αιθανόλης και του νερού καθιστώντας το διαχωρισμό αρκετά δύσκολο, αφού επιθυμούμε να ανακτηθεί η μέγιστη ποσότητα γλυκερίνης.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, οι βαθμοί ελευθερίας για τη μελέτη της ενεργειακής μείωσης στο σύστημα διαχωρισμού, υπό την προϋπόθεση ότι λαμβάνουμε καθαρή όλη τη γλυκερίνη και ότι ανακυκλοφορούμε την αιθανόλη, παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 6.12: Βαθμοί ελευθερίας του συστήματος διαχωρισμού

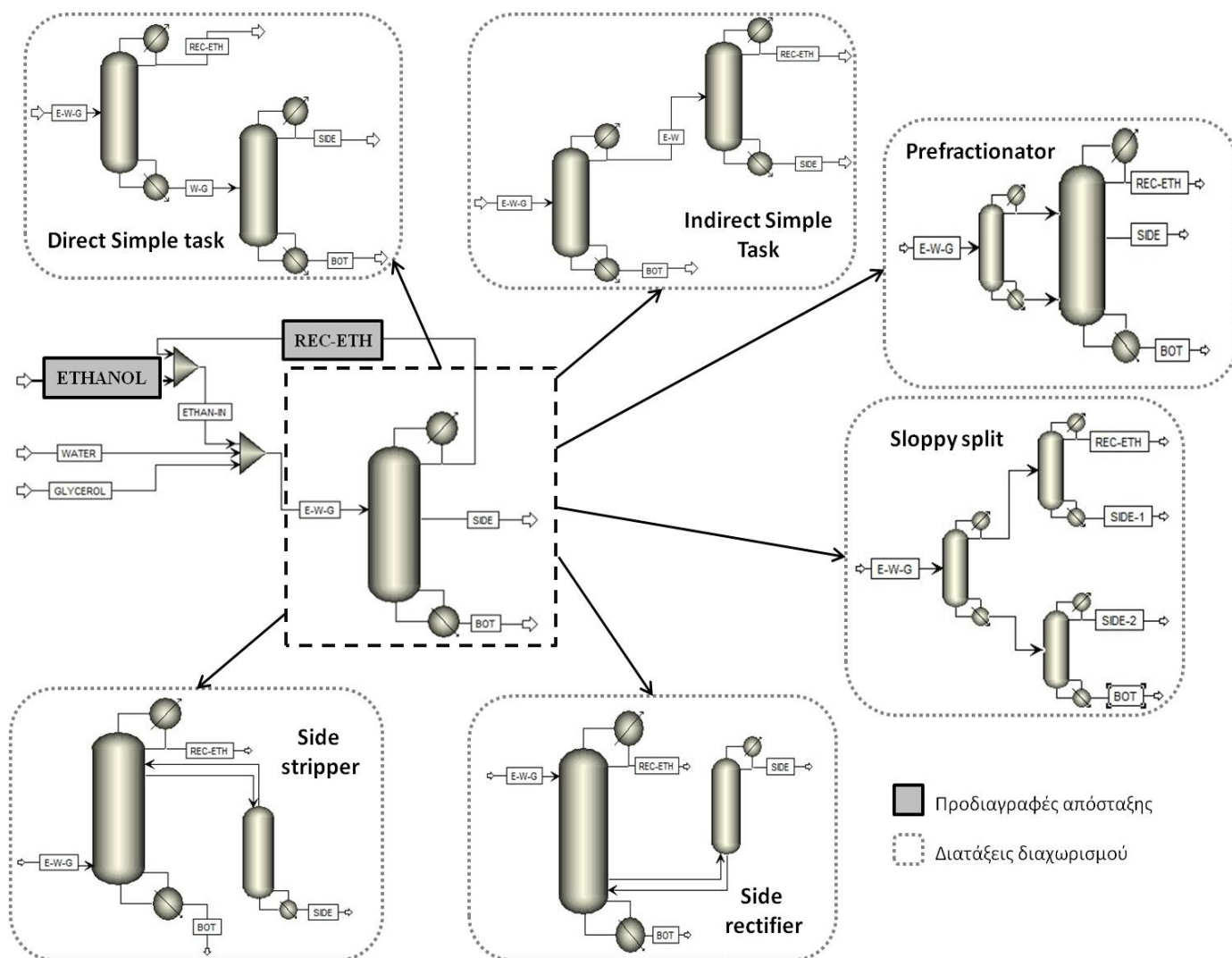
Οι υπό μελέτη προδιαγραφές του διαχωρισμού επηρεάζουν αρκετά το ενεργειακό κόστος και το κόστος της αιθανόλης.

Ροή αιθανόλης στο ρεύμα ETHANOL: Η αρχική είσοδος της αιθανόλης, για σταθερή ανακυκλοφορία της, επιφέρει πολύ μικρή επίδραση από ενεργειακής σκοπιάς, αλλά επηρεάζει άμεσα το κόστος σε αιθανόλη. Το γεγονός αυτό καθιστά επιτακτική την ανάγκη μείωσης ή ακόμα και εξάλειψης του ρεύματος αυτού μέσω συνεχούς εσωτερικής ανακυκλοφορίας της αιθανόλης στο κλειστό σύστημα διαχωρισμού.

Ανάκτηση αιθανόλης: Με την επιβολή υψηλής ανάκτησης της αιθανόλης επιστρέφεται περισσότερη αιθανόλη στην αρχική τροφοδοσία, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός να λειτουργεί με μεγαλύτερες παροχές. Πιο συγκεκριμένα, διατηρώντας σταθερή την αρχική ροή αιθανόλης (ETHANOL) και αυξάνοντας το ποσοστό ανακυκλοφορίας (REC-ETH), παρατηρείται μείωση της σύστασης του ανακυκλοφορούμενου ρεύματος σε αιθανόλη, αφού αυξάνεται η ποσότητα νερού στην ανακυκλοφορία. Έτσι, παρατηρείται να μην μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων του διαχωρισμού, αλλά η αύξηση των παροχών οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση της ενέργειας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, όσον αφορά τις προδιαγραφές, είναι αναγκαία η επιλογή χαμηλής ανακυκλοφορίας, έτσι ώστε ο διαχωρισμός να λειτουργεί με μικρές παροχές και κατ' επέκταση με χαμηλό ενεργειακό κόστος. Επιπλέον, είναι σημαντικό να επιτευχθεί μικρή έως και καθόλου ποσότητα αιθανόλης στην αρχική τροφοδοσία με στόχο τη μείωση του κόστους πρώτων υλών. Επομένως, για κάθε διάταξη θα γίνεται έλεγχος σε όλα τα επιτρεπτά ζεύγη των δύο προδιαγραφών. Βεβαίως, είναι αναμενόμενο ότι οι προδιαγραφές που θα δίνουν την ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση (ανά διάταξη) να μην παρουσιάζονται για χαμηλές ή μηδενικές παροχές αιθανόλης (ETHANOL), καθώς το κόστος της αιθανόλης δεν συνδέεται απαραίτητα με το ενεργειακό κόστος.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται, καθώς και οι προδιαγραφές του διαχωρισμού.



Σχήμα 6.13: Σχηματική απεικόνιση των βαθμών ελευθερίας του συστήματος

6.4. Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δίνονται στους **Πίνακες 6-B** και **6-Γ** για 66% w/w και 95% w/w σύσταση αιθανόλης στο ρεύμα E-W-G αντίστοιχα. Ο πρώτος πίνακας αναφέρεται στην παραγωγή γλυκερίνης, ενώ ο δεύτερος στην ταυτόχρονη παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης. Στο πάνω τμήμα των πινάκων παρουσιάζεται η βέλτιστη (μικρότερη) ενεργειακή κατανάλωση συναρτήσει του ποσοστού ανάκτησης της αιθανόλης με την αρχική ροή της αιθανόλης να τείνει στο μηδέν (1 kg/hr) και να μη μεταβάλλεται. Δηλαδή, παρατηρούμε τις αλλαγές στο ενεργειακό κόστος για σχεδόν πλήρη ανακυκλοφορία της αιθανόλης. Στο κατώτερο τμήμα φαίνεται και πάλι η βέλτιστη (μικρότερη) ενεργειακή κατανάλωση, αλλά σε αυτή την περίπτωση οι δύο προδιαγραφές είναι ελεύθερες να μεταβάλλονται.

Πίνακας 6-Β: Αποτελέσματα για 66% w/w σύσταση αιθανόλης στο ρεύμα E-W-G

	CASE 1: 66%	Utilities						Ροή αιθανόλης (ETHANOL) (kg/hr)	Ανάκτηση αιθανόλης (%)
		Ετήσιο κόστος (\$)	Εξοικονόμηση (%)	HOT		COLD			
				Ενέργεια (MW)	Εξοικονόμηση (MW)	Ενέργεια (MW)	Εξοικονόμηση (MW)		
1 ελεύθερη μεταβλητή	Simple Direct	50.228		0,25		-0,24		1	99,97
	Prefractionator	101.519	-102,1	0,37	-0,12	-0,38	-0,14	1	99,96
	Side Rectifier	53.890	-7,3	0,35	-0,1	-0,23	0,01	1	99,98
	Side Rectifier	50.228	0,0	0,31	-0,06	-0,22	0,02	22,54	99,44
	Sloppy Split	75.596	-50,5	0,261	-0,011	-0,334	-0,094	1	99,96
	Simple Indirect	73.846	-47,0	0,315	-0,065	-0,305	-0,065	1	99,96
	Side Stripper	122.055	-143,0	0,865	-0,615	-0,332	-0,092	1	99,96
2 ελεύθερες μεταβλητές	Simple Direct	35.349	29,6	0,158	0,092	-0,155	0,085	217,78	90,80
	Prefractionator	57.243	-14,0	0,181	0,07	-0,25	-0,01	91,70	96,12
	Side Rectifier	33.450	33,4	0,09	0,16	-0,161	0,079	152,83	95,24
	Sloppy Split	49.885	0,7	0,165	0,085	-0,23	0,01	135,25	94,04
	Simple Indirect	35.207	29,9	0,156	0,094	-0,154	0,086	221,60	90,35
	Side Stripper	58.196	-15,9	0,41	-0,16	-0,159	0,081	126,08	94,67

Πίνακας 6-Γ: Αποτελέσματα για 95% w/w σύσταση αιθανόλης στο ρεύμα E-W-G

2 ελεύθερη μεταβλητή	CASE 2: 95%	Utilities						Ροή αιθανόλης (ETHANOL) (kg/hr)	Ανάκτηση αιθανόλης (%)
		Ετήσιο κόστος (\$)	Εξοικονόμηση (%)	HOT		COLD			
				Ενέργεια (MW)	Εξοικονόμηση (MW)	Ενέργεια (MW)	Εξοικονόμηση (MW)		
1 ελεύθερη μεταβλητή	Simple Direct	275.301		1,19		-1,12		1	99,97
	Prefractionator	664.124	-141,2	2,34	-1,15	-2,35	-1,23	1	99,96
	Side Rectifier	306.144	-11,2	2,27	-1,08	-1,10	0,02	1	99,97
	Side Rectifier	275.301	0,0	1,69	-0,5	-0,94	0,18	423	87,99
	Sloppy Split	478.994	-74,0	1,45	-0,26	-1,99	-0,87	1	99,96
	Simple Indirect	449.856	-63,4	1,81	-0,62	-1,75	-0,63	1	99,96
	Side Stripper	520.091	-88,9	3,66	-2,47	-1,42	-0,3	1	99,96
2 ελεύθερες μεταβλητές	Simple Direct	190.692	30,7	0,74	0,45	-0,73	0,39	2060	14,34
	Prefractionator	325.212	-18,1	0,84	0,35	-1,33	-0,21	1030	56,80
	Side Rectifier	169.078	38,6	0,37	0,82	-0,70	0,42	1717	39,71
	Sloppy Split	299.951	-9,0	0,75	0,44	-1,26	-0,14	1144	52,04
	Simple Indirect	215.953	21,6	0,83	0,36	-0,83	0,29	2060	14,34
	Side Stripper	274.871	0,2	1,89	-0,7	-0,74	0,38	1144	52,04

Στην πρώτη στήλη των παραπάνω πινάκων παρουσιάζονται οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται, οι οποίες έχουν αναλυθεί προηγουμένως. Στη δεύτερη και τρίτη στήλη αναγράφονται το ετήσιο κόστος του διαχωρισμού και το ποσοστό εξοικονόμησης από τη βασική περίπτωση (διάταξη Simple Direct με το πορτοκαλί φόντο) αντίστοιχα. Υπενθυμίζουμε ότι η βασική περίπτωση αναφέρεται στη χρήση συμβατικών στηλών, όπου

στην πρώτη στήλη απομακρύνεται η αιθανόλη και στη δεύτερη λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός γλυκερίνης/νερού. Στην τέταρτη και πέμπτη στήλη παρουσιάζονται οι θερμές παροχές για τη χρήση κάθε διάταξης και η εξοικονόμηση που παρατηρείται σε σχέση με τη βασική περίπτωση. Αντίστοιχα στην έκτη και έβδομη στήλη δίνονται τα ίδια αποτελέσματα, μόνο που αφορούν τις ψυχρές παροχές. Τέλος, στην όγδοη και ένατη στήλη αναγράφονται οι τιμές των προδιαγραφών κάθε διάταξης για το ελάχιστο ενεργειακό κόστος της δεύτερης στήλης.

Οι εξοικονομήσεις που αναγράφονται στους πίνακες, είτε είναι κόστους είτε ενέργειας, έχουν υπολογιστεί ως προς τις αντίστοιχες τιμές της βασικής περίπτωσης, η οποία είναι αυτή με το πορτοκαλί φόντο (Simple Direct). Τα κελιά των πινάκων που είναι χρωματισμένα ροζ αντιπροσωπεύουν ενεργειακά κόστη μεγαλύτερα από αυτό της βασικής περίπτωσης, επομένως οι αντίστοιχοι συνδυασμοί διατάξεων και ελεύθερων μεταβλητών απορρίπτονται ως πιθανές λύσεις. Το πράσινο φόντο χαρακτηρίζει τους συνδυασμούς αυτούς που από ενεργειακής σκοπιάς θεωρούνται καλύτερες λύσεις από τη βασική περίπτωση.

Ουσιαστικά, αυτό που επιδιώκουμε είναι η μείωση της ενέργειας (MW) και συνεπώς η μείωση του ετήσιου κόστους (\$), γεγονός, όμως που δε συμβαδίζει με την κατανάλωση σε αιθανόλη. Αυτό φαίνεται και αν συγκρίνουμε το πάνω τμήμα των πινάκων με το κάτω. Παρατηρούμε ότι τα ενεργειακά κόστη κάθε διάταξης είναι χαμηλότερα όταν είναι ελεύθερες και οι δύο μεταβλητές, παρά όταν είναι ελεύθερη να μεταβάλλεται μόνο η ανάκτηση αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται εξοικονόμηση ύψους 33,4% για την Case 1 και 38,6% για την Case 2 με χρήση της διάταξης του Side Rectifier. Όμως, οι αντίστοιχες ροές αιθανόλης (ETHANOL) είναι αρκετά υψηλές (Case 1: 152,83kg/hr, Case 2: 1717 kg/hr) με αποτέλεσμα να αυξάνεται κατά πολύ το κόστος σε αιθανόλη. Συγκεκριμένα για κάθε Case το κόστος αιθανόλης θα είναι:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Eth} = 152,83 \text{ kg/hr} \\ \text{Price} = 0,577 \text{ \$/kg} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Ετήσιο κόστος} = 152,83 \text{ kg/hr} \cdot 0,577 \text{ \$/kg} \cdot 8000 \text{ hr/yr} = \underline{706.000 \text{ \$/yr}}$$

Case 1

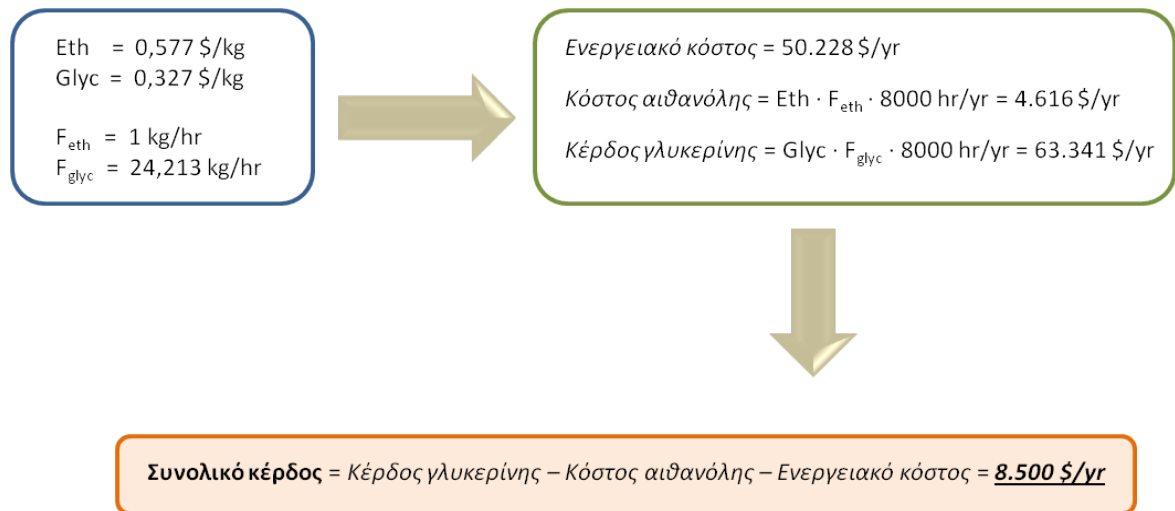
$$\left. \begin{array}{l} \text{Eth} = 1717 \text{ kg/hr} \\ \text{Price} = 0,577 \text{ \$/kg} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Ετήσιο κόστος} = 1717 \text{ kg/hr} \cdot 0,577 \text{ \$/kg} \cdot 8000 \text{ hr/yr} = \underline{7.926.000 \text{ \$/yr}}$$

Case 2

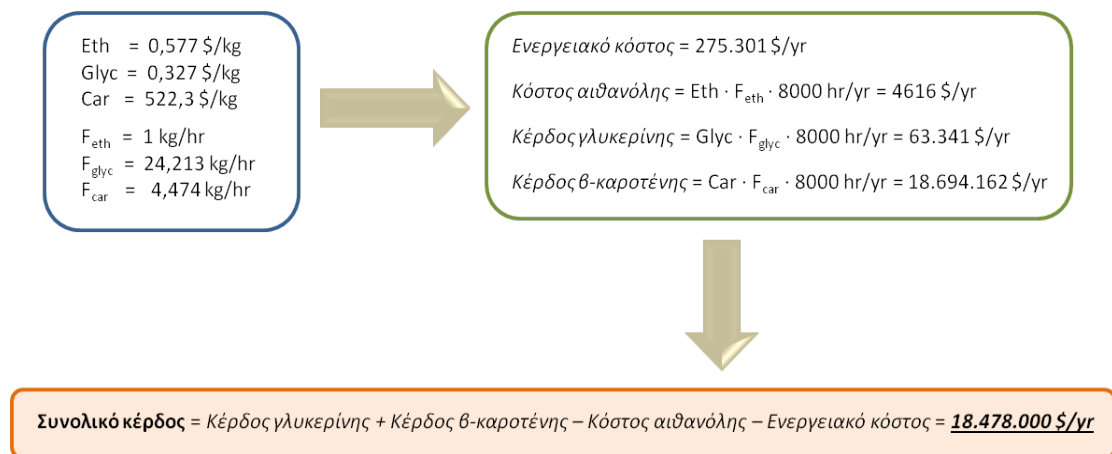
Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς, παρατηρούμε ότι τα κόστη σε αιθανόλη είναι πολύ υψηλότερα από τα αντίστοιχα ενεργειακά για κάθε περίπτωση (Case 1: 33.450 \$/yr, Case 2: 169.078 \$/yr). Συνεπάγεται, λοιπόν, ότι παίζουν πιο καθοριστικό ρόλο στη μελέτη της βιωσιμότητας των διεργασιών. Επομένως, η καλύτερη λύση είναι η χρήση της διάταξης Simple Direct (βασική περίπτωση) και για τις δύο cases, όπου επιτυγχάνουμε πλήρη ανακυκλοφορία της αιθανόλης και ελάχιστο ενεργειακό κόστος (Case 1: 50.228 \$/yr, Case 2: 275.301 \$/yr). Αξίζει να σημειωθεί, βέβαια, ότι αν η αιθανόλη που δεν ανακυκλώνεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε άλλη διεργασία, τότε η διάταξη Side Rectifier (Case 1: 33.450 \$/yr, Case 2: 169.078 \$/yr) μειώνει το ενεργειακό κόστος κατά 38,6% και αποτελεί την καλύτερη λύση.

Μία χαρακτηριστική περίπτωση που δείχνει την ανταγωνιστικότητα μεταξύ του ενεργειακού κόστους και του κόστους τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι αυτή της διάταξης Side Rectifier με μωβ φόντο. Αν, λοιπόν, αυξήσουμε την τροφοδοσία της αιθανόλης στην περίπτωση του Side Rectifier (η καλύτερη διάταξη από ενεργειακής σκοπιάς), τότε το ενεργειακό κόστος θα αρχίσει να μειώνεται κάτω από τα 50.228 \$/yr (Case 1) ή 275.301 \$/yr (Case 2). Η τροφοδοσία που εξισώνει το ενεργειακό κόστος με αυτό της βασικής περίπτωσης είναι 22,54 kg/hr (Case 1) ή 423 kg/hr (Case 2). Προφανώς, όσο η τροφοδοσία αυξάνεται, τόσο η διάταξη αυτή θα παρουσιάζει και μεγαλύτερο ενεργειακό όφελος με μέγιστες τιμές αυτές του κάτω τμήματος των πινάκων για το Side Rectifier.

Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται στα **Σχήματα 6.14** και **6.15** οι υπολογισμοί και για τις δύο περιπτώσεις με καλύτερη λύση αυτή του Simple Direct διαχωρισμού.



Σχήμα 6.14: Υπολογισμός συνολικού κέρδους για την περίπτωση παραγωγής μόνο γλυκερίνης (Case 1)



Σχήμα 6.15: Υπολογισμός συνολικού κέρδους για την περίπτωση της ταυτόχρονης παραγωγής γλυκερίνης και β-καροτένης (Case 2)

Με βάση τους παραπάνω υπολογισμούς, παρατηρούμε ότι μέσω της ενεργειακής ολοκλήρωσης επιτεύχθηκε η βιωσιμότητα της διεργασίας παραγωγής γλυκερίνης όσον αφορά το ενεργειακό κόστος.

6.5. Βιωσιμότητα

Σύμφωνα, λοιπόν, με τους παραπάνω υπολογισμούς επιτεύχθηκε η βιωσιμότητα της Case 1, αλλά όσον αφορά το ενεργειακό κόστος. Πιο συγκεκριμένα, και στις δύο περιπτώσεις σημειώθηκε μείωση της ενέργειας διαχωρισμού κατά 50%. Στους επόμενους πίνακες

γίνεται σύγκριση της οικονομικής ανάλυσης που έλαβε χώρα στο 5^ο Κεφάλαιο με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο παρόν κεφάλαιο.

Πίνακας 6-Ε: Σύγκριση οικονομικών στοιχείων πριν και μετά την ενεργειακή ολοκλήρωση για ένα προϊόν (Case 1)

Ετήσιο κόστος (\$)	Χωρίς ενεργειακή ολοκλήρωση	Με ενεργειακή ολοκλήρωση
Διαλύτες	4.800	4.800
Αιθανόλη	4.800	4.800
Εξάνιο	—	—
Ενέργεια	136.700	50.228
Διαχωρισμός	136.700	50.228
Αρχική τροφοδοσία	21.800	21.800
Θρεπτικά συστατικά	12.900	12.900
Dunaliella	8.900	8.900
Προϊόντα	63.400	63.400
Γλυκερίνη	63.400	63.400
β-καροτένη	—	—
Κέρδος/Ζημία (\$/yr)	-100.000	-13.400

Πίνακας 6-Δ: Σύγκριση οικονομικών στοιχείων πριν και μετά την ενεργειακή ολοκλήρωση για δύο προϊόντα (Case 2)

Ετήσιο κόστος (\$)	Χωρίς ενεργειακή ολοκλήρωση	Με ενεργειακή ολοκλήρωση
Διαλύτες	10.300	10.300
Αιθανόλη	5.900	5.900
Εξάνιο	4.400	4.400
Ενέργεια	568.900	275.301
Διαχωρισμός	568.900	275.301
Αρχική τροφοδοσία	40.900	40.900
Θρεπτικά συστατικά	32.000	32.000
Dunaliella	8.900	8.900
Προϊόντα	18.762.000	18.762.000
Γλυκερίνη	63.400	63.400
β-καροτένη	18.699.000	18.699.000
Κέρδος/Ζημία (\$/yr)	18.142.000	18.436.000

Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς επιτεύχθηκε η βελτιστοποίηση της διεργασίας για την Case 2 (**Πίνακας 6-Δ**) και συγκεκριμένα, αυξήθηκε το συνολικό κέρδος κατά 300.000 \$/yr περίπου. Φυσικά, η κερδοφόρος β-καροτένη καθιστά τη συγκεκριμένη διεργασία εξαιρετικά επικερδή, χωρίς να υπάρχει επιτακτική ανάγκη για βελτιστοποίηση. Στην Case 1 (**Πίνακας 6-Ε**) δεν επιτεύχθηκε βιωσιμότητα όσον αφορά το σύνολο της διεργασίας, αλλά σημειώθηκε μείωση της ζημίας κατά 86,6%, ένα ποσοστό ιδιαίτερα ικανοποιητικό. Τα κόστη των διαλυτών και της αρχικής τροφοδοσίας θα μπορούσαν ίσως να ελαττωθούν με περαιτέρω έρευνα.

Κεφάλαιο 7

Συζήτηση και συμπεράσματα

7.1. Συμπεράσματα

Τα αλγοδιυλιστήρια είναι ένας πολλά υποσχόμενος τομέας που αξίζει να αναπτυχθεί, ειδικά στην εποχή μας που είναι επιτακτική η ανάγκη αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων μέσω εκμετάλλευσης μη βρώσιμης βιομάζας. Συγκεκριμένα, η άλγη *Dunaliella* παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως η εξαιρετική προσαρμοστικότητά της σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες. Κάποια στελέχη της συσσωρεύουν β-καροτένη, ένα προϊόν υψηλής αξίας και για το λόγο αυτό αποκτούν κόκκινο χρώμα. Επίσης, ανήκει στα είδη αλγών που μπορούν και είναι προτιμότερο να καλλιεργηθούν σε ανοιχτές δεξαμενές, οι οποίες αποτελούν το φθηνότερο και με τη μεγαλύτερη παραγωγικότητα τρόπο καλλιέργειας της *Dunaliella*.

Ο σχεδιασμός του βιοδιυλιστηρίου μικροαλγών της παρούσας διπλωματικής εργασίας βασίστηκε σε ένα διάγραμμα ροής μιας διεργασίας με μοναδικό προϊόν τη γλυκερίνη. Η διεργασία, όμως, αυτή δεν ήταν βιώσιμη, καθώς το κέρδος από τη γλυκερίνη δεν ήταν αρκετό να καλύψει το λειτουργικό κόστος. Σύμφωνα, λοιπόν, με την έννοια των βιοδιυλιστηρίων - αυτή της παραγωγής πολλαπλών προϊόντων – προστέθηκε η β-καροτένη ως δεύτερο προϊόν. Ως αποτέλεσμα, η διεργασία καθίσταται βιώσιμη και μάλιστα με πολύ υψηλό κέρδος, αφού η β-καροτένη είναι ένα εξαιρετικά επικερδές προϊόν.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, διεξάγεται το συμπέρασμα ότι τα εξειδικευμένα προϊόντα ανατρέπουν πλήρως τα δεδομένα βιωσιμότητας. Παρόλο που στη συγκεκριμένη περίπτωση η παραγόμενη ποσότητα β-καροτένης είναι σχετικά μικρή (4,474 kg/hr), αρκεί για να καταστήσει τη διεργασία βιώσιμη και να επιφέρει υψηλό κέρδος, ακόμα και χωρίς την εκτέλεση οποιασδήποτε ενέργειας για μείωση του λειτουργικού κόστους.

Φυσικά, η επιλογή των προϊόντων σε τέτοιου είδους διεργασίες αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα, καθώς είναι δύσκολο να βρεθεί κοινή τομή όσον αφορά τη διαδικασία παραγωγή τους. Θα πρέπει, λοιπόν, να υπάρχει πλήρης γνώση των χαρακτηριστικών της βιομάζας που χρησιμοποιείται, των υποψήφιων προϊόντων, καθώς και των πιθανών διεργασιών για την ανάκτησή τους.

Το πιο σημαντικό στάδιο της διεργασίας είναι αναμφίβολα αυτό του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης. Σύμφωνα με την παραμετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, για να πετύχουμε τη μέγιστη καθαρότητα γλυκερίνης στο τελικό ρεύμα εξόδου θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν δύο αποστακτικές στήλες, όπου στην πρώτη θα απομακρύνεται μία σημαντική ποσότητα αιθανόλης και νερού και στη δεύτερη θα λαμβάνει χώρα ο τελικός διαχωρισμός με τη γλυκερίνη να ανακτάται ως το τελικό προϊόν της διεργασίας αυτής. Η καθαρότητα που επιτυγχάνεται είναι περίπου 99,7%, ένα ποσοστό πολύ ικανοποιητικό, σε αντίθεση με την περίπτωση της μίας αποστακτικής στήλης, όπου επιτυγχάνεται καθαρότητα 92%. Εντούτοις, τα ποσοστά αυτά είναι λογικό να διαφέρουν μεταξύ τους σε τόσο μεγάλο βαθμό, καθώς οι ποσότητες της αιθανόλης και του νερού που εισέρχονται στην αρχή του διαχωρισμού είναι πολύ μεγάλες, ενώ η ποσότητα της γλυκερίνης που πρέπει να διαχωριστεί είναι πολύ μικρή. Επομένως, είναι σαφές ότι με μία μόνο αποστακτική στήλη δε θα μπορούσε να διαχωριστεί επαρκώς το μελετώμενο μίγμα.

Όσον αφορά την ενέργεια που καταναλώνεται, είναι γνωστό ότι η πιο ενεργοβόρα και άρα κοστοβόρα διεργασία είναι αυτή της απόσταξης. Εφαρμόζοντας, λοιπόν, ενεργειακή ολοκλήρωση μέσω θερμικά ολοκληρωμένων στηλών, η περίπτωση της διεργασίας με μοναδικό προϊόν τη γλυκερίνη έγινε βιώσιμη, όσον αφορά το ενεργειακό κόστος, σημειώνοντας μείωση της συνολικής ζημίας κατά 87%. Επίσης, επιτεύχθηκε ελάττωση της ενέργειας του διαχωρισμού και στις δύο περιπτώσεις πάνω από 50%. Ειδικά στην περίπτωση όπου λαμβάνονται δύο προϊόντα επιτεύχθηκε βελτιστοποίηση της διεργασίας και το κέρδος αυξήθηκε κατά 300.000 \$ ανά έτος.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι αναμενόμενο να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η διεργασία του διαχωρισμού αποτελεί μία τεράστια πρόκληση που, όμως, μπορεί να αντιμετωπιστεί με σχετικά απλουστευμένες τεχνικές. Ένα παράδειγμα είναι αυτό της παράκαμψης του αζεότροπου στο διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης, κάτι που επιτεύχθηκε, απλώς, με την ελάττωση της πίεσης στην αποστακτική στήλη.

Το γενικό συμπέρασμα που απορρέει από την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής είναι η δυσκολία στην προσπάθεια εφαρμογής της σχεδιαστικής γνώσης από τη Χημική Μηχανική στον τομέα των αλγών. Οι διεργασίες αυτές είναι αρκετά καινοτόμες, ειδικά όσον αφορά το σχεδιασμό τους, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη έλλειψη δεδομένων, τα οποία θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μία πιο ολοκληρωμένη διεργασία. Είναι, λοιπόν,

επιτακτική η ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης με σκοπό την ανάπτυξη ενός πολλά υποσχόμενου τομέα.

7.2. Συζήτηση

Είναι ευρέως γνωστό ότι η τρέχουσα παραγωγή βιοντίζελ ανταγωνίζεται σε πολλές περιπτώσεις με τα τροπικά δάση και την παραγωγή τροφών. Οι άλγες παρουσιάζουν λιγότερα μειονεκτήματα στον τομέα του ανταγωνισμού για τροφή και βιοποικιλότητα, καθιστώντας τες μία πολύ ελκυστική επιλογή. Οι μικροάλγες μπορούν να καλλιεργηθούν σε κλειστά συστήματα ή σε περιοχές όπου λοιπές καλλιέργειες είναι αδύνατον να επιβιώσουν χωρίς να βλάπτεται η τριγύρω φύση. Μερικά κομμάτια ερήμου στην Αφρική ή στην Αυστραλία, ωκεανοί, μολυσμένα εδάφη ή ακόμα και τάρτσες κτιρίων αποτελούν μερικά από τα κατάλληλα σημεία για την παραγωγή τους. Φυσικά, οι καλλιέργειες μεγάλης κλίμακας δε θα πρέπει να οδηγούν σε υπερβολική ανάπτυξη και σε εκτόπισμα των φυσικών πληθυσμών. Άλλωστε, τα περισσότερα είδη αλγών δεν περιέχουν τοξικές ουσίες και καλλιεργούνται υπό ειδικές συνθήκες (υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού, υψηλό pH) και δεν πλεονεκτούν (ανταγωνιστικά) έναντι των φυσικών πληθυσμών.

Σύμφωνα με έρευνες, εάν τα καύσιμα που προέρχονται από άλγες αντικαταστήσουν όλα τα καύσιμα μετακινήσεων της Ευρώπης (400 δισεκατομμύρια λίτρα ανά έτος), υποθέτοντας απόδοση παραγωγής περίπου ίση με 40.000 λίτρα ελαίου ανά εκτάριο για ένα χρόνο, τότε απαιτούνται περίπου 10 εκατομμύρια εκτάρια για την καλλιέργεια των αλγών [131]. Η έκταση αυτή είναι σχεδόν ίση με την έκταση της Πορτογαλίας. Είναι μία σαφώς μεγάλη επιφάνεια γης, η οποία όμως βρίσκεται μέσα στην Ευρώπη με αποτέλεσμα να υπάρχει η ευκαιρία για την Ευρώπη να είναι αυτάρκης όσον αφορά τα καύσιμα των μετακινήσεων. Επίσης, παράγονται 0,3 δισεκατομμύρια τόνοι πρωτεϊνών ως παραπροϊόν, ποσό που αντιστοιχεί σε 40 φορές μεγαλύτερη ποσότητα από αυτή των πρωτεϊνών που παράγονται από σόγια και εισάγονται στην Ευρώπη. Είναι προφανές, λοιπόν, ότι οι άλγες μπορούν να παράγουν τροφή αλλά και καύσιμα. Επιπροσθέτως, η καλλιέργειά τους σε μεγάλη κλίμακα έχει θετική επίδραση στο ισοζύγιο του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και στο πλεόνασμα θρεπτικών συστατικών σε απόβλητα νερά και λιπάσματα. Για την ανάπτυξη μίας τέτοιας ποσότητας αλγών απαιτούνται 1,3 δισεκατομμύρια τόνοι CO₂ (η Ευρώπη παράγει περίπου 3,9 δισεκατομμύρια τόνους CO₂) και 25 εκατομμύρια τόνοι αζώτου (η Ευρώπη παράγει 8 εκατομμύρια τόνους ανά έτος σε απόβλητα νερά και λιπάσματα) [131]. Τα παραπάνω

νούμερα δείχνουν ότι η καλλιέργεια των αλγών δε χρειάζεται να πραγματοποιηθεί εις βάρος της βιοποικιλότητας και της παραγωγής τροφίμων και μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά για μια βιώσιμη οικονομία.

Παρατηρώντας τις συνθήκες καλλιέργειας της *Dunaliella* είναι αδύνατον να μην εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η Ελλάδα αποτελεί το ιδανικό περιβάλλον ανάπτυξής της διαθέτοντας στη φυσικά όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ουσιαστικά αυτά που χρειάζεται η καλλιέργεια της συγκεκριμένης άλγης είναι θαλασσινό νερό και ήλιο, δύο στοιχεία που υπάρχουν άφθονα στην ελληνική φύση. Μία εγκατάσταση που συνδυάζει τα παραπάνω, αλλά και την ποσότητα αλατιού που απαιτείται για την ανάπτυξη των αλγών είναι αυτή της μονάδας αφαλάτωσης. Πιο συγκεκριμένα, μία τέτοια εγκατάσταση υπάρχει και λειτουργεί στο νησί της Μήλου, μία ιδανική περιοχή για την καλλιέργεια της *Dunaliella*, όπου ένα μέρος του θαλασσινού νερού που αντλείται για τη διεργασία της αφαλάτωσης, καθώς και το αλάτι που αφαιρείται, θα μπορούσαν να τροφοδοτούνται απευθείας στη δεξαμενή καλλιέργειας.

7.3. Μελλοντικές προοπτικές

Η μεγαλύτερη μελλοντική πρόκληση όσον αφορά τα αλγοδυλιστήρια είναι αναμφίβολα η εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. Συγκεκριμένα, ο σχεδιασμός ενός συστήματος που θα επεξεργάζεται αλοφυτικές μικροάλγες (όπως η *Dunaliella*) για την παραγωγή μεγάλου εύρους προϊόντων. Το σύστημα αυτό θα υπόκειται σε οικονομικές και περιβαλλοντικές μελέτες με στόχο τη μέγιστη αποδοτικότητα και την επίτευξη της βιωσιμότητάς του.

Τα συστήματα καλλιέργειας αλγών σε μεγάλη κλίμακα είναι απαραίτητα για την παραγωγή αρκετής ποσότητας βιοντίζελ, έτσι ώστε να αντικατασταθούν πλήρως τα ορυκτά καύσιμα. Υπό ιδανικές συνθήκες, αυτό θα επιτυγχανόταν με καλλιέργεια των αλγών σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια και με επιφάνεια που δεν είναι συνηθισμένη για τη γεωργία, όπως η έρημος. Η διαθεσιμότητα και η τροφοδοσία του νερού, τα θρεπτικά συστατικά, όπως φωσφορικό αλάτι και άζωτο, και η παράδοση διοξειδίου του άνθρακα σε τέτοιου είδους απομακρυσμένες περιοχές θα είναι, βέβαια, τα προβλήματα της παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα. Ο απώτερος σκοπός είναι, επομένως, ο σχεδιασμός ενός συστήματος καλλιέργειας, το οποίο θα είναι ανεξάρτητο όσον αφορά την τροφοδοσία αυτών των στοιχείων και το οποίο θα παράγει άλγες μόνο με αλμυρό νερό, με διοξείδιο του άνθρακα

από την ατμόσφαιρα και χωρίς τη χρήση αζώτου και φωσφορικού άλατος: ένα αυτόνομο σύστημα.

Στις ερήμους, το φρέσκο νερό είναι σπάνιο, αλλά συνήθως υπάρχουν αλμυρά υπόγεια ύδατα, τα οποία προσφέρουν τη δυνατότητα ανάπτυξης των αλγών χωρίς τη χρήση φρέσκου νερού. Επίσης, η τροφοδοσία διοξειδίου του άνθρακα πιθανώς να μην είναι απαραίτητη στο μέλλον. Προς το παρόν χρησιμοποιείται αέριο πλούσιο σε CO₂ για την καλλιέργεια των αλγών. Έρευνες για τη βελτιστοποίηση της μεταφοράς CO₂ στα συστήματα καλλιέργειας μπορεί να οδηγήσει στο μέλλον σε αποτελεσματική παραγωγή που θα βασίζεται σε CO₂ από την ατμόσφαιρα, το οποίο βρίσκεται παντού. Τέλος, μία μεγάλη πρόκληση αυτών των αυτόνομων συστημάτων θα είναι η παραγωγή των αλγών χωρίς τη χρήση αζώτου και φωσφορικού άλατος. Αυτό, κατ' αρχήν, είναι δυνατόν αφού οι άλγες περιέχουν άζωτο και φωσφορικό άλας, αλλά τα έλαια που συλλέγονται από αυτές όχι. Εάν αναπτυχθεί μια μέθοδος, η οποία να επιτρέπει την απομόνωση των ελαίων από τα κύτταρα ενώ αυτά είναι ζωντανά και στη συνέχεια οι άλγες «αρμεχτούν», τότε είναι πιθανή η παραγωγή ελαίων μόνο με τη χρήση ηλιακή ακτινοβολίας, CO₂ και αλμυρού νερού. Προσωρινά, ένα αυτόνομο σύστημα δε είναι εφικτό, αλλά διεξάγονται έρευνες που επικεντρώνονται στο σχεδιασμό του.

Όσον αφορά το αλγοδιυλιστήριο που σχεδιάστηκε στην παρούσα διπλωματική, πραγματοποιήθηκε ενεργειακή ολοκλήρωση στο διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης, καθώς, όπως έχει αναφερθεί, είναι το πιο ενεργοβόρο τμήμα της συνολικής διεργασίας. Η παρούσα μελέτη, όμως, επικεντρώνεται στην περίπτωση όπου παρακάμπτεται το αζεότροπο κατά το διαχωρισμό του παραπάνω μίγματος, όταν δηλαδή η πίεση των αποστακτικών στηλών είναι πολύ χαμηλή (2,67 kPa). Η χαμηλή πίεση έχει σαν αποτέλεσμα τις χαμηλές θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζονται η αιθανόλη και το νερό και ιδιαίτερα τις θερμοκρασίες ψύξης της τάξης -5 έως -10 °C. Η λειτουργία των στηλών σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική θα ανεβάσει της θερμοκρασίες των παροχών σε επίπεδα με χαμηλότερο κόστος. Έτσι, λοιπόν, είναι πολύ πιθανό η καλύτερη ενεργειακά λύση να μη βρίσκεται στα αποτελέσματα του 6^{ου} Κεφαλαίου, αλλά στην περίπτωση μελέτης του διαχωρισμού σε πιέσεις όπου είναι παρόν το αζεοτροπικό μίγμα. Ένα τέτοιο σύστημα προβλέπεται ότι θα απαρτίζεται από τρεις έως τέσσερις αποστακτικές στήλες και προβλέπεται ότι θα παρουσιάζει σχετικά μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις (σε MW), αλλά πολύ μικρότερο ενεργειακό κόστος (σε \$/yr).

Ενώ δόθηκε μεγάλη βαρύτητα στο διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης/νερού/γλυκερίνης για την ανάκτηση της γλυκερίνης, η μελέτη του διαχωρισμού της β-καροτένης δε ελήφθη καθόλου υπόψη στη μελέτη βιωσιμότητας της διεργασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα ελλιπή στοιχεία της βιβλιογραφίας για το συγκεκριμένο διαχωρισμό στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Για την περίπτωση που το μοναδικό προϊόν της διεργασίας είναι η γλυκερίνη (Case 1), τα αποτελέσματα της μελέτης βιωσιμότητας και της ενεργειακής ολοκλήρωσης φυσικά δεν επηρεάζονται. Για την περίπτωση όμως που η β-καροτένη ανήκει στα τελικά προϊόντα (Case 2), ο διαχωρισμός της παίζει σίγουρα κάποιο ρόλο και αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κέρδους από τη β-καροτένη δεν κρίθηκε επιτακτική η ανάγκη μελέτης του συγκεκριμένου διαχωρισμού, καθώς είναι σχεδόν αδύνατο να μην παραμείνει βιώσιμη η διεργασία.

Επίσης, ένα σημαντικό ρόλο στη βιωσιμότητα της διεργασίας έχουν οι διαλύτες (αιθανόλη, εξάνιο) που χρησιμοποιούνται στους διαχωρισμούς, αλλά και τα θρεπτικά συστατικά που τροφοδοτούνται στη δεξαμενή καλλιέργειας της μικροαλγής *Dunaliella*. Αρκετά στοιχεία στη βιβλιογραφία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ίσως υπάρχουν καλύτερες εναλλακτικές διαλυτών, πιο φτηνών και πιο αποτελεσματικών σε σχέση με αυτούς που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη. Αξίζει βεβαίως να τονιστεί ότι οι διαλύτες αυτοί θα πρέπει να είναι κατάλληλοι, αφού οι πρωτεΐνες που παράγονται, χρησιμοποιούνται ως τροφή για τα ψάρια. Ωστόσο, πληροφορίες που αφορούν στη ποσότητα και στην αποτελεσματικότητα των εναλλακτικών διαλυτών είναι ανεπαρκείς. Στην περίπτωση των θρεπτικών συστατικών, διεξάγονται συνεχώς έρευνες με σκοπό είτε την εξάλειψή τους (αυτόνομα συστήματα) είτε την αντικατάστασή τους από άλλες ουσίες που βρίσκονται διαθέσιμες στη φύση.

Βιβλιογραφία

- [1]. G. P. Agarwal. *Glycerol* (1990). Adv.in Biochem. Engineering/Biotechnol. 41, 95-128
- [2]. Ben-Amotz A., Shaish A. & Avron M. (1991). *The Biotechnology of Cultivating Dunaliella for Production of β -Carotene Rich Algae*. Biosource Technology, 38: 233-235
- [3]. Ben-Amotz A. & Avron M. (1973). *The Role of Glycerol in the Osmotic Regulation of the Halophilic Alga Dunaliella parva*. Plant Physiology, 51: 875-878
- [4]. Ben-Amotz A. & Avron M. (1981). *Glycerol and β -Carotene metabolism in the halotolerant alga Dunaliella. A model system for biosolar energy conversion*. Trends in Biochemical Science, 6: 297-299
- [5]. Avron M. & Ben-Amotz A. (1980). *Production of glycerol, carotene and algae meal*. United States Patent, No. 4,199,895
- [6]. Kishimoto M., Okarura T., Nagashima H., Minowa T., Yokoyama S. & Yamaberi K. (1994). *CO₂ fixation and oil production using micro-algae*. Journal of Fermentation and Bioengineering, Vol. 78, No. 6: 479-482
- [7]. Avron M. & Ben-Amotz A. (1978). *Production of glycerol from algae*. United States Patent, No. 4,115,949
- [8]. Avron M. & Ben-Amotz A. (1980). *Alga strain*. United States Patent, Plant 4,511
- [9]. Shaish A., Ben-Amotz A. & Avron M. (1992). *Biosynthesis of β -Carotene in Dunaliella*. Methods in enzymology, Vol. 213
- [10]. Ben-Amotz A. & Avron M. (1990). *The biotechnology of cultivating the halotolerant alga Dunaliella*. Tibtech, Vol. 8
- [11]. Kovacevic V. & Wesseler J. (2010). *Cost-effectiveness analysis of algae energy production in the EU*. Energy Policy, 38: 5749-5757
- [12]. Amer L., Adhikari B. & Pellegrino J. (2011). *Technoeconomic analysis of five microalgae-to-biofuels processes of varying complexity*. Biosource Technology, 102: 9350-9359
- [13]. Miner C.S., Dalton N.N. (1990). *Glycerine*. Rheinhold, New York
- [14]. Jensen G. & Reichl E. H. (1997). *Integrated microalgae production and electricity cogeneration*. United States Patent, No. 5,659,977
- [15]. Cysewski G.R. (1994). *Ocean-chill drying of microalgae and microalgal products*. United States Patent, No. 5,276,977
- [16]. Lardon L., Helias A., Sialve B., Stayer J.P. & Bernard O. (2009). *Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae*. Environmental Science and Technology 43: 6475-6481
- [17]. Phadwal K. & Singh P.K. (2003). *Effect of nutrient depletion on β -carotene and glycerol accumulation in two strains of Dunaliella sp.* Biosource Technology, 90: 55-58
- [18]. www.oilgae.com
- [19]. Grima E. Molina, Belarbi E.-H., Fernández F.G. Acién, Medina A. Robles & Chisti Yusuf (2003). *Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics*. Biotechnology Advance, 20: 491-515

- [20]. Leach G., Oliveira G. & Morais R. (1998). *Spray-drying of Dunaliella salina to produce a β -carotene rich powder*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 20: 82-85
- [21]. Alabi A.O., Tampier M. & Bibeau E. (2009). *Microalgae technologies and processes for biofuels / bioenergy production in British Columbia: Current technology, suitability & barriers to implementation*. The British Columbia Innovation Council
- [22]. Carlsson A.S., Jan B. van Beilen, Möller R. & Clayton D. (2007). *Micro- and macro-algae: Utility for industrial applications*. CNAP, University of York
- [23]. Shelef G., Sukenik A. & Green M. (1984). *Microalgae harvesting and processing: a literature review*. Solar Energy Research Institute
- [24]. Chen B.J. & Chi C.H. (1981). *Process development and evaluation for algal glycerol production*. Biotechnology and Bioengineering, 23: 1267-1287
- [25]. Ryan C. (2009). *The promise of algae biofuels*. NRDC
- [26]. Morales J., J. de la Noüe & Picard G. (1985). *Harvesting marine microalgae species by chitosan flocculation*. Aquacultural Engineering, 4: 257-270
- [27]. Benemann J.R. & Oswald W.J. (1994). *Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO₂ to biomass*. Department of Energy, Pittsburgh Energy Technology Center
- [28]. Prieto A., Canavate J.P. & García-González M. (2011). *Assessment of carotenoid production by Dunaliella salina in different culture systems and operation regimes*. Journal of Biotechnology, 151: 180-185
- [29]. Lee Y.K (2001). *Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential*. Journal of Applied Phycology, 13: 307-315
- [30]. Weissman J.C. & Goebel R.P. (1987). *Design and analysis of microalgal open pond systems for the purpose of producing fuels*. Solar Energy Research Institute
- [31]. Chen Y.M., Liu J.C. & Yih-Hsu Ju (1998). *Flotation removal of algae from water*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 12: 49-55
- [32]. Thomas W.H., Seibert D.L.R, Alden M., Neori A. & Eldridge P. (1984). *Yields photosynthetic efficiencies and proximate composition of dense marine microalgal cultures. II. Dunaliella primolecta and Tetraselmis suecica experiments*. Biomass, 5: 211-225
- [33]. Brune D. (2009). *Algae-to-Energy in the South*. University of Missouri
- [34]. Raja R., Hemaiswarya S. & Rengasamy R. (2007). *Exploitation of Dunaliella for β -carotene production*. Applied Microbiology and Biotechnology, 74: 517-523
- [35]. Steinmetz K.A. & Potter J.D. (1996). *Vegetables, fruit and cancer prevention: a review*. Journal of the American Dietetic Association, 96: 1027-1039
- [36]. Ziegler R.G. (1989). *A review of epidemiologic evidence that carotenoids reduce the risk of cancer*. Journal of Nutrition, 119: 116-122
- [37]. Flagg E.W., Coates R.J. & Greenberg R.S. (1995). *Epidemiologic studies of antioxidants and cancer in humans*. Journal of the American College of Nutrition, 14: 419-427
- [38]. Vena J.E., Graham S. & Freudenheim J. (1992). *Diet in the epidemiology of bladder cancer in western New York*. Nutrition and Cancer, 18: 255-264
- [39]. Rock C.L., Saxe G.A. & Ruffin M.T. IV (1996). *Carotenoids, vitamin A, and estrogen receptor status in breast cancer*. Nutrition and Cancer, 25: 281-296

- [40]. Zheng W., Sellers T.A. & Doyle T.J. (1995). *Retinol, antioxidant vitamins and cancer of the upper digestive tract in a prospective cohort study of postmenopausal women*. The American Journal of Epidemiology, 142: 955-960
- [41]. Kohlmeier L. & Hastings S.B. (1995). *Epidemiologic evidence of a role of carotenoids in cardiovascular disease prevention*. The American Journal of Clinical Nutrition, 62 (6 suppl.): 1370S-1376S
- [42]. The Alpha-Tocopherol, Beta Carotene Cancer Prevention Group (1994). *The effect of vitamin E and beta carotene on the incidence of lung cancer and other cancers in male smokers*. The New England Journal of Medicine, 330: 1029-1035
- [43]. Rapola J.M., Virtamo J. & Ripatti S. (1997). *Randomized trial of alpha-tocopherol and beta-carotene supplements on incidence of major coronary events in men with previous myocardial infarction*. The Lancet, 349: 1715-1720
- [44]. Rapola J.M., Virtamo J. & Haukka J.K. (1996). *Effect of vitamin E and beta carotene on the incidence of angina pectoris. A randomized, double-blind, controlled trial*. The Journal of the American Medical Association, 275: 693-698
- [45]. White W.S., Stacewicz – Sapuntzakis M. & Erdman J.W. Jr. (1994). *Pharmacokinetics of beta-carotene and canthaxanthin after ingestion of individual and combined doses by human subjects*. Journal of the American College of Nutrition, 13: 665-671
- [46]. Omenn G.S., Goodman G.E. & Thornquist M.D. (1996). *Effects of a combination of beta carotene and vitamin A on lung cancer and cardiovascular disease*. The New England Journal of Medicine, 334: 1150-1155
- [47]. Gallicchio L. Boyd K. & Matanoski G. (2008). *Carotenoids and the risk of developing lung cancer: a systematic review*. The American Journal of Clinical Nutrition, 88: 372-383
- [48]. Bjelakovic G., Nikolova D. & Gluud L.L. (2007). *Mortality in randomized trials of antioxidant supplements for primary and secondary prevention: systematic review and meta-analysis*. The Journal of the American Medical Association, 297: 842-857
- [49]. Carson C., Lee S. & De Paola C. (1994). *Antioxidant intake and cataract in the Melbourne Visual Impairment Project (abstract)*. The American Journal of Epidemiology, 139 (11 suppl.): A65
- [50]. Vitale S., West S. & Hallfrish J. (1993). *Plasma antioxidants and risk of cortical and nuclear cataract*. Epidemiology, 4: 195-203
- [51]. Seddon J.M., Ajani U.A. & Sperduto R.D. (1994). *Dietary carotenoids, vitamins A, C and E and advanced age-related macular degeneration. Eye Disease Case-Control Study Group*. The Journal of the American Medical Association, 272: 1413-1420
- [52]. Goldberg J., Flowerdew G. & Smith E. (1988). *Factors associated with age-related macular degeneration. An analysis of data from the first National Health and Nutrition Examination Survey*. The American Journal of Epidemiology, 128: 700-710
- [53]. McAlindon T.E., Jacques P. & Zhang Y. (1996). *Do antioxidant micronutrients protect against the development and progression of knee osteoarthritis?*. Arthritis & Rheumatism, 39: 648-656
- [54]. Christen W.G., Manson J.E. & Glynn R.J. (2007). *Beta carotene supplementation and age-related maculopathy in a randomized trial of US physicians*. Archives of Ophthalmology, 125: 333-339

- [55]. Coodley G.O., Nelson H.D. & Loveless M.O. (1993). *Beta-carotene in HIV infection*. Journal of Acquired Immune Deficiency Syndromes and Human Retro virology, 6: 272-276
- [56]. Tang A.M., Graham N.H.M. & Kirby A.J. (1993). *Dietary micronutrient intake and risk of progression to acquired immunodeficiency syndrome (AIDS) in human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1)-infected homosexual men*. American Journal of Epidemiology, 138: 937-951
- [57]. Tang A.M., Graham N.M. & Saah A.J. (1996). *Effects of micronutrient intake on survival in human immunodeficiency virus type 1 infection*. American Journal of Epidemiology, 143: 1244-1256
- [58]. Coodley G.O., Coodley M.K. & Lusk R. (1996). *Beta-carotene in HIV infection: an extended evaluation*. AIDS, 10: 967-973
- [59]. Constans J., Delmas-Beauvieux M.C. & Sergeant C. (1996). *One-year antioxidant supplementation with beta-carotene or selenium for patients infected with human immunodeficiency virus: a pilot study [letters]*. Clinical Infectious Diseases, 23: 654-656
- [60]. Tang A.M., Graham N.H.M. & Kirby A.J. (1993). *Dietary micronutrient intake and risk of progression to acquired immunodeficiency syndrome (AIDS) in human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1)-infected homosexual men*. American Journal of Epidemiology, 138: 937-951
- [61]. Darlington S., Williams G. & Neale R. (2003). *A randomized controlled trial to assess sunscreen application and beta-carotene supplementation in the prevention of solar keratoses*. Archives of Dermatology, 139: 451-455
- [62]. Renner S., Rath R. & Rust P. (2001). *Effects of beta-carotene supplementation for six months on clinical and laboratory parameters in patients with cystic fibrosis*. Thorax, 56: 48-52
- [63]. Neuman I., Nahum H. & Ben-Amotz A. (1999). *Prevention of exercise-induced asthma by a natural isomer mixture of beta-carotene*. Annals of Allergy, Asthma & Immunology, 82: 549-553
- [64]. Grodstein F., Kang J.H. & Glynn R.J. (2007). *A randomized trial of beta carotene supplementation and cognitive function in men: The Physicians' Health Study II*. Archives of Internal Medicine, 167: 2184-2190
- [65]. Tornwall M.E., Virtamo J. & Haukka J.K. (1999). *The effect of alpha-tocopherol and beta-carotene supplementation on symptoms and progression of intermittent claudication in a controlled trial*. Atherosclerosis, 147: 193-197
- [66]. Katz A. & Avron M. (1985). *Determination of intracellular osmotic volume and sodium concentration in Dunaliella*. Plant Physiology, 78: 817-820
- [67]. Al-Hasan R. H., Ghannoum M. A., Sallal A-K., Abu-Elteen K. H. & Radwan S. S. (1987). *Correlative changes of growth, pigmentation and lipid composition of Dunaliella salina in response to halostress*. Journal of General Microbiology, 133: 2607-2616
- [68]. Minowa T., Yokoyama Shin-ya, Kishimoto M. & Okakurat T. (1995). *Oil production from algal cells of Dunaliella tertiolecta by direct thermochemical liquefaction*. Fuel, Vol. 74, No. 12, 1735-1738

- [69]. Thomas W.H., Seibert D.L.R, Alden M., Neori A. & Eldridge P. (1984). *Yields photosynthetic efficiencies and proximate composition of dense marine microalgal cultures. II. Dunaliella primolecta and Tetraselmis suecica experiments*. Biomass, 5: 211-225
- [70]. Avron M. (1986). *The osmotic components of halotolerant algae*. Trends Biochemistry Science, 11: 5-6
- [71]. Sadka A., Lers A., Zamir A. & Avron M. (1989). *A critical examination of the role of de novo protein synthesis in the osmotic adaptation of the halotolerant alga Dunaliella*. FEBS Letters, 244: 93-98
- [72]. Ben-Amotz A., Katz A. & Avron M. (1982). *Accumulation of β -carotene in halotolerant algae: Purification and characterization of β -carotene-rich globules from Dunaliella Bardawil (Chlorophyceae)*. Journal of Phycology, 18: 529-537
- [73]. Loeblich L. (1982). *Photosynthesis and pigments influenced by light intensity and salinity in the halophile Dunaliella Salina (Chlorophyta)*. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 62: 493-508
- [74]. Ben-Amotz A., Shaish A. & Avron M. (1989). *Mode of action of the massively accumulated β -carotene of Dunaliella bardawil in protecting the alga against damage by excess irradiation*. Plant Physiology, 91: 1040-1043
- [75]. Avron M. (1989). *The efficiency of biosolar energy conversion by aquatic photosynthetic organisms, in: Microbial Mats (Y. Cohen and E. Rosenberg, eds.)*. ASM Press, Baltimore, 385-387
- [76]. Bauernfeind J. C. (1981). *Carotenoids as colorants and Vitamin A precursors*. Academic Press, New York, 564-720
- [77]. Isler O. ed. (1971). *Carotenoids*, Birkhauser Verlag, Basel, 932
- [78]. Bendich A. & Olson J.A. (1989). *Biological actions of carotenoids*. The FASEB Journal, 3: 1927-1932
- [79]. Ben-Amotz A. & Avron M. (1980). *In algae biomass (Shelef G. & Soeder C.)*. 603-610, Elsevier
- [80]. Ben-Amotz A., Edelstein S. & Avron M. (1985). *Use of the β -carotene rich alga Duanliella bardawil as a source of retinol*. British Poultry Science, 27: 613-619
- [81]. Ben-Amotz A., Gressel J. & Avron M. (1987). *Massive accumulation of phytoene induced by norglurazon in Dunaliella bardawil (chlorophyceae) prevents recovery from photoinhibition*. Journal of Phycology, 23: 176-181
- [82]. Lee Y.K. (1997). *Commercial production of microalgae in the Asia – Pacific rim*. Journal of Applied Phycology, 9: 403-411
- [83]. Goldman J. C. (1979). *Outdoor mass algal cultures – II. Photosynthetic yield limitations*. Water Research, 11: 119-136
- [84]. Richmond A. (2000). *Microalgal biotechnology at the turn of the millennium: A personal view*. Journal of Applied Phycology, 12: 441-451
- [85]. Torzillo G., Pushparaj B., Masojidek J., & Vonshak A. (2003). *Biological constraints in algal biotechnology*. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 8: 338-348
- [86]. Tredici M. R. & Zittelli G. C. (1998). *Efficiency of sunlight utilization: Tubular versus flat photobioreactors*. Biotechnology and Bioengineering, 57 (2): 187-197
- [87]. Borowitzka M. A. (2005). *Culturing microalgae in outdoor ponds*. In R. A. Andersen (Ed.), *Algal Culturing Techniques*: 205-218. New York: Elsevier, Academic Press

- [88]. Richmond A. (1987). *The challenge confronting industrial microagriculture: High photosynthetic efficiency in large-scale reactors*. Hydrobiologia (The Hague), 151: 117-121
- [89]. Richmond A. & Grobbelaar J. U. (1986). *Factors affecting the output rate of Spirulina platensis with reference to mass cultivation*. Biomass, 10: 253-264
- [90]. Kajan M., Tichy V. & Simmer J. (1994). *Productivity of algae in different culture systems*. Algological Studies, 73: 111-117
- [91]. Vonshak A., Torzillo G., Masojidek J. & Boussiba S. (2001). *Sub-optimal morning temperature induces photoinhibition in dense outdoor cultures of the alga Monodus subterraneus (Eustigmatophyta)*. Plant, Cell & Environment, 24 (10): 1113-1118
- [92]. Lu C. & Vonshak A. (1999). *Photoinhibition in outdoor Spirulina platensis cultures assessed by polyphasic chlorophyll fluorescence transients*. Journal of Applied Phycology, 11: 355-359
- [93]. Weissman J.C. & Goebel R.P. (1985). *Production of liquid fuels and chemicals by microalgae* (Report SERI/STR-231-2649, Subcontract No. XK-3-03136, Contract No. DE-AC02-83CH10093). Solar Energy Research Institute, Golden, CO. Prepared for U.S. Department of Energy, 116pp
- [94]. Becker E.W. (1994). *Microalgae: Biotechnology and microbiology*. Cambridge University Press
- [95]. Doucha J., Straka F. & Lívanský K. (2005). *Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (Chlorella sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor*. Journal of Applied Phycology, 17: 403-412
- [96]. Phillips S., Aden A., Jechura J., Dayton D. & Eggeman T. (2007). *Thermochemical ethanol via indirect gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass*. Technical Report, NREL/TP-510-41168
- [97]. Aden A., Ruth M., Ibsen K., Jechura J., Neeves K., Sheehan J., Wallace B., Montague L., Slayton A. & Lukas J. (2002). *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover*. Technical Report, NREL/TP-510-32438
- [98]. Patel M., Crank M., Domburg V., Hermann B., Roes L., Hüsing B., Overbeek L., Terragni F. & Recchia E. (2006). *Medium and long-term opportunities and risks of the biotechnological production of bulk chemicals from renewable resources – The potential of White biotechnology*. The BREW Project. European Commission's GROWTH Programme (DG Research)
- [99]. Ben-Amotz A. (2008). *Bio-fuel and CO₂ capture by algae*. NASA
- [100]. Harrison P.J. & Berges J.A. (2005). *Marine culture media*. In R. A. Andersen (Ed.), Algal Culturing Techniques, 21-34. Amsterdam: Phycological Society of America, Elsevier Academic Press
- [101]. Sánchez Mirón A., Contreras Gomez A., Garcia Camacho F., Molina Grima E. & Chisti Y. (1999). *Comparative evaluation of compact photobioreactors for large scale monoculture of microalgae*. Journal of Biotechnology, 70: 249-270
- [102]. Renaud S.M., Parry D.L., Thinh L.V., Kuo C., Padovan A. & Sammy N. (1991). *Effect of light intensity on the proximate biochemical and fatty acid composition of*

- Isochrysis sp. and Nannochloropsis oculata for use in tropical aquaculture*. Journal of Applied Phycology, 3: 43-53
- [103]. Richmond A. (1999). *Physiological principles and modes of cultivation in mass production of photoautotrophic microalgae*. In Z. Cohen (Ed.), Chemicals from Microalgae, 353-386. New York: Taylor and Francis Group
- [104]. Caballero J.A. & Grossmann I.E. (2004). *Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems*. Computers and Chemical Engineering, 28: 2307-2329
- [105]. Liu S., Abrahamson L.P. & Scott G.M. (2012). *Biorefinery: Ensuring biomass as a sustainable renewable source of chemicals, materials and energy*. Biomass and Bioenergy, 34: 1-4
- [106]. Shabbir Z., Tay D.H.S. & Ng D.K.S. (2012). *A hybrid optimization model for the synthesis of sustainable gasification-based integrated biorefinery*. Chemical Engineering Research and Design, 90: 1568-1581
- [107]. Kokossis A.C. & Yang A. (2010). *On the use of systems technologies and a systematic approach for the synthesis and the design of future biorefineries*. Computers and Chemical Engineering, 34: 1397-1405
- [108]. Demirbas A. (2007). *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 33: 1-18
- [109]. Clark J.H. (2007). *Green chemistry for the second generation biorefinery-sustainable chemical manufacturing based on biomass*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82: 603-609
- [110]. Fernando S., Adhikari S., Chandrapal C. & Murali N. (2006). *Biorefineries: Current status, challenges and future direction*. Energy and Fuels, 20: 1727-1737
- [111]. Kamm B. & Kamm M. (2004). *Principles of biorefineries*. Applied Microbiology and Biotechnology, 64: 137-145
- [112]. *The future of industrial biorefineries*. World Economic Forum, 2010
- [113]. *Sustainable biofuels: prospects and challenges*. The Royal Society, 2008. 01/08
- [114]. Ma F. & Hanna M.A. (1999). *Biodiesel production: a review*. Biosource Technology, 70: 1-15
- [115]. Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K. (2010). *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14: 578-597
- [116]. Achten W., Mathijs E., Verchot L., Singh V.P., Aerts R. & Muys B. (2007). *Jatropha biodiesel fueling sustainability?*. Biofuels, Bioprod. Bioref., 1: 283-291
- [117]. Greenwell H.C., Laurens L.M.L., Shields R.J., Lovitt R.W. & Flynn K.J. (2009). *Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges*. Journal of the Royal Society Interface, 7: 703-726
- [118]. Smith R. (2005). *Chemical process design and integration*. John Wiley & Sons Ltd
- [119]. Corma A., Iborra S. & Velty A. (2007). *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, 107(6): 2411-2502
- [120]. *Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda*. U.S. Department of Energy, 2006.
- [121]. Olsson L. (1996). *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production*. Enzyme and Microbial Technology, 18(5): 312

- [122]. Fukuda H., Kondo A. & Noda H. (2001). *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 92(5): 405-416
- [123]. Bridgwater A.V. (1995). *The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation*. Fuel, 74(5): 631-653
- [124]. Li L., et al. *Catalytic Hydrothermal Conversion of Triglycerides to Non-ester Biofuels*. Energy & Fuels, 24(2): 1305-1315
- [125]. Caldecott B.T. & Sean (2009). *Green skies thinking: promoting the development and commercialization of sustainable bio-jet fuels*. Policy Exchange
- [126]. Hofbauer H. *Fischer-Tropsch Fuels and Bio-SNG*. Vienna University of Technology
- [127]. Zwart R.W.R. & A. van der Drift. *Synthetic Natural Gas Development and Implementation Trajectory*. Energy research centre of the Netherlands (ECN)
- [128]. Van der Drift A. (2008). *Status of biomass Gasification*. Energy research centre of the Netherlands (ECN)
- [129]. Maher K.D. & Bressler D.C. (2007). *Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals*. Biosource Technology, 98: 2351-2368
- [130]. Jung K.A., Lim S-R, Kim Y. & Park J.M. (2012). *Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery*. Biosource Technology, Article in press
- [131]. Wolkers H., Barbosa M., Kleinegris D., Bosma R. & Wijffels R.H. (2012). *Microalgae: the green gold of the future? Large-scale sustainable cultivation of microalgae for the production of bulk commodities*. Wageningen University
- [132]. *GB Patent no 2460996B Combustion Method* (2010) Aquafuel Research Ltd. Inventor, John McNeil
- [133]. Harvey P.J., Psychia M. , Kokossis A., Abubakar A.L., Trivedi V., Swami R., Cowan A.K., Schroeder D., Highfield A., Reinhardt G., Gartner S., McNeil J., Day P., Brocken M., Varrie J. & Ben-Amotz A. (2012). *Glycerol production by halophytic microalgae: Strategy for producing industrial quantities in saline water*. Conference proceedings, European Biomass Conference, Milan, Italy
- [134]. Day P., McNeil J. & Sirovski F. (May 2011). *(E)mision Impossible?*. The Chemical Engineer, 33-35

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα I

Πίνακες αναλύσεων ευαισθησίας

**Πλήθος βαθμίδων – Θερμοκρασία συμπυκνωτήρα
για μία αποστακτική στήλη**

Row/Case	Status	NSTAGE	TEMP (K)
1	OK	3	281,76473
2	OK	4	281,760617
3	OK	5	281,756982
4	OK	6	281,754691
5	OK	7	281,753546
6	OK	8	281,753043
7	OK	9	281,752833
8	OK	10	281,752748
9	OK	11	281,752714
10	OK	12	281,7527
11	OK	13	281,752695
12	OK	14	281,752693
13	OK	15	281,752692
14	OK	16	281,752692
15	OK	17	281,752691
16	OK	18	281,752691
17	OK	19	281,752691
18	OK	20	281,752691

**Πλήθος βαθμίδων – Θερμοκρασία συμπυκνωτήρα
για δύο αποστακτικές στήλες**

Row/Case	Status	NSTAGE	TEMP (K)
1	OK	3	280,830487
2	OK	4	280,830373
3	OK	5	280,830254
4	OK	6	280,830207
5	OK	7	280,830198
6	OK	8	280,830198
7	OK	9	280,830197
8	OK	10	280,830197
9	OK	11	280,830197
10	OK	12	280,830197

11	OK	13	280,830197
12	OK	14	280,830197
13	OK	15	280,830197
14	OK	16	280,830197
15	OK	17	280,830197
16	OK	18	280,830197
17	OK	19	280,830197
18	OK	20	280,830197

**Βαθμίδα τροφοδοσίας – Καθαρότητα γλυκερίνης
για μία αποστακτική στήλη**

Row/Case	Status	FEEDS STAGE	TEMP (K)
1	OK	2	281,756961
2	OK	3	281,757855
3	OK	4	281,759493
4	OK	5	281,762053

**Βαθμίδα τροφοδοσίας – Καθαρότητα γλυκερίνης
για δύο αποστακτικές στήλες**

Row/Case	Status	FEEDS STAGE	TEMP (K)
1	OK	2	280,830254
2	OK	3	280,830301
3	OK	4	280,830375
4	OK	5	280,830458

**Ενέργεια αναβραστήρα – Καθαρότητα γλυκερίνης
για μία αποστακτική στήλη**

Row/Case	Status	REBOILER DUTY (CAL/SEC)	PURITY
1	OK	200000	0,92441366
2	OK	210526,316	0,92441369
3	OK	221052,632	0,92441457
4	OK	231578,947	0,92441433
5	OK	242105,263	0,92441457
6	OK	252631,579	0,92441432
7	OK	263157,895	0,92441452
8	OK	273684,211	0,9244146
9	OK	284210,526	0,92441461
10	OK	294736,842	0,92441459
11	OK	305263,158	0,92441457
12	OK	315789,474	0,92441456
13	OK	326315,789	0,92441454
14	OK	336842,105	0,92441453
15	OK	347368,421	0,92441452
16	OK	357894,737	0,92441451
17	OK	368421,053	0,9244145
18	OK	378947,368	0,92441449
19	OK	389473,684	0,92441449
20	OK	400000	0,92441448
21	OK	410526,316	0,92441447
22	OK	421052,632	0,92441447
23	OK	431578,947	0,92441447
24	OK	442105,263	0,92441446
25	OK	452631,579	0,92441446
26	OK	463157,895	0,92441446
27	OK	472108,443	0,92441408
28	OK	473684,211	0,92441446
29	OK	484210,526	0,92441445
30	OK	494736,842	0,92441445
31	OK	505263,158	0,92441445
32	OK	515789,474	0,92441445
33	OK	526315,789	0,92441445
34	OK	536842,105	0,92441445
35	OK	547368,421	0,92441445
36	OK	557894,737	0,92441445
37	OK	568421,053	0,92441445
38	OK	578947,368	0,92441445
39	OK	589473,684	0,92441445
40	OK	600000	0,92441445

**Ενέργεια αναβραστήρα – Καθαρότητα γλυκερίνης
για δύο αποστακτικές στήλες**

Row/Case	Status	REBOILER DUTY (CAL/SEC)	PURITY
1	OK	50000	0,99691678
2	OK	51315,7895	0,99691677
3	OK	52631,5789	0,9969168
4	OK	53947,3684	0,99691683
5	OK	55263,1579	0,99691685
6	OK	56578,9474	0,99691688
7	OK	57894,7368	0,9969169
8	OK	59210,5263	0,99691692
9	OK	60526,3158	0,99691694
10	OK	61842,1053	0,99691697
11	OK	63157,8947	0,99691699
12	OK	64473,6842	0,99691701
13	OK	65789,4737	0,99691702
14	OK	67105,2632	0,99691704
15	OK	68421,0526	0,99691706
16	OK	69736,8421	0,99691708
17	OK	71052,6316	0,99691709
18	OK	72368,4211	0,99691711
19	OK	73684,2105	0,99691712
20	OK	74033,3643	0,99691712
21	OK	75000	0,99691714
22	OK	76315,7895	0,99691715
23	OK	77631,5789	0,99691714
24	OK	78947,3684	0,99691718
25	OK	80263,1579	0,99691717
26	OK	81578,9474	0,9969172
27	OK	82894,7368	0,99691719
28	OK	84210,5263	0,99691722
29	OK	85526,3158	0,99691722
30	OK	86842,1053	0,99691725
31	OK	88157,8947	0,99691726
32	OK	89473,6842	0,99691727
33	OK	90789,4737	0,99691728
34	OK	92105,2632	0,99691729
35	OK	93421,0526	0,99691727
36	OK	94736,8421	0,9969173
37	OK	96052,6316	0,99691731
38	OK	97368,4211	0,9969173
39	OK	98684,2105	0,99691733
40	OK	100000	0,99691731

**Θερμοκρασία αναβραστήρα – Καθαρότητα γλυκερίνης
για μία αποστακτική στήλη**

Row/Case	Status	REBOILERS TEMP (K)	PURITY
1	OK	321,025094	0,92441366
2	OK	321,027439	0,92441369
3	OK	321,027983	0,92441457
4	OK	321,028196	0,92441433
5	OK	321,028469	0,92441457
6	OK	321,028633	0,92441432
7	OK	321,028856	0,92441452
8	OK	321,02906	0,9244146
9	OK	321,029224	0,92441461
10	OK	321,029372	0,92441459
11	OK	321,029507	0,92441457
12	OK	321,029634	0,92441456
13	OK	321,029753	0,92441454
14	OK	321,029864	0,92441453
15	OK	321,029969	0,92441452
16	OK	321,030068	0,92441451
17	OK	321,030162	0,9244145
18	OK	321,03025	0,92441449
19	OK	321,03034	0,92441449
20	OK	321,03042	0,92441448
21	OK	321,030496	0,92441447
22	OK	321,030568	0,92441447
23	OK	321,030637	0,92441447
24	OK	321,030702	0,92441446
25	OK	321,030765	0,92441446
26	OK	321,030825	0,92441446
27	OK	321,030835	0,92441408
28	OK	321,030882	0,92441446
29	OK	321,030937	0,92441445
30	OK	321,030989	0,92441445
31	OK	321,031039	0,92441445
32	OK	321,031088	0,92441445
33	OK	321,031134	0,92441445
34	OK	321,031178	0,92441445
35	OK	321,031221	0,92441445
36	OK	321,031263	0,92441445
37	OK	321,031302	0,92441445
38	OK	321,031341	0,92441445
39	OK	321,031378	0,92441445
40	OK	321,031414	0,92441445

**Θερμοκρασία αναβραστήρα – Καθαρότητα γλυκερίνης
για δύο αποστακτικές στήλες**

Row/Case	Status	REBOILER TEMP (K)	PURITY
1	OK	409,710811	0,99691678
2	OK	409,661189	0,99691677
3	OK	409,599137	0,9969168
4	OK	409,539283	0,99691683
5	OK	409,481842	0,99691685
6	OK	409,426168	0,99691688
7	OK	409,372416	0,9969169
8	OK	409,32051	0,99691692
9	OK	409,270359	0,99691694
10	OK	409,228877	0,99691697
11	OK	409,174985	0,99691699
12	OK	409,129605	0,99691701
13	OK	409,085667	0,99691702
14	OK	409,043104	0,99691704
15	OK	409,001855	0,99691706
16	OK	408,977079	0,99691708
17	OK	408,924957	0,99691709
18	OK	408,900183	0,99691711
19	OK	408,850689	0,99691712
20	OK	408,830662	0,99691712
21	OK	408,827315	0,99691714
22	OK	408,780599	0,99691715
23	OK	408,768102	0,99691714
24	OK	408,715826	0,99691718
25	OK	408,70316	0,99691717
26	OK	408,65313	0,9969172
27	OK	408,641108	0,99691719
28	OK	408,593764	0,99691722
29	OK	408,582311	0,99691722
30	OK	408,551718	0,99691725
31	OK	408,522647	0,99691726
32	OK	408,495451	0,99691727
33	OK	408,469264	0,99691728
34	OK	408,443793	0,99691729
35	OK	408,428442	0,99691727
36	OK	408,397876	0,9969173
37	OK	408,371801	0,99691731
38	OK	408,357063	0,9969173
39	OK	408,328357	0,99691733
40	OK	408,313025	0,99691731

Παράρτημα II

Πίνακες οικονομικής μελέτης

**Αποτελέσματα προσομοίωσης
για Case 1 (παραγωγή γλυκερίνης)**

Condenser Performance	
	DIST
Heat duty (COLD utility) [MW]	-0,4579486
Temperature [K]	286,496999
Distillate rate [kg/hr]	393,260838
Reflux rate [kg/hr]	786,521677
Reboiler Performance	
	DIST
Heat duty (HOT utility) [MW]	0,45490386
Temperature [K]	359,065023
Bottoms rate [kg/hr]	24,6571606
Boilup rate [kg/hr]	695,437348
Boilup ratio	28,2042754

**Αποτελέσματα προσομοίωσης
για Case 2 (παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης)**

Condenser Performance		
	DIST-1 (1 st column)	DIST-2 (2 nd column)
Heat duty (COLD utility) [MW]	-1,6060493	-0,3083565
Temperature [K]	280,680718	280,830254
Distillate rate [kg/hr]	1904,9304	451,944724
Reflux rate [kg/hr]	3809,8608	587,528142
Reboiler Performance		
	1 st column (DIST-1)	2 nd column (DIST-2)
Heat duty (HOT utility) [MW]	1,57430909	0,30996305
Temperature [K]	281,128316	408,833961
Bottoms rate [kg/hr]	476,232586	24,2878607
Boilup rate [kg/hr]	5462,28867	649,54931
Boilup ratio	11,467919	26,7437844

