Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας ΙΙ : Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

Διπλωματική Εργασία :

«Συστημική Προσέγγιση στην Ολοκλήρωση Συμβατικού Διυλιστηρίου με Βιο-διυλιστήριο»

Όνομα Σπουδάστριας : Ελεάννα Ανδρίτσου

Επιβλέπων Καθηγητής : κ. Αντώνης Κοκόσης , Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα

Ιούλιος 2014

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτέλεσε αντικείμενο ενδελεχούς μελέτης σχετικά με τις δυνατότητες ολοκλήρωσης των διεργασιών επεξεργασίας συμβατικών τροφοδοσιών με διεργασίες που επεξεργάζονται βιομάζα.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου **κ. Αντώνη Κοκόση** ο οποίος με εμπιστεύθηκε με την ανάθεση του θέματος και με στήριξε σε κάθε στάδιο της εργασίας. Παράλληλα, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά για τη μεγάλη ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω ένα μέρος της εργασίας μου σε συνεργασία με το ETH Ζυρίχης, μία από τις πιο σημαντικές εμπειρίες της ακαδημαϊκής μου πορείας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα **κ. Μαρινέλλα Τσακάλοβα** η οποία με καθοδήγησε άρτια επιστημονικά και με ενθάρρυνε από την αρχή έως και την ολοκλήρωση της εργασίας.

Τον 1,5 μήνα που εργάστηκα στο εργαστήριο *«Safety and Environmental Technology Group»* του ETH είχα την ευκαιρία να γνωρίσω και να συνεργαστώ με την επιστημονική ομάδα του Prof. Huengerbuehler. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου στο ETH **κ. Σταύρο Παπαδοκωνσταντάκη**, ο οποίος με στήριξε και με βοήθησε σε όλη τη διάρκεια της παραμονής μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την υποψήφια διδάκτορα **κ. Παρασκευή Κάρκα** η οποία συνέβαλλε στην ολοκλήρωση της εργασίας παρέχοντας σημαντικό αριθμό στοιχείων πάνω στα οποία βασίστηκε η παρούσα διπλωματική εργασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που μου στάθηκαν στη διάρκεια των σπουδών μου και με βοήθησαν να ανταπεξέλθω στις απαιτήσεις του ιδρύματος. Δε θα είχα καταφέρει τίποτα χωρίς τη στήριξη της οικογένειας μου και των φίλων και συμφοιτητών μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται μία μεθοδολογία για την ολοκλήρωση βιοδιυλιστηρίου με συμβατικά διυλιστήρια. Αρχικά γίνεται ανασκόπηση ενός υπάρχοντος βιοδιυλιστηρίου και ανασκόπηση των παραγόμενων προϊόντων. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ενδελεχής μελέτη στη βιβλιογραφία με στόχο την αναγνώριση συμβατικών διεργασιών που οδηγούν στο σχηματισμό των ίδιων προϊόντων. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκε μία υπερδομή που συνδυάζει τις συμβατικές με τις βιοδιεργασίες. Για κάθε διεργασία έχουν συλλεχθεί στοιχεία σχετικά με τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Επιπλέον έχει υπολογιστεί και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε όρους CO_2-eq. Οι διαθέσιμες τροφοδοσίες βιομάζας είναι τέσσερις (4), υπολείμματα ξυλείας και καλαμποκιού, στερεά αστικά απόβλητα και κραμβέλαιο. Αντίστοιχα οι συμβατικές τροφοδοσίες είναι τριών ειδών : πετρέλαιο, φυσικό αέριο και άνθρακας. Τέλος, αναπτύχθηκαν δύο συγκεκριμένα σενάρια για την παραγωγή αιθυλενίου και αερίου σύνθεσης. Στα σενάρια αυτά υποτέθηκαν συγκεκριμένες δυναμικότητες το χρόνο για κάθε προϊόν και οι διεργασίες συγκρίθηκαν σε επίπεδο περιβαλλοντικού οφέλους και κόστους (λειτουργικού και παγίου).

Abstract

The project outlines a methodology for the integration of biorefineries with conventional refineries. The process invites a conceptual design of processes considering the processes as black boxes with input and output streams. The implementation takes the form of a synthesis model that is generalized with process and intermediates as appropriate to the case. The implementation features four (4) biobased (woodchips, corn stover, municipal waste, plant oi) and three (3) conventional (crude oil, natural gas and coal) feedstocks, fifty (50) different bio and conventional processes (fermentation, gasification, anaerobic digestion, transesterification, reforming, refining, hydrocracking, catalytic cracking, dehydrogenation, synthesis, etc.) , sixteen (16) intermediate chemicals (ethanol, methanol, naptha, glycerol, syngas etc.) and eight (8) final products (ethylene, propylene, propylene glycol, acetone, butanol etc.) The model identifies the optimal integrated flows and synergies in terms of energy production and consumptions. The synthesis model performs screening over multiple production routes subjected to economic and energy restrictions including the impact of LCA aspects.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1° : Εισαγωγή 7
1.1 Συλλογισμός 8
1.2 Διύλιση πετρελαίου 9
1.3 Διύλιση Φυσικού Αερίου 9
1.4 Τροφοδοσίες 10
1.4.1 Αργό πετρέλαιο 10
1.4.2 Φυσικό Αέριο 11
1.4.3 Άνθρακας 12
1.5 Αιθυλένιο 13
Κεφάλαιο 2° 14
2.1 Παρουσίαση Συμβατικού διυλιστηρίου 14
2.2 Παρουσίαση βιοδιυλιστηρίου 16
Κεφάλαιο 3° : LCA Analysis 18
Κεφάλαιο 4° : Ανασκόπηση Διεργασιών 20
4.1 Βιοδιεργασίες 20
4.2 Συμβατικές διεργασίες 30
Κεφάλαιο 5° : Μεθοδολογίες Υπολογισμού 48
5.1 Μοντέλα συμβατικών διεργασιών 48
5.1.1 Στοιχεία συμβατικών διεργασιών 48
5.1.2. Υπολογισμός Περιβαλλοντικού αποτυπώματος 53
5.1.3. Υπολογισμός Κόστους Συμβατικών διεργασιών 54
5.2 Μοντέλα Βιοδιεργασιών 55
5.2.1 Μοντέλα 55
5.2.2 Ορισμός ορίων του συστήματος 55
5.2.3 Κατανάλωση ενέργειας 56
5.2.4 Ανάλυση Κόστους 57
5.2.5. Μεθοδολογία Υπολογισμού περιβαλλοντικού αποτυπώματος. 58
5.3 Μεθοδολογία σύγκρισης αποτελεσμάτων 60
Κεφάλαιο 6° : Case Studies 61
6.1 Παραγωγή αιθυλενίου 61
6.1.1 Αποτελέσματα 62
6.1.2. Συνεισφορά ανά διεργασία στις εκπομπές CO_2-eq 64
6.1.3. Συνεισφορά ανά διεργασία στο κόστος 66

6.1.4. Μειώσεις εκπομπών 66
6.1.5. Σύγκριση δεικτών 67
6.2 Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης 70
6.2.1 Αποτελέσματα 70
6.2.2. Συνεισφορά ανά διεργασία στις εκπομπές CO_2-eq 72
6.2.3. Συνεισφορά ανά διεργασία στο κόστος 73
6.2.4 Μειώσεις εκπομπών 73
6.2.5. Σύγκριση δεικτών 74
Κεφάλαιο 7^{ο} : Συμπεράσματα 78
Βιβλιογραφία 80
Παράρτημα 1 84
Παράρτημα 2 86
Παράρτημα 3 88

Κεφάλαιο 1ο : Εισαγωγή

Σε παγκόσμια κλίμακα η χημική και η πετροχημική βιομηχανία εκπροσωπούν το 30% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας στη βιομηχανία[1] (συμπεριλαμβάνοντας και τις τροφοδοσίες) και το 16% των άμεσων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [31]. Είναι γεγονός πως η παγκόσμια πετροχημική βιομηχανία βασίζεται στην παραγωγή ορισμένων σημαντικών πετροχημικών ενώσεων που αποτελούν και τα δομικά στοιχεία του κλάδου. Οι πιο σημαντικές πετροχημικές ενώσεις είναι οι ελαφρές ολεφίνες με έμφαση στο αιθυλένιο και το προπυλένιο καθώς και οι αρωματικές ενώσεις με έμφαση στο βενζένιο και το τολουένιο. Η κυρίαρχη διεργασία παραγωγής των συγκεκριμένων πετροχημικών είναι η πυρόλυση κλασμάτων πετρελαίου με ατμό. Παράλληλα για την παραγωγή πετροχημικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο το φυσικό αέριο όσο και ο άνθρακας.

Ωστόσο, ο μεγάλος βαθμός εξάρτησης της παραγωγής των πετροχημικών ενώσεων από τα ορυκτά καύσιμα (όχι μόνο ως τροφοδοσία αλλά και ως παροχείς ενέργειας) σε συνδυασμό με τη «στροφή» σε πιο πράσινες μορφές ενέργειας κάνουν επιτακτική την ανάγκη για την ανάπτυξη νέων εναλλακτικών τεχνολογιών παραγωγής τους. Η χρησιμοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή οργανικών ενώσεων θεωρείται η πιο ελπιδοφόρα προοπτική, καθώς η βιομάζα αποτελείται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Τα προϊόντα που παράγονται από βιομάζα μπορούν αφενός να συμβάλλουν στην εξοικονόμηση ενέργειας και αφετέρου στη μείωση των εκπομπών αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον υπάρχει κοινωνικό και οικονομικό όφελος λόγω της δημιουργίας νέων θέσεων εργασίας. Παρ' όλα αυτά η ανάπτυξη των βιοδιεργασιών παρουσιάζει και το σημαντικό μειονέκτημα του αυξημένου κόστους παραγωγής.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της ενσωμάτωσης διεργασιών επεξεργασίας βιομάζας στα ήδη υπάρχοντα διυλιστήρια πετρελαίου με δύο βασικά ζητήματα :

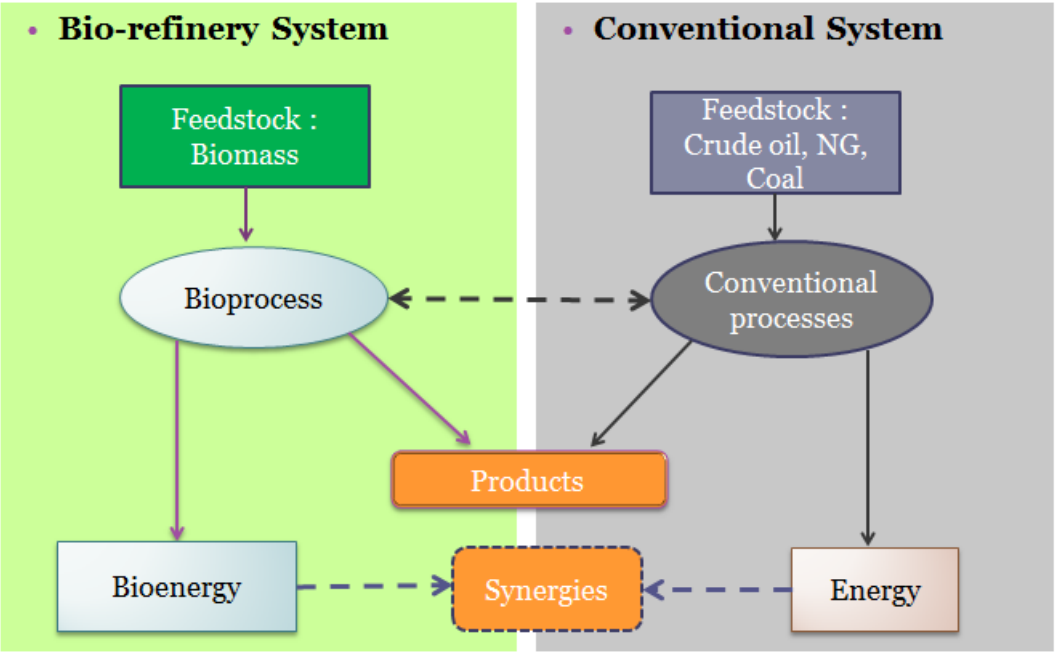
1. Συμμόρφωση με τις σύγχρονες περιβαλλοντικές πολιτικές όπως αυτές υπαγορεύονται από τα διεθνή πρωτόκολλα
2. Εξασφάλιση οικονομικής βιωσιμότητας των νέων επενδύσεων στον τομέα των βιοδιυλιστηρίων.

Στο κεφάλαιο 2 που ακολουθεί επιχειρείται μία συνοπτική παρουσίαση ενός συμβατικού διυλιστηρίου καθώς και του εξεταζόμενου βιοδιυλιστηρίου. Στη συνέχεια στο 3ο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της ΑΚΖ, ενώ στο 4ο κεφάλαιο παρουσιάζεται συνοπτικά το σύνολο των διεργασιών που εξετάζονται. Η μεθοδολογία που έχει χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση των διεργασιών αναλύεται στο κεφάλαιο 5. Τέλος, στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα σενάρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση και τα αποτελέσματα τους.

[1] Σε απόλυτο νούμερο το ποσοστό κατανάλωσης ενέργειας του κλάδου είναι 35 EJ/yr (exajoule per year) της τελικής ενέργειας. Ως τελική ενέργεια θεωρείται η απαίτηση σε καύσιμο, ατμό και ηλεκτρική ενέργεια.

1.1 Συλλογισμός

Η παρούσα διπλωματική εργασία στηρίχτηκε στο εξής ερώτημα : *Είναι εφικτή η αντικατάσταση ορισμένων συμβατικών διεργασιών παραγωγής πετροχημικών προϊόντων από αντίστοιχες διεργασίες που επεξεργάζονται βιομάζα?* Η χρησιμοποίηση βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος. Ωστόσο, υπάρχουν σημαντικά εμπόδια σχετικά με την ολοκλήρωση βιοδιεργασιών στα υπάρχοντα διυλιστήρια εξαιτίας του αυξημένου κόστους τους. Τα συμβατικά διυλιστήρια αποτελούν εγκατεστημένες κερδοφόρες επιχειρήσεις με μακρόχρονη τεχνογνωσία, κάτι το οποίο δεν ισχύει και για τα βιοδιυλιστήρια, τα οποία δεν έχουν εξασφαλισμένο κέρδος.



Ξεκινώντας, λοιπόν από ένα συγκεκριμένο βιοδιυλιστήριο παραγωγής επιλεγμένων προϊόντων, επιχειρήθηκε ο εμπλουτισμός της υπερδομής του με τις αντίστοιχες διεργασίες συμβατικού διυλιστηρίου. Έτσι θα είναι δυνατό σε επόμενα στάδια να πραγματοποιηθεί βελτιστοποίηση των διαδρομών με στόχο να παράγονται τα επιθυμητά προϊόντα με το μέγιστο δυνατό κέρδος και το λιγότερο δυνατό περιβαλλοντικό κόστος.

Σε επίπεδο της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχουν αναπτυχθεί δύο σενάρια για την παραγωγή αιθυλενίου και αερίου σύνθεσης. Οι βιοδιεργασίες συγκρίνονται σε κάθε περίπτωση με μία επιλεγμένη συμβατική διεργασία ως προς το χρηματικό και περιβαλλοντικό κόστος.

1.2 Διύλιση πετρελαίου

Το 2012 υπήρχαν 655 διυλιστήρια παγκοσμίως με συνολική δυναμικότητα περίπου 4000 εκατομμυρίων τόνων το χρόνο. Η περιοχή με τη μεγαλύτερη δυναμικότητα είναι η Ασία (κατέχει το 25%) ακολουθούμενη από τη Βόρειο Αμερική και την Ευρώπη (κάθε μία κατέχει περίπου το 20%). Σε επίπεδο χωρών τη μεγαλύτερη δυναμικότητα παρουσιάζουν οι ΗΠΑ, ακολουθούμενες από την Κίνα, τη Ρωσία και την Ιαπωνία [32].
Η βιομηχανία του πετρελαίου είχε διέλθει από κρίση πλεονάζουσας δυναμικότητας στη διύλιση από την κρίση του 1973-74 και μετά. Μόνο στη αρχή της δεκαετίας του 1980 και του 1990 εμφανίστηκαν σημαντικά περιθώρια κέρδους λόγω των αυξημένων τιμών του πετρελαίου τη περίοδο αυτή. Ωστόσο, ο οξύς ανταγωνισμός και οι ολοένα και πιο αυστηρές περιβαλλοντικές πολιτικές έχουν προκαλέσει μείωση των περιθωρίων κέρδους. Η μακρόχρονη ύφεση έχει οδηγήσει τις εταιρείες πετρελαίου και φυσικού αερίου σε σημαντικές προσαρμογές στη λειτουργία τους, δηλαδή μειώσεις στα κόστη παραγωγής, ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών και οργανωτικές αναδιαρθρώσεις. Παρόλα αυτά η οικονομική κρίση που ξεκίνησε το 2008 έχει οδηγήσει σε σημαντική μείωση των ενεργειακών προϊόντων. . Σύμφωνα με το Διεθνές Πρακτορείο Ενέργειας 15 ευρωπαϊκά διυλιστήρια διέκοψαν τη λειτουργία τους τη χρονική περίοδο 2008-2013 με μία παράλληλη μείωση της δυναμικότητας της τάξης του 8% [33] .
Παρόλο που τα τελευταία 25 χρόνια έχουν σταματήσει αρκετά διυλιστήρια τη λειτουργία τους, έχει παρατηρηθεί αύξηση στη δυναμικότητας πετρελαίου σε σχέση με το 1990. Οι οικονομολόγοι προβλέπουν χαμηλά περιθώρια κέρδους στις μελλοντικές δεκαετίες εξαιτίας της χαμηλής πιθανότητας εξορθολογισμού της δυναμικότητας. Ως γενική τάση, οι επενδύσεις έχουν στραφεί προς την εξερεύνηση νέων πηγών ορυκτών καυσίμων και τη φτηνότερη γεώτρυση τους [34].

1.3 Διύλιση Φυσικού Αερίου

Παράλληλα με την κατανάλωση των προϊόντων πετρελαίου, έχει αυξηθεί προοδευτικά και η συνολική κατανάλωση φυσικού αερίου κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, φτάνοντας τη μέγιστη κατανάλωση των 446 μεγατόνων το 2005. Παρά την ελαφρά μείωση στη κατανάλωση το 2006 και το 2007, η ευρωπαϊκή ζήτηση αναμένεται να αυξηθεί, με ένα ποσοστό της τάξης 1,8% το χρόνο μέχρι το 2020 κυρίως εξαιτίας των θερμοηλεκτρικών αναγκών.
Ωστόσο, η εγχώρια παραγωγή φυσικού αερίου έχει παραμείνει σταθερή κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, εμφανίζοντας μάλιστα πτωτική τάση από το 2004 και μετά. Η παραγωγή φυσικού αερίου αναμένεται να μειωθεί σημαντικά στο Ηνωμένο Βασίλειο, την Ολλανδία, τη Γερμανία και την Ιταλία. Συνεπώς η εξάρτηση της Ευρώπης από την εισαγωγή φυσικού αερίου από άλλες ηπείρους αναμένεται να αυξηθεί από το επίπεδο του 58% το 2005 στο 81% το 2025. [34]

1.4 Τροφοδοσίες

1.4.1 Αργό πετρέλαιο

Το αργό (ακατέργαστο) πετρέλαιο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων, δηλαδή ουσιών που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο, κατά ένα μεγάλο μέρος της σειράς των αλκανίων, που όμως περιέχει και αρκετούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις (προσμίξεις). Το αργό πετρέλαιο βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα μερικών περιοχών τού φλοιού της Γης [35]. Η σύσταση του μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την τοποθεσία άντλησης του. Η επεξεργασία του πετρελαίου, στα διυλιστήρια, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή μεγάλης γκάμας προϊόντων.

Η παραγωγή πετρελαίου στην Ευρώπη ήταν σταθερή κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990, σημειώνοντας μία πτωτική τάση από το 2002. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί μία στροφή προς ελαφρύτερους τύπους αργού πετρελαίου π.χ. από τη Βόρεια Θάλασσα. Το παγκόσμιο αποθεματικό αργού πετρελαίου εγγυάται την διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης για μία περίοδο της τάξης των 40 χρόνων. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα παγκόσμια αποθεματικά καθώς και η κατανάλωση αργού πετρελαίου ανά γεωγραφική περιοχή για τη περίοδο 1999-2012 [34].

January 1, 2011 (billion barrels)

Country	Oil reserves	Percent of world total
Saudi Arabia	260.1	17.68
Venezuela	211.2	14.35
Canada	175.2	11.91
Iran	137.0	9.31
Iraq	115.0	7.82
Kuwait	101.5	6.90
United Arab Emirates	97.8	6.65
Russia	60.0	4.08
Libya	46.4	3.16
Nigeria	37.2	2.53
Kazakhstan	30.0	2.04
Qatar	25.4	1.73
United States	20.7	1.41
China	20.4	1.38
Brazil	12.9	0.87
Algeria	12.2	0.83
Mexico	10.4	0.71
Angola	9.5	0.65
Azerbaijan	7.0	0.48
Ecuador	6.5	0.44
Rest of world	74.9	5.09
World total	**1,471.2**	**100.00**

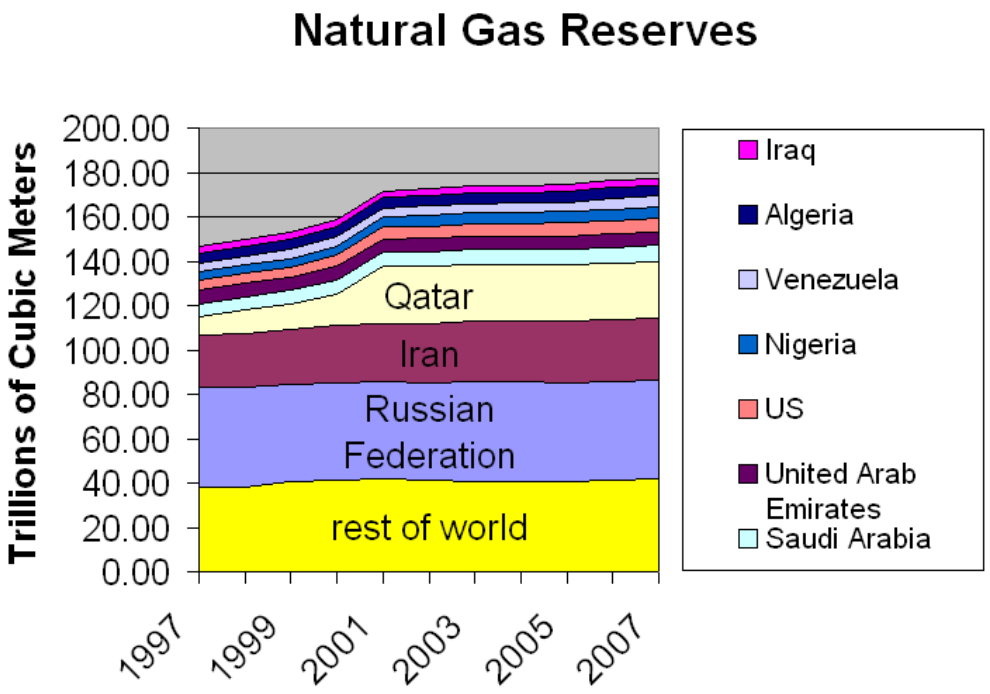
Source: *Oil & Gas Journal.*

Πίνακας 1 : Αποθεματικά αργού πετρελαίου και κατανάλωση ανά γεωγραφική περιοχή. [59]

1.4.2 Φυσικό Αέριο

Το φυσικό αέριο, όπως και το αργό πετρέλαιο, είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων. Βασικό συστατικό του Φυσικού Αερίου είναι το μεθάνιο(CH_4), συνυπάρχουν όμως σε αυτό και σημαντικές ποσότητες αιθανίου, προπανίου και βουτανίου καθώς και διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, ήλιο και υδρόθειο. Το Φυσικό Αέριο που είναι απαλλαγμένο από υδρογονάνθρακες πέραν του μεθανίου συχνά αποκαλείται και ξηρό φυσικό αέριο. Αντίστοιχα, το φυσικό αέριο που συμπεριλαμβάνει και άλλους υδρογονάνθρακες εκτός από το μεθάνιο, αποκαλείται και υγρό φυσικό αέριο. Το Φυσικό Αέριο είναι άχρωμο και άοσμο ενώ η χαρακτηριστική του οσμή δίνεται τεχνικά ώστε να γίνεται αντιληπτό σε περίπτωση διαρροής. Ανήκει στη δεύτερη οικογένεια των αέριων καυσίμων και είναι ελαφρύτερο από τον αέρα με ειδικό βάρος 0,59 το οποίο αποτελεί και μεγάλο πλεονέκτημα του έναντι του υγραερίου LPG [37].

Το 2005, τα γνωστά αποθέματα φυσικού αερίου επαρκούσαν για 60 χρόνια με τους σημερινούς ρυθμούς εξόρυξης του. Από το 2005 ωστόσο, τα γνωστά αποθέματα φυσικού αερίου αυξήθηκαν με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με την κατανάλωση του, με αποτέλεσμα οι σημερινές εκτιμήσεις να δείχνουν επάρκεια φυσικού αερίου για τα επόμενα 200 χρόνια [34]. Το μεγαλύτερο ποσοστό παροχής φυσικού αερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση καλύπτεται από εγχώρια παραγωγή, καλύπτοντας το 37% (437 μεγατόνοι) του συνολικού δικτύου το 2007. Οι μεγαλύτεροι εξωτερικοί προμηθευτές φυσικού αερίου για την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι η Ρωσία (24%), η Νορβηγία (19%) και η Αλγερία (10%). Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα γνωστά αποθέματα φυσικού αερίου.



Εικόνα 1: Γνωστά Αποθέματα Φυσικού Αερίου ανά περιοχή

1.4.3 Άνθρακας

Ο γαιάνθρακας ή κάρβουνο είναι κατηγορία στερεών καυσίμων τα οποία προέρχονται από εξόρυξη σε αντιδιαστολή με τα κοινά κάρβουνα ή ξυλοκάρβουνα. Απαντάται σε όλες τις περιοχές της Γης σε διάφορες μορφές.

Οι γαιάνθρακες έχουν σχηματιστεί από δάση, τα οποία καταπλακώθηκαν από πετρώματα και υπέστησαν ενανθράκωση από το αναερόβιο βακτήριο του άνθρακα. Ανάλογα με το χρόνο που το καταπλακωμένο ξύλο έμεινε στο φλοιό της Γης σχηματίσθηκαν οι διάφοροι τύποι γαιανθράκων, των οποίων η περιεκτικότητα σε άνθρακα ποικίλλει. Οι κυριότερες μορφές γαιανθράκων, κατατασσόμενοι από τους παλαιότερους προς τους νεότερους, ως προς το σχηματισμό, είναι:

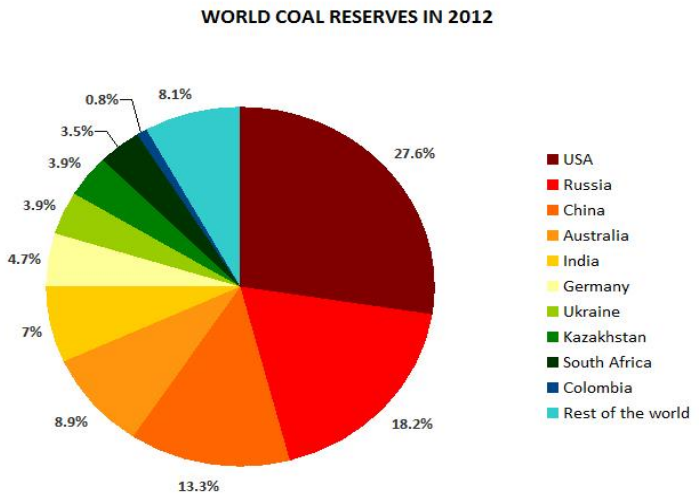
Ανθρακίτης: Περιέχει 92-96% καθαρό άνθρακα. Είναι σκληρός και λείος και έχει μαύρο χρώμα. Αφήνει ελάχιστο υπόλειμμα κατά την καύση του και χρησιμοποιείται κυρίως σε μεταλλουργικές εργασίες αλλά και ως καύσιμο σε ατμομηχανές, ατμοτουρμπίνες κτλ

Λιθάνθρακας: Περιέχει 80-92% καθαρό άνθρακα. Είναι μαύρος ή σκούρος καφέ, σκληρός και γυαλιστερός και χρησιμοποιείται κυρίως αρχικά για την παραγωγή φωταερίου με ξηρή απόσταξη και το υπόλειμμά του, που ονομάζεται κοκ, χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία του σιδήρου και ως καύσιμο.

Λιγνίτης: Περιέχει 50-65% καθαρό άνθρακα. Έχει σκούρο καφέ χρώμα, δεν είναι γυαλιστερός και αφήνει σημαντικό υπόλειμμα κατά την καύση του. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Τα εργοστάσια της ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα, τη Μεγαλόπολη και το Αλιβέρι στηρίζονται στον λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Επιπλέον υπάρχουν πολλοί ενδιάμεσοι τύποι γαιανθράκων, οι οποίοι παίρνουν το όνομά τους ανάλογα με τη χρήση τους [38].

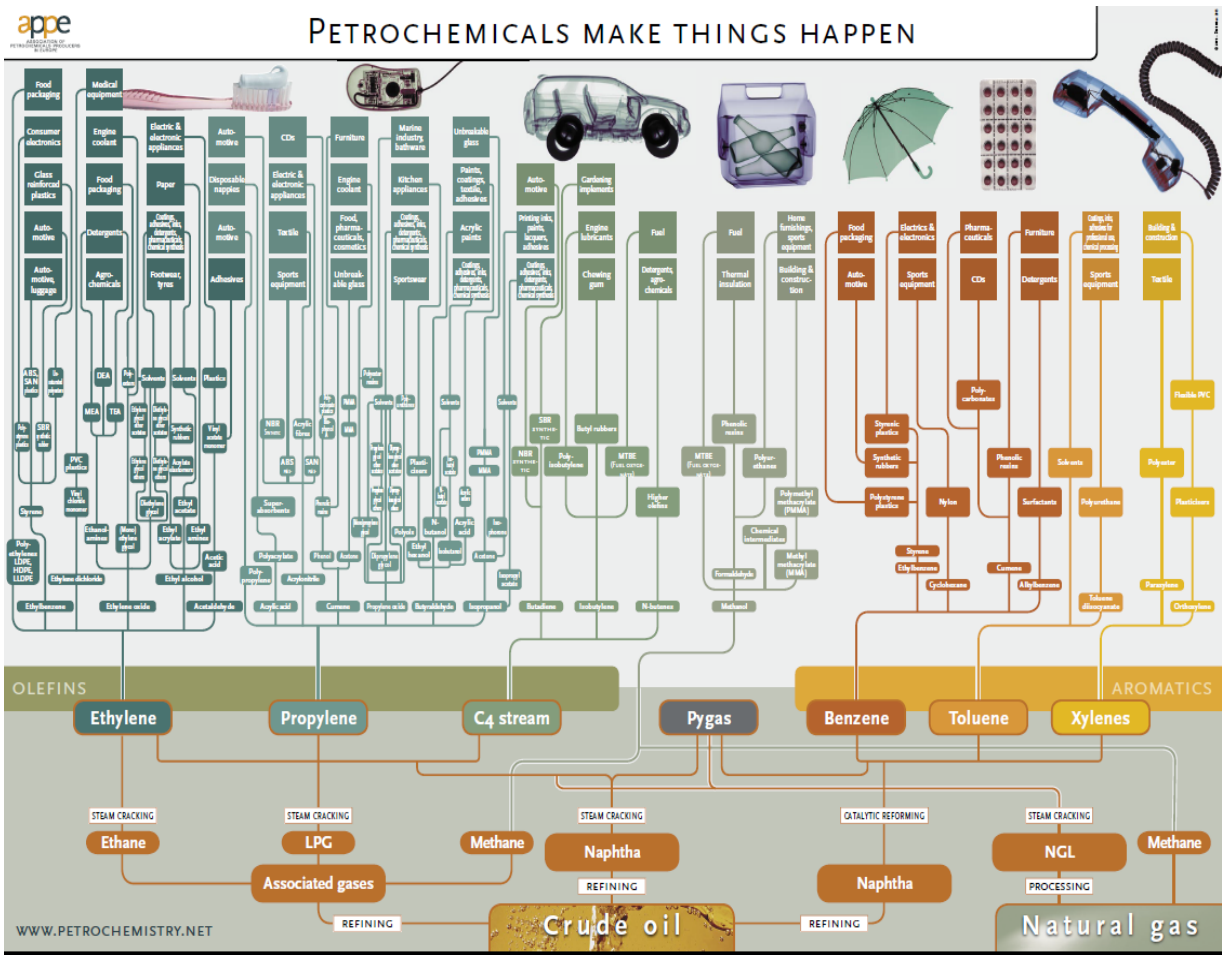
Σχεδόν κάθε χώρα στον πλανήτη διαθέτει αποθέματα ανθράκων αλλά μόνο σε 70 χώρες η εξόρυξη άνθρακα αποτελεί εμπορική δραστηριότητα. Λαμβάνοντας υπόψη τα στοιχεία του 2006 και τα επίπεδα παραγωγής και κατανάλωσης, τα παγκόσμια αποθέματα άνθρακα επαρκούν για τα επόμενα 164 χρόνια.



Εικόνα 2 : Παγκόσμια αποθέματα γαιάνθρακα για το έτος 2012 [39]

1.5 Αιθυλένιο

Το αιθυλένιο με χημικό τύπο ($H_2C=CH_2$), είναι ο ελαφρύτερος ολεφινικός υδρογονάνθρακας και δεν συναντάται ελεύθερα στη φύση. Είναι η οργανική ένωση με το μεγαλύτερο όγκο βιομηχανικής παραγωγής σε παγκόσμια κλίμακα. Με βάση στοιχεία του 2007 η παγκόσμια παραγωγή αιθυλενίου ήταν 95 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο, ενώ αναμένεται αύξηση της ζήτησης του τα επόμενα χρόνια. Μία τυπική μονάδα παραγωγής αιθυλενίου έχει δυναμικότητα μεγαλύτερη από 800.000 τόνους το χρόνο. Η παραγωγή του αιθυλενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί από μία ευρεία γκάμα τροφοδοσιών με μικρό μοριακό βάρος (π.χ. αιθάνιο ή προπάνιο) έως βαρύτερα κλάσματα (π.χ. βαριά νάφθα). Οι περισσότερες μονάδες παραγωγής αιθυλενίου, ωστόσο, σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η ευελιξία της δυνητικά εισερχόμενης πρώτης ύλης. Η πλειοψηφία των ενώσεων που παράγονται από αιθυλένιο είναι τα πολυμερή και άλλα παράγωγα του όπως οξείδιο του αιθυλενίου ή αιθυλενογλυκόλη. Μία τυπική μονάδα παραγωγής αιθυλενίου παράγει και μια σειρά από άλλες ενώσεις μεγάλης εμπορικής αξίας όπως είναι το προπυλένιο, το βουταδιένιο και η βενζίνη πυρόλυσης [48].



Εικόνα 3: Παραγωγή τελικών προϊόντων από πετρέλαιο και φυσικό αέριο [48]

Κεφάλαιο 2ο

2.1 Παρουσίαση Συμβατικού διυλιστηρίου

Τα διυλιστήρια είναι περίπλοκες μονάδες όπου ο συνδυασμός και η αλληλουχία των διεργασιών μεταβάλλονται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης (αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο) και τα επιδιωκόμενα προϊόντα. Σε ένα διυλιστήριο κλάσματα των εξόδων ορισμένων διεργασιών μπορούν δυνητικά είτε να επανατροφοδοτηθούν στην ίδια, σε επόμενη ή σε ακόμη και σε προηγούμενη διεργασία είτε να αναμιχθούν με άλλες εξόδους προκειμένου να σχηματίσουν τελικά προϊόντα. Κάθε διυλιστήριο είναι τελείως διαφορετικό σε σχέση με ένα άλλο και η διάρθρωση του εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες :

- ✓ Διάρθρωση πάγιων εγκαταστάσεων
- ✓ Ολοκλήρωση διεργασιών
- ✓ Τροφοδοσία
- ✓ Ευελιξία στην εναλλαγή τροφοδοσιών
- ✓ Επιδιωκόμενα προϊόντα και μίγματα προϊόντων
- ✓ Μέγεθος μονάδας
- ✓ Συστήματα ελέγχου

Επιπλέον τη διαμόρφωση ενός διυλιστηρίου επηρεάζει και μια πληθώρα άλλων παραγόντων όπως είναι η στρατηγική του ιδιοκτήτη, η κατάσταση της αγοράς, η τοποθεσία και η ηλικία του διυλιστηρίου, η ιστορική ανάπτυξη, η περιβαλλοντική νομοθεσία και η διαθέσιμη υποδομή.

Η παραγωγή ποικιλίας καυσίμων είναι με διαφορά η πιο σημαντική λειτουργία των διυλιστηρίων και είναι αυτή που καθορίζει τη συνολική διάρθρωση και λειτουργία. Ωστόσο, τα περισσότερα διυλιστήρια παράγουν και πολύτιμα προϊόντα τα οποία δεν χρησιμοποιούνται ως καύσιμα. Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν και τα κλάσματα του πετρελαίου (π.χ. νάφθα) τα οποία χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσίες για την πετροχημική βιομηχανία με απώτερο στόχο την παραγωγή πολυμερικών και αρωματικών ενώσεων [40].

Η μετατροπή του αργού πετρελαίου σε χρήσιμα προϊόντα μπορεί να επιμεριστεί σε δύο φάσεις και σε έναν αριθμό συμπληρωματικών εργασιών [34].

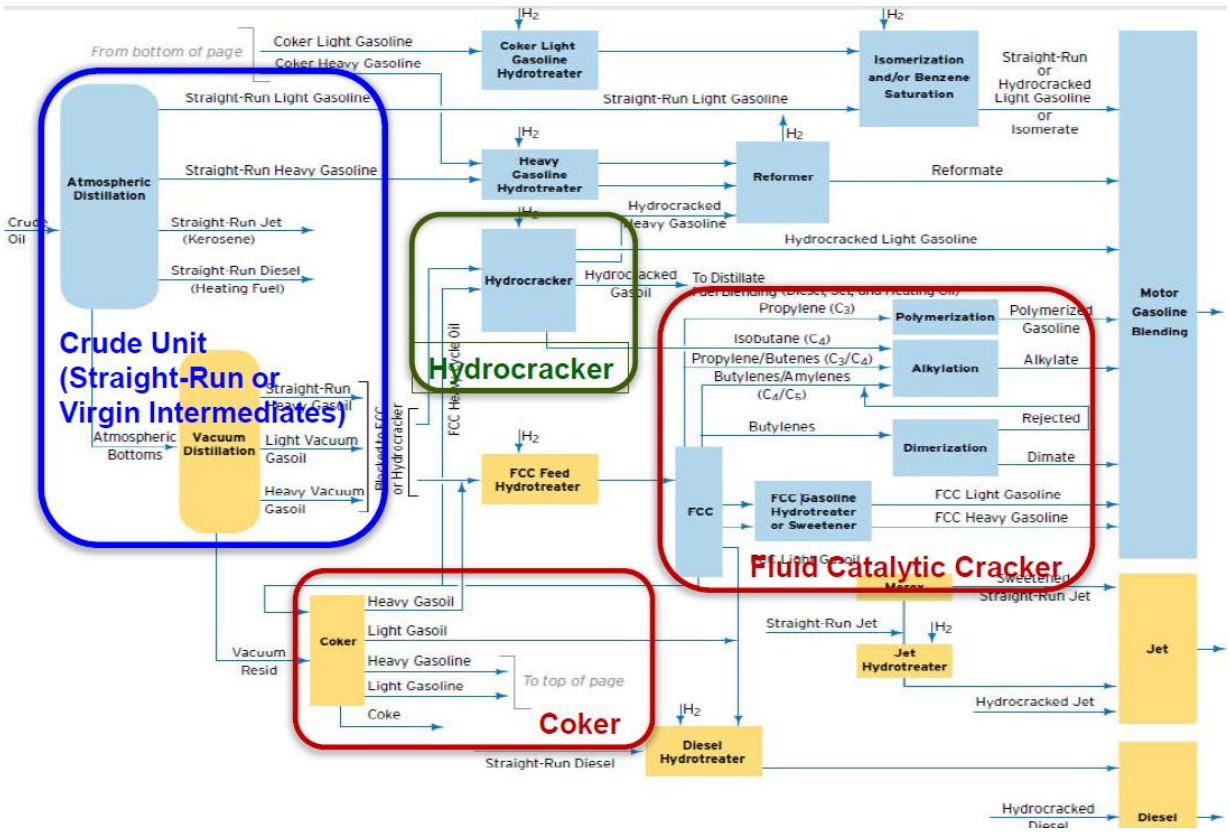
Η *πρώτη φάση* επεξεργασίας του αργού πετρελαίου περιλαμβάνει την αφαλάτωση του, η οποία ακολουθείται από τη διύλιση του σε ατμοσφαιρική πίεση στα διάφορα συστατικά ή κλάσματα. Μία περεταίρω απόσταξη των ελαφρύτερων συστατικών και της νάφθας λαμβάνει χώρα με στόχο την ανάκτηση του αιθανίου και του μεθανίου τα οποία χρησιμοποιούνται ως καύσιμα εντός του διυλιστηρίου, ως συστατικά ανάμιξης με τη βενζίνη είτε ως πετροχημικές τροφοδοσίες. Η πρώτη φάση πραγματοποιείται σε κάθε διυλιστήριο [34].

Η *δεύτερη φάση* επεξεργασίας αποτελείται από τρεις διαφορετικούς τύπους διεργασιών : i) διάσπαση, ii) συνδυασμός iii) επανασχηματισμός κλασμάτων. Οι διεργασίες αυτού του τύπου αλλάζουν τη μοριακή δομή των υδρογονανθράκων είτε διασπώντας τους σε μικρότερα μόρια και ενώνοντας τα προς σχηματισμό νέων μεγαλύτερων μορίων είτε επανασχηματίζοντας τα σε νέα καλύτερης ποιότητας μόρια. Ο στόχος αυτών των διεργασιών είναι να μετατρέψουν ορισμένα κλάσματα της απόσταξης σε εμπορεύσιμα προϊόντα πετρελαίου μέσα από το συνδυασμό διάφορων διεργασιών. Αυτές είναι και οι

διεργασίες που ορίζουν τον τύπο του εκάστοτε διυλιστηρίου. Οι ποσότητες των διαφόρων προϊόντων καθορίζονται ολοκληρωτικά από τη σύσταση του αργού πετρελαίου. Στις περιπτώσεις όπου τα παραγόμενα προϊόντα δεν ανταποκρίνονται στις ανάγκες της αγοράς προσθέτονται ή αφαιρούνται ορισμένες μονάδες προκειμένου να επιφέρουν ισορροπία. Ο αριθμός των πιθανών συνδυασμών των μονάδων μετατροπής είναι πολύ μεγάλος παρέχοντας πολλές δυνατότητες [34].

Η πιο απλή μονάδα μετατροπής είναι η μονάδα θερμικής πυρόλυσης, οι τροφοδοσίες της οποίας υποβάλλονται σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες που τα μεγαλύτερα μόρια υδρογονανθράκων διασπώνται σε μικρότερα. Οι μονάδες θερμικής πυρόλυσης μπορούν να διαχειριστούν θεωρητικά οποιαδήποτε τροφοδοσία και να παράξουν σχετικά μικρές ποσότητες ελαφρών προϊόντων. Με στόχο την αύξηση του βαθμού μετατροπής και τη βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων έχει αναπτυχθεί μεγάλη ποικιλία διαφορετικών καταλυτικών διασπάσεων, από τις οποίες η υδροδιάσπαση και η καταλυτική πυρόλυση ρευστής κλίνης είναι οι κυρίαρχες. Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί και η διεργασία αεριοποίησης των βαρύτερων υπολειμμάτων του πετρελαίου, από την οποία παράγεται αέριο σύνθεσης υδρογόνο ή και ενέργεια [34].

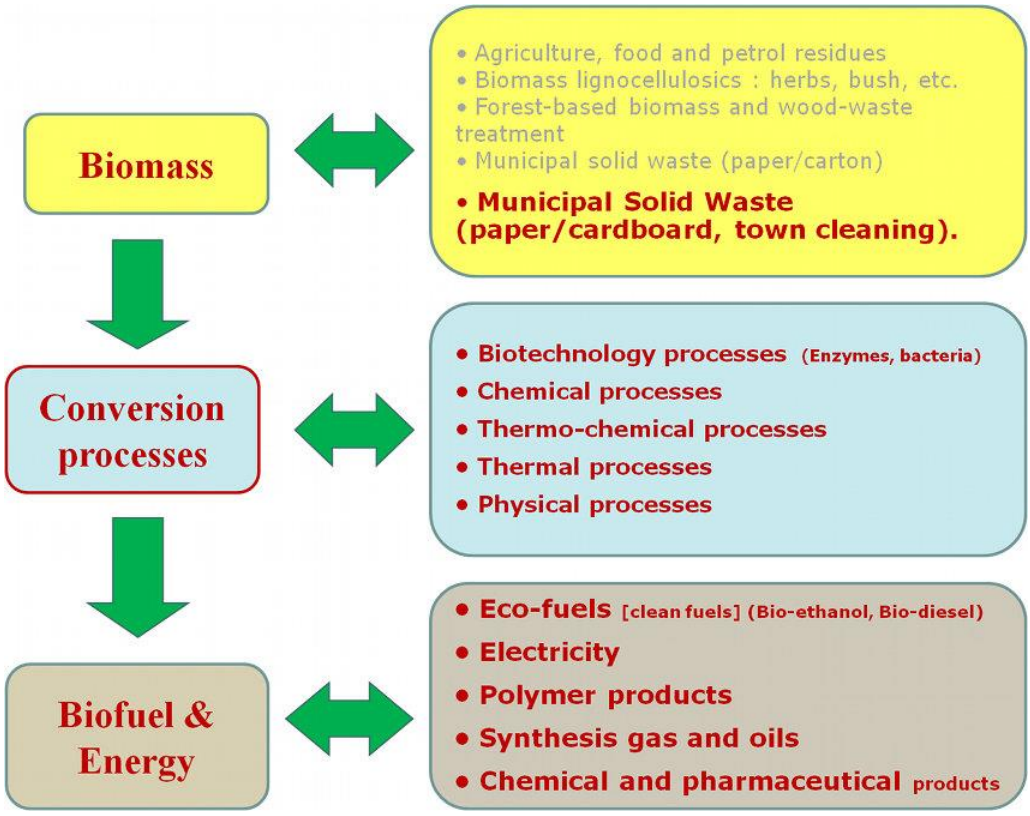
Οι *συμπληρωματικές λειτουργίες* ενός διυλιστηρίου είναι αυτές που άμεσα εμπλέκονται στην παραγωγή καυσίμων υδρογονανθράκων αλλά έχουν έναν συμπληρωματικό ρόλο. Είναι πιθανό να περιλαμβάνουν τη παραγωγή ενέργειας, την διαχείριση των αποβλήτων, την ανάκτηση του θείου, τη παραγωγή προσθέτων, τη διαχείριση, την ανάμιξη και την αποθήκευση των προϊόντων [34].



Εικόνα 4 : Συνοπτική παρουσίαση διυλιστηρίου [41]

2.2 Παρουσίαση βιοδιυλιστηρίου

Ιδιαίτερη σημασία έχει δοθεί σε παγκόσμια κλίμακα στην αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από βιοκαύσιμα. Αυτή η πραγματικότητα έχει οδηγήσει στην ραγδαία ανάπτυξη των τεχνολογιών παραγωγής καυσίμων από βιομάζα με έμφαση στην παραγωγή βιοαιθανόλης και βιοντίζελ, τα οποία μπορούν να αναμιχθούν με τα αντίστοιχα προϊόντα του συμβατικού διυλιστηρίου (παράγοντας blends). Η τεχνολογία που χρησιμοποιείται σε ένα βιοδιυλιστήριο διαφέρει ως προς τη τεχνολογία που χρησιμοποιείται σε ένα συμβατικό διυλιστήριο ως προς το γεγονός ότι έχει ως βάση της το νερό. Αυτή είναι η πρώτη σημαντική διαφορά ως προς το πρώτο μέρος της αλυσίδας παραγωγής ενός χημικού [42]. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τρόποι μετατροπής της βιομάζας σε ενέργεια και βιομηχανικά προϊόντα, ανάμεσα στους οποίους συμπεριλαμβάνονται διάφορες βιολογικές, χημικές και θερμικές διεργασίες.



Εικόνα 5 : Πιθανοί τρόποι μετατροπής της βιομάζας. [43]

Η αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων οδήγησε στην παραγωγή των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς από καλλιέργειες τροφίμων, όπως αιθανόλη από σακχαροκάλαμα στη Βραζιλία, αιθανόλη από υπολείμματα καλαμποκιού στις ΗΠΑ, βιοντίζελ από ελαιοκράμβη στη Γερμανία ή από φοινικέλαιο στη Μαλαισία κ.ο.κ. Οι πρώτες προσπάθειες για τη χρήση της βιομάζας ως πηγή ανανεώσιμης ενέργειας επικεντρώθηκαν στην παραγωγή ενός μόνο καυσίμου. Η βιομάζα η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν βρώσιμη και οι διεργασίες μέσω των οποίων μετατρεπόταν σε προϊόντα ήταν βιοχημικές και θερμοχημικές. Πιο συγκεκριμένα, οι βιοχημικές διεργασίες για την παραγωγή βιοκαυσίμων συμπεριελάμβαναν τη ζύμωση και την εκχύλιση βρώσιμων γεωργικών προϊόντων [44].

Ωστόσο, σύντομα κατέστη προφανές πως στη περίπτωση που επεκτεινόταν η παραγωγή βιοκαυσίμων από βρώσιμα γεωργικά προϊόντα σε παγκόσμια βιομηχανική κλίμακα θα δημιουργούνταν προβλήματα στην τροφική αλυσίδα. Επιπλέον παρατηρήθηκαν και σημαντικά προβλήματα στη βιωσιμότητα των μονάδων παραγωγής βιοκαυσίμων 1^{ης} γενιάς [45]. Σε αντίθεση με τα βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς, τα 2^{ης} γενιάς βιοκαύσιμα παράγονται από μη βρώσιμη βιομάζα, δηλαδή υπολείμματα καλλιεργειών. Για το σκοπό αυτό προστέθηκαν κάποιες παραπάνω διεργασίες για την πρωταρχική επεξεργασία της βιομάζας. Αυτό οδήγησε στην αύξηση του βαθμού πολυπλοκότητας ενός βιοδιυλιστηρίου παραγωγής πολλαπλών προϊόντων (βιοκαύσιμα και χημικά). Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χημικών από βιομάζα μπορούν να είναι είτε βιοχημικές, δηλαδή ζύμωση (με βακτήρια ή μύκητες) και αναερόβια χώνευση, είτε θερμοχημικές π.χ. αεριοποίηση, πυρόλυση, μετεστεροποίηση και υδροδιάσπαση [44].

Στο βιοδιυλιστήριο το οποίο εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία τα επιδιωκόμενα προϊόντα είναι αιθυλένιο, βουτανόλη, ακετόνη, αμμωνία, προπυλενογλυκόλη και βιοντίζελ. Στους πίνακες που ακολουθούν απεικονίζονται οι διεργασίες που εξετάζονται καθώς και μια κατηγοριοποίηση των χημικών που εμπλέκονται στις διεργασίες.

Διεργασίες
Biomass Indirect Gasification (Wood Chip)
Methanol Synthesis from SynGas
SynGas Fermentation to Ethanol
Ethanol Dehydration to Ethylene
Biomass Fermentation to Ethanol (Corn Stover)
Biomass Fermentation to Ethanol (Wood Chip)
Mixed Alcohol Synthesis from SynGas
Methanol to Olefins
SynGas to Ammonia
Glycerol to Propylene Glycol
Propylene to Propylene Glycol
Biogas (CH_4) reforming to Syngas
Biomass AD for Biogas (CH_4)- MSW Based
Propylene to Acetone
Propylene to n-Butanol
Plant oil to Biodiesel & Glycerol
Glycerol to Biogas (CH4) by AD
ABE Fermentation (Corn Stover)
Biomass Direct Gasification (Wood Chip)

Πίνακας 2: Πίνακας παρουσίασης Βιοδιεργασιών

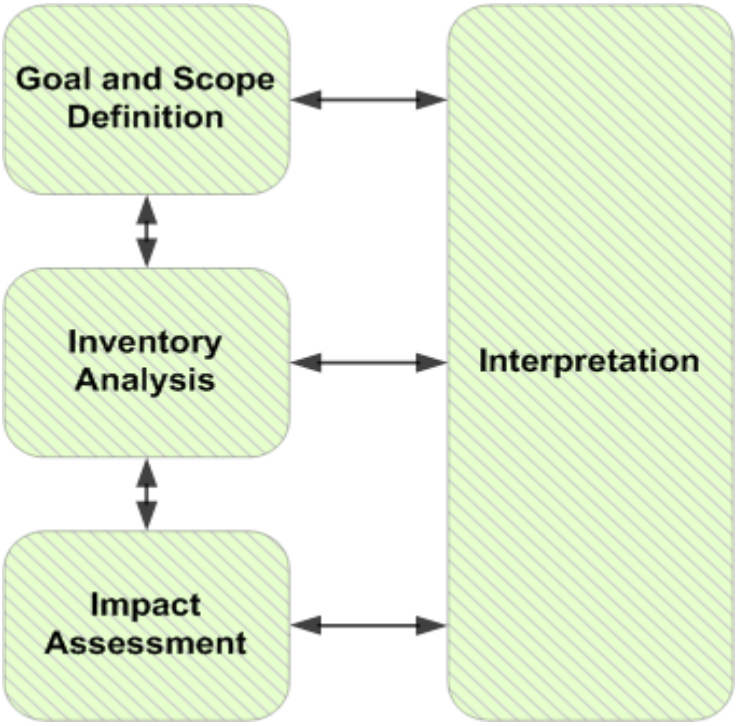
Η αναλυτική περιγραφή της εκάστοτε διεργασίες ακολουθεί στο κεφάλαιο 4.

Κεφάλαιο 3ο : LCA Analysis

Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment) είναι ένα περιβαλλοντικό εργαλείο το οποίο εξετάζει την «απόδοση» ενός υλικού ως προς κάποια περιβαλλοντικά θέματα. Εντός μιας βιομηχανία τη ΑΚΖ μπορεί να είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την ανάπτυξη, τη βελτίωση και τη συμμόρφωση ενός προϊόντος με τις σύγχρονες περιβαλλοντικές πολιτικές. Κατά την ΑΚΖ τα προϊόντα δε θεωρούνται ως μονάδες αλλά ως συστήματα, τα οποία αποτελούνται από διάφορα στάδια έως ότου φτάσουν στην τελική κατανάλωση.
Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εκπόνησης μίας ΑΚΖ και μία από αυτές είναι η ανάλυση **cradle-to-gate,** κατά την οποία η μελέτη ενός προϊόντος ξεκινάει από την εξόρυξη της πρώτης ύλης αυτού και ολοκληρώνεται όταν το τελικό προϊόν διανέμεται στον καταναλωτή. Αυτού του είδους οι μελέτες μάλιστα είναι τυπικές για εταιρείες παραγωγής πολυμερών ρητινών. Η άλλη τεχνική εκπόνησης ΑΚΖ είναι τύπου **cradle-to-cradle** και εξετάζει τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος από την εξόρυξη των πρώτων υλών του έως και μετά την κατανάλωση αυτού, λαμβάνοντας υπόψη την ανάκτηση ενέργειας από την ανακύκλωση αυτού ή από την καύση του [46].
Η ΑΚΖ ταυτοποιεί και ποσοτικοποιεί τις ροές σε ένα σύστημα , οι οποίες συμβάλλουν σε μεγαλύτερο βαθμό στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Αυτό το στάδιο είναι σημαντικό για τον εντοπισμό των μερών ενός συστήματος που επιδέχονται βελτίωση και που θα επηρεάσουν σε μεγαλύτερο βαθμό τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Σε αντίθεση με τις τεχνικές πρόληψης της ρύπανσης οι οποίες επικεντρώνονται σε μεμονωμένα θέματα π.χ. στη μείωση της τοξικότητας ενός προϊόντος, η ΑΚΖ λαμβάνει υπόψη μία ποικιλία περιβαλλοντικών επιπτώσεων [47].

Ωστόσο, σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως η μελέτη ΑΚΖ είναι μία πολύπλοκη διαδικασία ή οποία συμπεριλαμβάνει και πολλές δυσκολίες. Τα όρια της μεθοδολογίας δεν είναι ακόμη ξεκάθαρα καθώς είναι δύσκολο να δημιουργηθεί ένα αυστηρό πλαίσιο μεθοδολογίας το οποίο να μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες ανεξαιρέτως τις περιπτώσεις. Τα σημαντικότερα σημεία που προκαλούν σύγχυση είναι :

- Δυσκολία ανάλυσης των inventories
- Κανόνες κατανομής (allocation)
- Ορισμός ορίων του συστήματος
- Ποιότητα των στοιχείων
- Ιδιαίτερα χωρικά και χρονικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος

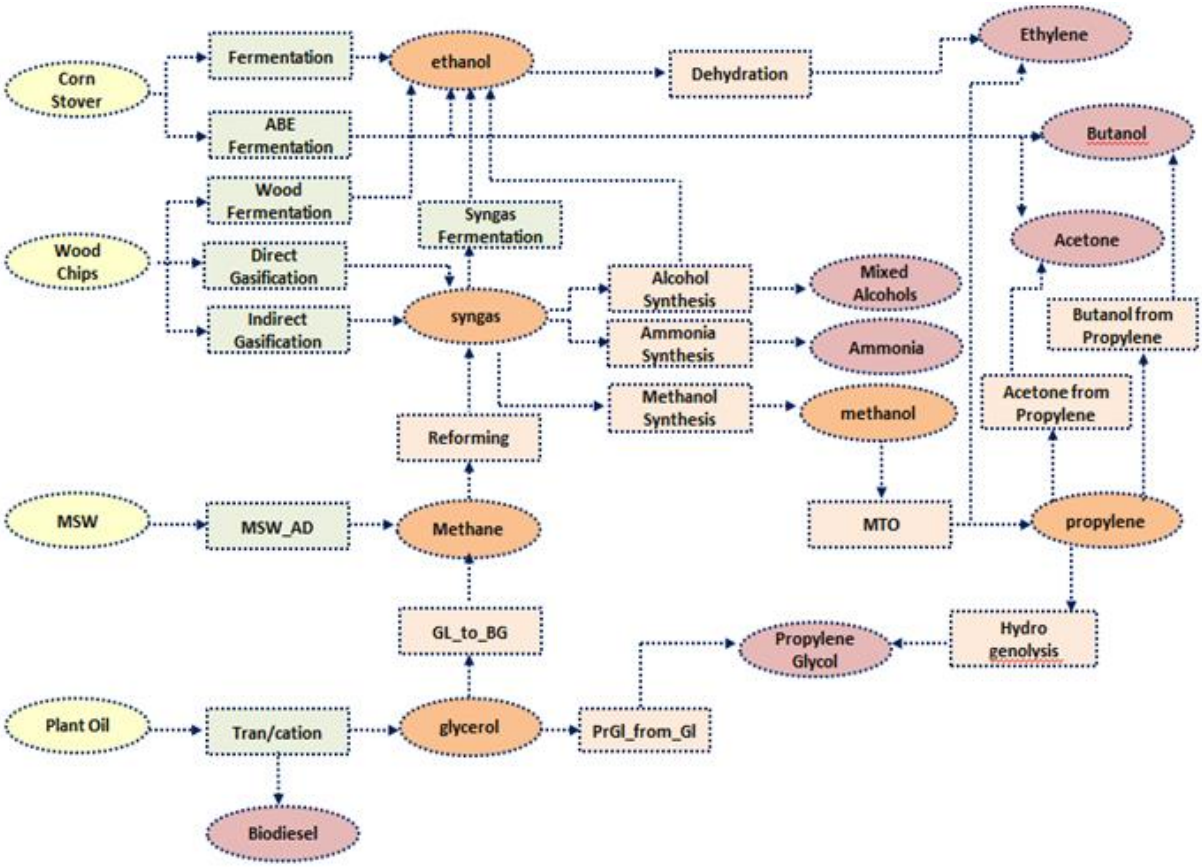


Εικόνα 6 : Σχηματική απεικόνιση μιας ΑΚΖ

Κεφάλαιο 4ο : Ανασκόπηση Διεργασιών

4.1 Βιοδιεργασίες

Το δίκτυο του βιοδιυλιστηρίου παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα



Εικόνα 7: Δίκτυο του υπό εξέταση βιοδιυλιστηρίου

Οι βιοδιεργασίες οι οποίες περιλαμβάνονται στην υπερδομή παρουσιάζονται συνοπτικά ακολούθως.

- *Syngas → Methanol Synthesis → Methanol*

Το αέριο σύνθεσης αρχικά συμπιέζεται και ψύχεται προκειμένου να οδηγηθεί σε μονάδα απομάκρυνσης του θείου. Η αποθείωση πραγματοποιείται μέσω διάλυσης του υδρόθειου που περιέχεται στην τροφοδοσία σε ειδικό διαλύτη ο οποίος έρχεται σε επαφή με αυτή. Στη συνέχεια το απαλλαχθέν από θείο αέριο σύνθεσης έρχεται σε επαφή με θερμό νερό προκειμένου να κορεσθεί με ατμό. Η διαδικασία αυτή μειώνει την παραγωγή αποβλήτων νερού από τη διεργασία. Στη συνέχεια το μίγμα αερίου-ατμού προθερμαίνεται και εισέρχεται σε αντιδραστήρα προαναμόρφωσης. Εκεί οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στην τροφοδοσία αντιδρούν με τον ατμό παράγοντας ένα μίγμα οξειδίων του άνθρακα και υδρογόνου. Η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι ενδόθερμη και η θερμότητα που απαιτείται για την τέλεση της παρέχεται από την καύση καυσίμου. Το αέριο που εξέρχεται

από την αναμόρφωση ψύχεται παράγοντας ατμό υψηλής πίεσης έως τους 75°C. Στη συνέχεια οδηγείται σε μονάδα απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα. Σε αυτή τη φάση το αέριο μίγμα θερμαίνεται εκ νέου και εισέρχεται στον αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η σύνθεση της μεθανόλης. Η αντίδραση της σύνθεσης είναι εξώθερμη, ενώ ο αντιδραστήρας αποτελείται από σωλήνες με καθοδική αξονική ροή και τον καταλύτη να βρίσκεται μέσα σε κάθετους σωλήνες. Υπάρχουν και άλλοι πιθανοί σχεδιασμοί του αντιδραστήρα, οι οποίοι ωστόσο εξαρτώνται από τον όγκο του καταλύτη, την απαιτούμενη θερμότητα και τους περιορισμούς στη μέγιστη δυνατή θερμοκρασία.
Από την αντίδραση της σύνθεσης εκτός από τη μεθανόλη προκύπτουν και κάποια παραπροϊόντα όπως αιθανόλη, βουτανόλη, διμεθυλαιθέρας κ.α. Το ρεύμα των προϊόντων που εξέρχεται βρίσκεται σε αέρια φάση, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η ψύξη του. Έπειτα από τη συμπύκνωση της μεθανόλης είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός της από το νερό ο οποίος λαμβάνει χώρα σε φλας χαμηλής πίεσης. Το ρεύμα που προκύπτει οδηγείται σε μονάδα διαχωρισμού προκειμένου να απομακρυνθούν τα παραπροϊόντα από τη μεθανόλη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται δύο αποστακτικές στήλες σε σειρά.

- *Syngas → Fermentation → Ethanol*

Η ζύμωση είναι ο βασικός τρόπος παραγωγής της βιοαιθανόλης. Στη συγκεκριμένη διεργασία το αέριο σύνθεσης εισέρχεται στον ζυμωτήρα ο οποίος λειτουργεί σε πίεση 3 bara και θερμοκρασία 37 ^{o}C. ο αντιδραστήρας περιέχει βακτήρια τα οποία μετατρέπουν το μίγμα CO και H_2 σε αιθανόλη παράγοντας CO_2 ως παραπροϊόν και καταναλώνοντας νερό. Το αέριο που δεν αντέδρασε ψύχεται και ανακυκλώνεται προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η ανάκτηση της αιθανόλης. Το υγρό που προκύπτει από τη ζύμωση προωθείται σε μονάδα μεμβρανών προκειμένου να απομακρυνθούν κάποια θρεπτικά συστατικά απαραίτητα για τη βιομάζα και άλλα παραπροϊόντα. Το υγρό που διαπερνά τις μεμβράνες οδηγείται σε μονάδα απόσταξης. Πριν από το διαχωρισμό το υγρό προθερμαίνεται και στη συνέχεια εισέρχεται στην 1^{η} στήλη απόσταξης όπου απομακρύνονται τα διαλυμένα αέρια (κυρίως CO_2) καθώς και το 92% του νερού. Η αιθανόλη παραλαμβάνεται από τη μέση της στήλης σε αέρια φάση και με καθαρότητα 98%. Το ρεύμα αυτό στη συνέχεια οδηγείται σε ανορθωτή προκειμένου να παραχθεί αιθανόλη καθαρότητας 92,5%. Η συγκέντρωση της αιθανόλης εμποδίζεται από το σχηματισμό αζεότροπου στο 95,6% της αιθανόλης. Το ρεύμα από τον ανορθωτή οδηγείται σε μονάδα αφυδάτωσης η οποία περιλαμβάνει μοριακά κόσκινα τα οποία απομακρύνουν το υπολειπόμενο νερό και παράγουν ρεύμα άνυδρης αιθανόλης καθαρότητας 99,7%.

- *Ethanol → Dehydration → Ethylene*

Η διεργασία αυτή αποτελεί τον αντίστροφο τρόπο παραγωγής αιθανόλης από αιθυλένιο στην πετροχημική βιομηχανία.
Η υγρή αιθανόλη (καθαρότητας 95%) ατμοποιείται, κοραίνεται με ατμό και στη συνέχεια προθερμαίνεται μέχρις ότου φτάσει τη θερμοκρασία εισόδου της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα (425 ^{o}C). Το τμήμα του αντιδραστήρα αποτελείται από τέσσερις αδιαβατικές κλίνες σε σειρά με θερμαντήρες ανάμεσα τους. Η προοδευτική μετατροπή της τροφοδοσίας κατά μήκος των τεσσάρων κλινών είναι αντιστοίχως 30%, 60%,86% και 99%. Η

αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι ενδόθερμη με αποτέλεσμα τη σταδιακή άνοδο αυτής. Ωστόσο, κατά την έξοδο των αερίων από τον αντιδραστήρα είναι απαραίτητη η ψύξη τους πριν αυτά εισέλθουν σε στήλη ανάκτησης του προϊόντος. Η ψύξη του ρεύματος προϊόντων γίνεται με ανταλλαγή θερμότητας με ρεύματα της διεργασίας τα οποία χρειάζεται να θερμανθούν π.χ. τροφοδοσία αιθανόλης. Το αιθυλένιο παραλαμβάνεται από την κορυφή της στήλης και συμπιέζεται πριν εισέλθει σε νέα στήλη για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να ικανοποιούνται οι απαραίτητες προδιαγραφές. Στη συνέχεια το ρεύμα του αιθυλενίου διέρχεται από μοριακά κόσκινα τα οποία απομακρύνουν όσο νερό είχε απομείνει. Το ξηρό πλέον αέριο ψύχεται και εισέρχεται σε στήλη διαχωρισμού από όπου παραλαμβάνεται το αιθυλένιο και διαχωρίζεται από βαρύτερους υδρογονάνθρακες όπως προπυλένιο, βουτυλένιο και ακεταλδεύδη.

- *Corn Stover → Fermentation → Ethanol*

Η παραγωγή της βιοαιθανόλης μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας διάφορους τύπους βιομάζας. Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν και τα στελέχη καλαμποκιού που απομένουν μετά την αφαίρεση του καρπού, δηλαδή από τα κοτσάνια τα φύλλα , τα στάχυα και τους φλοιούς. Η μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης που χρησιμοποιεί τη συγκεκριμένη τεχνολογία είναι αρκετά περίπλοκη και μπορεί να χωριστεί σε οκτώ διαφορετικά τμήματα. Αυτά είναι :

1. Επεξεργασία της τροφοδοσίας
2. Πρωταρχική υδρόλυση
3. Σακχαροποίηση (περεταίρω υδρόλυση)
4. Ζύμωση
5. Ανάκτηση του προϊόντος της αιθανόλης μέσω απόσταξης
6. Ξήρανση του προϊόντος (απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού)
7. Διαχείριση αποβλήτων νερού
8. Παραγωγή θερμότητας και ενέργειας εντός της διεργασίας.

Το κόστος επένδυσης σε μία τέτοια μονάδα είναι αρκετά μεγάλο χωρίς ,ωστόσο, αυτό να σημαίνει πως η συγκεκριμένη τεχνολογία δεν εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα. Υπάρχουν μεγάλα περιθώρια τόσο βελτίωσης της απόδοσης όσο και μείωσης του κόστους μέσω της ανάπτυξης περισσότερο αποτελεσματικών ενζύμων σελουλάσης. Σε αυτό το σημείο, ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η συγκεκριμένη διεργασία περιλαμβάνει έναν σημαντικό περιοριστικό παράγοντα. Αυτός είναι το γεγονός πως τα στελέχη καλαμποκιού δεν είναι διαθέσιμα σε όλη τη διάρκεια του χρόνου, σε αντίθεση με τη μονάδα η οποία λειτουργεί συνέχεια και απαιτεί συνεχώς την ύπαρξη τροφοδοσίας. Γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητος ο εφοδιασμός βιομάζας ενός χρόνου και μάλιστα σε κοντινή απόσταση από την τοποθεσία της μονάδας παραγωγής.

- *Woodchips → Fermentation → Ethanol*

Τα υπολείμματα ξυλείας (ροκανίδια) ανήκουν στους τύπους βιομάζας οι οποίοι έπειτα από ζύμωση οδηγούν στο σχηματισμό βιοαιθανόλης. Ήδη αριθμούνται αρκετές μονάδες ανά τον κόσμο οι οποίες χρησιμοποιούν τα συγκεκριμένη τεχνολογία για την παραγωγή βιοαιθανόλης με δυναμικότητες πάνω από 100.000 tn/yr. Επιπλέον έχει διαπιστωθεί πως η

παραγωγή βιοαιθανόλης σε μονάδες μικρότερης δυναμικότητας είναι οικονομικά ασύμφορη.

Όπως και στην περίπτωση της παραγωγής βιοαιθανόλης από υπολείμματα καλαμποκιού, η μονάδα παραγωγής είναι αρκετά περίπλοκη και μπορεί να χωριστεί σε οκτώ τμήματα. Αυτά είναι τα ακόλουθα :

1. Επεξεργασία της τροφοδοσίας
2. Προ-επεξεργασία και προκαταρκτική υδρόλυση
3. Σακχαροποίηση (περεταίρω υδρόλυση)
4. Ζύμωση
5. Ανάκτηση του προϊόντος της αιθανόλης μέσω απόσταξης
6. Ξήρανση του προϊόντος (απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού)
7. Διαχείριση αποβλήτων νερού
8. Παραγωγή θερμότητας και ενέργειας εντός της διεργασίας.

Παρά τις μεγάλες ομοιότητες που παρουσιάζουν οι μονάδες παραγωγής βιοαιθανόλης το κόστος επένδυσης σε μία μονάδα επεξεργασίας υπολειμμάτων ξυλείας είναι μεγαλύτερο σε σχέση με μία μονάδα επεξεργασίας υπολειμμάτων καλαμποκιού. Με βάση τα στοιχεία του Εθνικού Εργαστηρίου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (NREL)[2] για το έτος 1997 το κόστος επένδυσης για μία μονάδα παραγωγής 100% βιοαιθανόλης από υπολείμματα ξυλείας και δυναμικότητας 155.000 tn/yr ήταν 233 million US$. Αντίστοιχα το ίδιο έτος, το κόστος επένδυσης για μία μονάδα παραγωγής 100% βιοαιθανόλης από υπολείμματα καλαμποκιού δυναμικότητας 206.000 tn/yr ήταν 207 million US$.

- *Syngas → Alcohol Synthesis → Mixed Alcohols*

Στη συγκεκριμένη διεργασία είναι απαραίτητη η επεξεργασία της τροφοδοσίας (αέριο σύνθεσης πριν αυτό εισέλθει στον αντιδραστήρα. Το αέριο σύνθεσης αρχικά συμπιέζεται και ψύχεται και οδηγείται σε μονάδα αποθείωσης. Η απομάκρυνση του θείου πραγματοποιείται μέσω απορρόφησης του θείου σε διάλυμα που περιέχει σίδηρο (Fe), ενώ στο τέλος γίνεται ανάκτηση του θείου σε στοιχειακή μορφή. Εκτός αυτού η τροφοδοσία θα πρέπει να υποστεί επεξεργασία και σε μονάδα απομάκρυνσης διοξειδίου του άνθρακα. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται σε στήλη απορρόφησης και το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι MDEA. Στη συνέχεια το αέριο σύνθεσης έχει τις κατάλληλες προδιαγραφές προκειμένου να εισέλθει στον αντιδραστήρα. Αρχικά συμπιέζεται και στη συνέχεια μέσω ανταλλαγής θερμότητας με ρεύμα ανακυκλούμενης μεθανόλης προθερμαίνεται. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από κάθετους σωλήνες οι οποίοι περιέχουν καταλύτη. Η αντίδραση της σύνθεσης είναι εξώθερμη, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η θέρμανση του αντιδραστήρα, η οποία γίνεται εξωτερικά των σωλήνων του αντιδραστήρα μέσω θερμού νερού. Ενδεικτικά οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των σωλήνων είναι οι ακόλουθες :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$$

[2] http://www.nrel.gov/

$$C_2H_5OH + CO + 2H_2 \rightarrow C_3H_7OH + H_2O$$

$$C_3H_7OH + CO + 2H_2 \rightarrow C_4H_9OH + H_2O$$

$$C_4H_9OH + CO + 2H_2 \rightarrow C_5H_{11}OH + H_2O$$

Οι βαρύτερες αλκοόλες παράγονται ως παραπροϊόντα. Επιπλέον ως παραπροϊόντα παράγονται και διάφοροι υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο. Το ρεύμα των προϊόντων (σε υγρή μορφή) ατμοποιείται με τη βοήθεια ατμού και στη συνέχεια διέρχεται από μοριακά κόσκινα τα οποία απομακρύνουν το περιεχόμενο νερό. Στη συνέχεια το ρεύμα ξηρών αλκοολών οδηγείται στο τμήμα της απόσταξης προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός των προϊόντων. Η πρώτη στήλη διαχωρίζει τις βαρύτερες αλκοόλες οι οποίες εξάγονται ως παραπροϊόν έπειτα από ψύξη. Το ρεύμα από την κορυφή αυτής της στήλης περιέχει μίγμα αιθανόλης και μεθανόλης και οδηγείται σε δεύτερη στήλη για το διαχωρισμό του. Η μεθανόλη που παραλαμβάνεται ανακυκλώνεται εντός της διεργασίας ενώ η αιθανόλη ψύχεται και παραλαμβάνεται ως προϊόν.

- *Methanol → MTO → Olefins*

Η σύνθεση ελαφρών ολεφινών από μεθανόλη σε βιομηχανική κλίμακα εφαρμόζεται ήδη από αρχές του 1980. Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά τη συγκεκριμένη διεργασία είναι εξώθερμη και καταλυτική, ενώ τα κύρια προϊόντα που παράγονται είναι αιθυλένιο, προπυλένιο, μικρή ποσότητα βουτενίου καθώς και κάποια παραπροϊόντα π.χ. αλκάνια και κοκ. Συνοπτικά η περιγραφή της διεργασίας έχει ως εξής :

Αρχικά καθαρή μεθανόλη αναμιγνύεται με νερό. Στη συνέχεια το μίγμα ατμοποιείται και προθερμαίνεται σε σύστημα εναλλακτών θερμότητας. το αέριο πλέον μίγμα εισέρχεται στον αντιδραστήρα όπου και έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη και πραγματοποιείται η αντίδραση. Το ρεύμα των προϊόντων βρίσκεται σε αέρια φάση και αφού εξέλθει από τον αντιδραστήρα ψύχεται παράγοντας ατμό χαμηλής πίεσης. Το ψυχρό πλέον ρεύμα των προϊόντων οδηγείται σε στήλη απομάκρυνσης του CO2 και εν συνεχεία σε σύστημα ξήρανσης ώστε να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση και του περιεχόμενου νερού. Τέλος, το ξηρό ρεύμα προϊόντων οδηγείται σε μονάδα διαχωρισμού των προϊόντων. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω αποστακτικών στηλών σε σειρά. Η 1η στήλη διαχωρίζει τα C2 συστατικά από το ρεύμα των προϊόντων. Το ρεύμα που προκύπτει από την κορυφή αυτής της στήλης οδηγείται σε 2η στήλη για την απομάκρυνση του μεθανίου και άλλων ελαφρών αερίων. Το ρεύμα της βάσης της στήλης οδηγείται σε μία 3η στήλη, στην οποία πραγματοποιείται διαχωρισμός του προπυλενίου από τα βαρύτερα προϊόντα.

- *Syngas → Ammonia Synthesis → Ammonia*

Η αμμωνία μπορεί να παραχθεί απευθείας από αέριο σύνθεσης μέσω αντίδρασης σύνθεσης. Το αέριο σύνθεσης, το οποίο μπορεί να έχει προέλθει είτε από αναμόρφωση

φυσικού αερίου είτε από αεριοποίηση του άνθρακα, αρχικά συμπιέζεται και ψύχεται[3] και στη συνέχεια εισέρχεται σε αντιδραστήρα μετατόπισης υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature Shift Reactor). Εκεί μέρος το μονοξειδίου του άνθρακα του αερίου σύνθεσης μετατρέπεται σε διοξείδιο παρουσία καταλύτη οξειδίου του σιδήρου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι εξώθερμη, κάτι το οποίο επιτρέπει την αξιοποίηση της θερμότητας του αερίου που εξέρχεται για την παραγωγή ατμού. Στη συνέχεια το αέριο εισέρχεται σε δεύτερο αντιδραστήρα μετατόπισης χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Shift Reactor) όπου και λαμβάνει χώρα περεταίρω μετατροπή του μονοξειδίου σε διοξείδιο παρουσία καταλύτη χαλκού. Μετά την έξοδο του αερίου από τον αντιδραστήρα, αυτό ψύχεται και εισέρχεται σε σύστημα απορρόφησης υπό πίεση (PSA). Η σύσταση του αερίου που εισέρχεται στο σύστημα αυτό είναι 63.3% H_2, 34.4% CO_2, 3.3% CH_4, 0.5% CO, 0.27% H_2O και 0,25% N_2. Το σύστημα απορρόφησης υπό πίεση αποτελείται από έναν αριθμό δοχείων σε σειρά, τα οποία περιέχουν απορροφητική ύλη. Η αέρια τροφοδοσία ανά πάσα στιγμή εισέρχεται σε κάποιο από τα δοχεία.

Το άζωτο που απαιτείται στη διεργασία παρέχεται από κρυογονική μονάδα διαχωρισμού του αέρα. Στη μονάδα αυτή το ρεύμα του αέρα συμπιέζεται και διέρχεται από μοριακά κόσκινα τα οποία απομακρύνουν την υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια ο ξηρός αέρας διέρχεται από ένα ψυχρό δοχείο μέσα στο οποίο διαχωρίζεται το άζωτο από τα υπόλοιπα συστατικά. Το ρεύμα αζώτου αναμιγνύεται με το αέριο προϊόν του συστήματος απορρόφησης υπό πίεση με τη μολαρική αναλογία H_2:N_2 να είναι 3:1. Το αέριο αυτό μίγμα (make-up gas) αποτελεί και την τροφοδοσία του βρόγχου σύνθεσης. Η τροφοδοσία συμπιέζεται και αναμιγνύεται με ρεύμα ανκυκλούμενης αμμωνίας. Στη συνέχεια το ρεύμα αυτό εισέρχεται στο μετατροπέα αμμωνίας ο οποίος αποτελείται από σωλήνες μέσα στην καταλυτική κλίνη. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρουσία του καταλύτη είναι η ακόλουθη

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του ρεύματος των προϊόντων. Το ρεύμα αυτό ψύχεται είτε με ανάκτηση της θερμότητας εντός της διεργασίας και με χρήση ψυχρού νερού. Αποτέλεσμα της ψύξης είναι η συμπύκνωση της αμμωνίας η οποία στη συνέχεια διαχωρίζεται μέσω φλας και αποθηκεύεται.

- *Glycerol → Propylene Glycol from Glycerol → Propylene Glycol*

Η διεργασία παραγωγής προπυλενογκλυκόλης από γλυκερίνη είναι αρκετά περίπλοκη καθώς ο βρόγχος της σύνθεσης αποτελείται από τρεις αντιδραστήρες συνδεδεμένους σε σειρά. Η τροφοδοσία που είναι καθαρή γλυκερίνη[4] αρχικά προθερμαίνεται και αναμιγνύεται με ρεύμα υγρού που ανακυκλώνεται από τον βρόγχο των αντιδραστήρων. Το ρεύμα αυτό της τροφοδοσίας διανέμεται σε τρία καινούρια ρεύματα κάθε ένα από τα οποία εισέρχεται σε τρεις αντιδραστήρες οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι παράλληλα. Το πρώτο ρεύμα τροφοδοσίας έρχεται σε επαφή με ρεύμα ανακυκλούμενου υδρογόνου προκειμένου να κορεσθεί η γλυκερίνη. Το ρεύμα αυτό περιέχει 98,9% κατ' όγκο υδρογόνο με την αναλογία H_2:γλυκερίνη να είναι 236:1. Στον πρώτο αντιδραστήρα όλη η ποσότητα

[3] Η θερμοκρασία εξόδου του από το προηγούμενο βήμα είναι περίπου 1000°C.
[4] Το ρεύμα αυτό περιέχει μόνο 2% νερό.

γλυκερίνης μετατρέπεται σε προπυλενογκλυκόλη. Στη συνέχεια η έξοδος του πρώτου αντιδραστήρα αναμιγνύεται με την τροφοδοσία του δεύτερου αντιδραστήρα και το ρεύμα που προκύπτει έχει τα ίδια χαρακτηριστικά (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση) με την τροφοδοσία του πρώτου αντιδραστήρα. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τον τρίτο αντιδραστήρα.
Το ρεύμα του προϊόντος που προκύπτει ψύχεται και εισέρχεται σε φλας προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός της προπυλενογλυκόλης από το υδρογόνο που δεν αντέδρασε. Το ρεύμα της προπυλενογλυκόλης που εξέρχεται από το φλας οδηγείται στο βρόγχο της απόσταξης. Η πρώτη στήλη διαχωρίζει το προϊόν από το μεγαλύτερο ποσοστό νερού και άλλων αλκοολών. Στη συνέχεια το ρεύμα του νερού εισέρχεται και σε δεύτερη στήλη η οποία διαχωρίζει το νερό από το μίγμα των αλκοολών.
Το ρεύμα που περιέχει το προϊόν της προπυλενογλυκόλης έχει καθαρότητα περίπου 99,8% και το βασικότερο παραπροϊόν είναι η αιθυλενογλυκόλη. Ο διαχωρισμός της από την προπυλενογλυκόλη πραγματοποιείται ,έσω τρίτης αποστακτικής στήλης.

- *Propylene → Hydrogenolysis → Propylene Glycol*

Η παραγωγή προπυλενογλυκόλης από προπυλένιο γίνεται με ενδιάμεσο στάδιο την παραγωγή οξειδίου του προπυλενίου. Αρχικά χλωριωμένο νερό αντιδρά εξώθερμα με προπυλένιο παράγοντας χλωροϋδρίνη. Το ρεύμα των προϊόντων που προκύπτει είναι διφασικό (αποτελείται από υγρή και αέρια φάση) με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του αερίου. Το υγρό ρεύμα που περιέχει τη χλωροϋδρίνη εισέρχεται στη συνέχεια σε αντιδραστήρα μαζί με καυστικό διάλυμα. Εκεί λαμβάνει χώρα η αντίδραση παραγωγής του οξειδίου του προπυλενίου. Το ρεύμα αυτό είναι απαραίτητο να περάσει από βρόγχο αποστακτικών στηλών προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός του οξειδίου του προπυλενίου από το καυστικό διάλυμα που δεν αντέδρασε και από άλλες οργανικές ενώσεις. Στην πρώτη στήλη γίνεται η απομάκρυνση από τη βάση και από τη μέση της στήλης αντίστοιχα του νερού και ορισμένων χλωριωμένων οργανικών ενώσεων όπως π.χ. διχλωροπροπανίου. Το ρεύμα από την κορυφή της στήλης που περιέχει και το επιθυμητό προϊόν οδηγείται σε δεύτερη στήλη απόσταξης με στόχο το διαχωρισμό του οξειδίου του προπυλενίου από ελαφρούς υδρογονάνθρακες, η σύσταση των οποίων δεν είναι πλήρως γνωστή. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η παραγωγή της προπυλενογλυκόλης.
Το ρεύμα του οξειδίου του προπυλενίου εισέρχεται σε αντιδραστήρα υδρόλυσης μέσα στον οποίο αντιδρά με περίσσεια νερού (η μολαρική αναλογία του νερού προς το οξείδιο του προπυλενίου είναι 15:1). Στη συγκεκριμένη αντίδραση λόγω της κατανάλωσης νερού είναι απαραίτητη και η εισαγωγή συμπληρωματικού ρεύματος νερού στον αντιδραστήρα. Το ρεύμα αυτό προέρχεται από ανακύκλωση. Μέσα στον αντιδραστήρα εκτός από την προπυλενογλυκόλη σχηματίζονται από παράλληλες αντιδράσεις και γλυκόλες μεγαλύτερου μοριακού βάρους όπως π.χ. τριπροπυλενογλυκόλη.
Το προϊόν που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα οδηγείται σε μονάδα διαχωρισμού. Αρχικά εισέρχεται σε πρώτη στήλη απόσταξης στην οποία απομακρύνονται τα πιο πτητικά συστατικά π.χ. ακετόνη και προπανάλη. Το ρεύμα από τη βάση της στήλης διέρχεται από τρεις σε εξατμιστές σε σειρά προκειμένου να απομακρυνθεί το περιεχόμενο νερό. Τέλος το ρεύμα της προπυλενογλυκόλης οδηγείται σε βρόγχο απόσταξης ο οποίος αποτελείται από τρεις αποστακτικές στήλες σε σειρά. Η πρώτη στήλη χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση

του υπολειπόμενου νερού. Η δεύτερη και η τρίτη στήλη χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό της προπυλενογλυκόλης από τις βαρύτερες γλυκόλες που έχουν σχηματιστεί.

- *Biogas → Reforming → Syngas*

Το βιοαέριο αρχικά συμπιέζεται και ψύχεται. Στη συνέχεια οδηγείται σε μονάδα αποθείωσης, στην οποία λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του υδρόθειου μέσω διάλυσης του σε διάλυμα με σίδηρο σε πύργο απορρόφησης. Στη συνέχεια το επεξεργασμένο αέριο εισέρχεται σε μονάδα απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ωστόσο στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρείται πως η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται σε πύργο απορρόφησης με διάλυμα MDEA ακολουθούμενο από σύστημα φλας. Το αέριο έρχεται σε επαφή με το διάλυμα MDEA σε αντίθετη ροή. Με αυτή τη διαδικασία η σύσταση του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο μειώνεται από το 34% στο 22%.
Στη συνέχεια το βιοαέριο προθερμαίνεται και αναμιγνύεται με ατμό της διεργασίας. Ακολούθως το μίγμα αυτό εισέρχεται σε αντιδραστήρα αναμόρφωσης, ο οποίος αποτελείται από κάθετους σωλήνες οι οποίοι περιέχουν καταλύτη και θερμαίνονται εξωτερικά από φούρνο. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην αναμόρφωση είναι η ακόλουθη:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και η απαραίτητη θερμότητα παρέχεται από την καύση καυσίμου. Το αέριο που προκύπτει εξέρχεται από τον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 1050^oC. Η ψύξη του χρησιμοποιείται για ανάκτηση θερμότητας εντός της διεργασίας.

- *MSW → Anaerobic Digestion → Biogas*

Η συγκεκριμένη διεργασία αναφέρεται στη επεξεργασία των στερεών αστικών αποβλήτων με στόχο τη παραγωγή βιοαερίου. Η τροφοδοσία θα πρέπει να πληροί μία σειρά προδιαγραφών σχετικών με το σχήμα και τις ιδιότητες ροής προκειμένου να δύναται η επεξεργασία της.

Αρχικά η τροφοδοσία αντλείται σε παρτίδες από χοάνη μέσω αερίου μεταφοράς με άζωτο σε κατάλληλη δεξαμενή. Αναλόγως με τις ιδιότητες και την ύπαρξη σκόνης είναι πιθανό να χρειαστεί να υποστεί φιλτράρισμα. Στη συνέχεια το ρεύμα της τροφοδοσίας αναμιγνύεται με νερό, προθερμαίνεται και εισέρχεται στον αναερόβιο χωνευτήρα. Ο χωνευτήρας που χρησιμοποιείται θεωρείται σύστημα πλήρους ανάμιξης αλλά χαμηλής έντασης λόγω του μεγάλου μεγέθους της δεξαμενής. Επιπλέον χρησιμοποιείται ρεύμα ανακυκλοφορίας προκειμένου να επιτυγχάνεται καλύτερη ανάμιξη. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα κρατείται σταθερή με τη βοήθεια χρήσης ατμού.
Το ρεύμα των προϊόντων που προκύπτει από την αναερόβια χώνευση είναι υγρό το οποίο περιέχει και μια ποσότητα αφυδατωμένων στερεών. Αυτά απομακρύνονται μέσω φιλτραρίσματος και φυλάσσονται για περεταίρω επεξεργασία π.χ. αναερόβια κομποστοποίηση. Το υγρό ρεύμα προϊόντος φυλάσσεται επίσης σε κατάλληλη δεξαμενή. Η επεξεργασία που απαιτεί το βιοαέριο ως τροφοδοσία σε επόμενη διεργασία θεωρείται μέρος αυτής και δε λαμβάνεται υπόψη στη συγκεκριμένη διεργασία.

- *Propylene → Acetone from Propylene → Acetone*

Η παραγωγή της ακετόνης από προπυλένιο είναι μία ευρέως εφαρμοσμένη τεχνολογία σε βιομηχανική κλίμακα. Το προπυλένιο αρχικά θερμαίνεται με τη βοήθεια ατμού και εισέρχεται στη βάση του αντιδραστήρα όπου και αναμιγνύεται με ανακυκλούμενο ρεύμα διαλύματος του καταλύτη. Το προπυλένιο οξειδώνεται από τον καταλύτη και η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη :

$$CH_3CHCH_2\ (g) + 2CuCl_2 + H_2O\ (l) \rightarrow CH_3OCH_3\ (l) + 2CuCl + 2HCl$$

Το ρεύμα των προϊόντων είναι διφασικό και οδηγείται σε φλας προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός του. Οι ατμοί ακετόνης στη συνέχεια περνάνε στο τμήμα καθαρισμού τους. Ο καταλύτης αναγεννάται με επανοξείδωση του CuCl προς $CuCl_2$. Το ρεύμα της αέριας ακετόνης ψύχεται και «καθαρίζεται» με αφαλατωμένο νερό σε χαμηλή πίεση προκειμένου να διαχωριστεί η ακετόνη από άλλες οργανικές ενώσεις π.χ. προπυλένιο. Επιπλέον το ρεύμα της ακετόνης εισέρχεται και σε αποστακτική στήλη. Έτσι επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της από την προπανάλη, το νερό και κάποιες χλωριωμένες οργανικές ενώσεις.

- *Propylene → Butanol from Propylene → Butanol*

Η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται σε δύο στάδια και είναι ευρέως διαδεδομένη στην πετροχημική βιομηχανία. Το προπυλένιο σε υγρή μορφή εξατμίζεται με τη βοήθεια ατμού και αναμιγνύεται με αέριο σύνθεσης το οποίο περιέχει μεγαλύτερη αναλογία υδρογόνου. Η αντίδραση είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η απαγωγή θερμότητας μέσω ψυκτικών σπειρών που βρίσκονται εντός του αντιδραστήρα. Τα προϊόντα που παράγονται βρίσκονται στην αέρια φάση και είναι κυρίων ισο- και n-βουτανάλη καθώς και κάποια βαρύτερα παραπροϊόντα. Ο αντιδραστήρας ακολουθείται από διαχωριστή αέριων από υγρό προκειμένου να γίνει ανάκτηση του διαλύματος του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε κατά την αντίδραση. Στη συνέχεια το αέριο ρεύμα ψύχεται και το υγρό προϊόν διαχωρίζεται από το αέριο. Ωστόσο, είναι απαραίτητος περεταίρω καθαρισμός του αερίου πρωτού αυτό εισέλθει στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας. Σε αυτό το διαχωρισμό απομακρύνονται διάφορα διαλυμένα στο υγρό αέρια καθώς και το προπυλένιο που δεν αντέδρασε. Στη συνέχεια το υγρό εισέρχεται στον αντιδραστήρα της υδρογόνωσης προκειμένου να γίνει η μετατροπή του μίγματος βουτανάλης σε αλκοόλη. Το υγρό ρεύμα βουτανάλης εξατμίζεται σε ρεύμα υδρογόνου, το οποίο προέρχεται από ανακύκλωση του αντιδραστήρα υδρογόνωσης. Η αναλογία του υδρογόνου προς τη βουτανάλη στο ρεύμα που εισέρχεται στον αντιδραστήρα είναι 10:1, γεγονός που ευνοεί και την εξάτμιση της βουτανάλης. η αντίδραση λαμβάνει χώρα παρουσία καταλύτη βασισμένου σε χαλκό, ο οποίος είναι φορτωμένος στις σωλήνες του αντιδραστήρα. Παράλληλα υπάρχει σύστημα κελύφους στο οποίο παράγεται ατμός. Το σύστημα αυτό έχει ως στόχο την απαγωγή της θερμότητας που παράγεται από την αντίδραση και τον έλεγχο της θερμοκρασίας του συστήματος.

Το ρεύμα υγρής βουτανόλης που παράγεται οδηγείται σε βρόγχο απόσταξης. Στην πρώτη στήλη απομακρύνονται από την κορυφή τα διαλυμένα στο υγρό αέρια και κάποια ελαφρά συστατικά όπως υπολειπόμενη βουτανάλη. Το ρεύμα που παραλαμβάνεται από τη βάση της στήλης (που περιέχει και το προϊόν) εισάγεται σε δεύτερη στήλη με στόχο το διαχωρισμό των βαρύτερων παραπροϊόντων από την ίσο- και τη κανονική βουτανόλη.

- *Plant Oil → Trans esterification → Biodiesel + Glycerol*

Η παραγωγή ντίζελ από μη βρώσιμα έλαια φυτικής προέλευσης είναι μία συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία η οποία κερδίζει όλο και περισσότερη έδαφος στην παγκόσμια αγορά καυσίμων. Η διεργασία παραγωγής δεν είναι αρκετά περίπλοκη, ενώ παράγει εκτός από βιοντίζελ και γλυκερίνη ως παραπροϊόν, η οποία εκτός από εμπορική αξία έχει και χρησιμότητα ως τροφοδοσία για την παραγωγή άλλων χημικών ενώσεων π.χ. προπυλενογλυκόλης.
Ως τροφοδοσία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ποικιλία ελαίων φυτικής προέλευσης. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία θεωρείται πως στη διεργασία καταναλώνεται κραμβέλαιο. Η τροφοδοσία αφού προθερμανθεί αναμιγνύεται με μεθανόλη και το διάλυμα του καταλύτη(μεθοξείδιο του νατρίου). Το σύστημα όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση αποτελείται από δύο αντιδραστήρες συνδεδεμένους παράλληλα. Ο πρώτος δέχεται το 90% της τροφοδοσίας ενώ ο δεύτερος το υπόλοιπο 10%. Και οι δύο αντιδραστήρες θερμαίνονται με τη βοήθεια ατμού χαμηλής πίεσης προκειμένου να λειτουργούν σε σταθερή θερμοκρασία. Και στους δύο αντιδραστήρες η μετατροπή είναι 90%. Τα λιπαρά οξέα αντιδρούν με το μεθοξείδιο του νατρίου και μετατρέπονται σε σάπωνα. Το μίγμα ντίζελ-εστέρα που έχει προκύψει εισέρχεται στη συνέχεια στο δεύτερο αντιδραστήρα όπου και αναμιγνύεται με το αρχικό 10% της τροφοδοσίας. Από το δεύτερο αντιδραστήρα προκύπτει και το τελικό μίγμα προϊόντων βιοντίζελ – γλυκερίνης, το οποίο οδηγείται στο τμήμα διαχωρισμού. Ο διαχωρισμός των δύο υγρών πραγματοποιείται μέσω φυγοκέντρισης.
Το ρεύμα της γλυκερίνης περιέχει τυχόν υπολειπόμενο σάπωνα, ενώ μετά το διαχωρισμό του από το βιοντίζελ φυλάσσεται σε δεξαμενή. Το ρεύμα πλούσιο σε βιοντίζελ εισάγεται σε στήλη καθαρισμού προκειμένου να γίνει η απομάκρυνση του νερού και της μεθανόλης που περιέχει. Η σύσταση του τελικού προϊόντος βιοντίζελ σε παραπροϊόντα είναι 0,024% κατ΄ όγκο σε νερό και 0,1% σε γλυκερίνη.

- *Glycerol → Anaerobic Digestion → Biogas*

Η τροφοδοσία της αναερόβιας χώνευσης προκύπτει από ανάμιξη ρεύματος καθαρής γλυκερίνης με νερό και με ρεύμα ανακυκλοφορίας από τον χωνευτήρα. Μετά την ανάμιξη η τροφοδοσία τοποθετείται σε δεξαμενή προκειμένου να ομογενοποιηθεί η σύσταση σε όλη τη μάζα. Επιπλέον σε μερικές περιπτώσεις είναι απαραίτητη η ρύθμιση του pH μέσω κατάλληλου διαλύματος. Στη συνέχεια η τροφοδοσία αντλείται από τη δεξαμενή και εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Η αντίδραση δε λαμβάνει χώρα μόνο σε έναν αντιδραστήρα αλλά σε περισσότερους ταυτόχρονα οι οποίοι μπορεί να είναι συνδεδεμένοι είτε παράλληλα είτε σε σειρά. Το δεύτερο σύστημα ωστόσο, παρουσιάζει βελτιωμένη μετατροπή.
Πιο συγκεκριμένα η γλυκερίνη εισάγεται στη βάση του αντιδραστήρα και διασπάται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Το αέριο συλλέγεται στην κορυφή του αντιδραστήρα και βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση. Το υγρό που προκύπτει από τη αντίδραση στον πρώτο αντιδραστήρα εισέρχεται στο δεύτερο. Μετά την έξοδο και από το δεύτερο αντιδραστήρα το υγρό αυτό ανακυκλώνεται και αναμιγνύεται στην αρχή της τροφοδοσίας με την καθαρή γλυκερίνη. Η ολική μετατροπή της γλυκερίνης στη συγκεκριμένη αντίδραση είναι περίπου 99,6%.

- *Corn Stover → ABE Fermentation → Ethanol*

Ως ABE ζύμωση χαρακτηρίζεται η ζύμωση η οποία παράγει τα προϊόντα ακετόνη, αιθανόλη και βουτανόλη. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι υπολείμματα καλαμποκιού. Πιο συγκεκριμένα είναι τα στελέχη καλαμποκιού που απομένουν μετά την αφαίρεση του καρπού, δηλαδή τα κοτσάνια τα φύλλα , τα στάχυα και οι φλοιούς. Η σύσταση των προϊόντων στο ρεύμα που προκύπτει είναι αντίστοιχα ακετόνη : βουτανόλη :αιθανόλη 4,8 : 10 : 1. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω η συγκεκριμένη διεργασία είναι αρκετά περίπλοκη και υπόκειται σε πολλούς περιορισμούς σχετικά με την διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης κατά τη διάρκεια του χρόνου.

- *Wood chips → Gasification → Syngas*

Τα υπολείμματα ξυλείας που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στη διεργασία αρχικά συμπιέζονται σε χοάνη με τη βοήθεια ρεύματος διοξειδίου του άνθρακα, από όπου και αντλούνται στη συνέχεια. Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης στην οποία περιέχεται συνήθως άμμος. Ως μέσο ρευστοποίησης θεωρείται μίγμα οξυγόνου[5] με ατμό το οποίο εισάγεται στη βάση του αντιδραστήρα. Το ρεύμα αυτό αντιδρά με τη βιομάζα απελευθερώνοντας ενέργεια και παράγοντας ένα αέριο ρεύμα που περιέχει τα προϊόντα της καύσης. Επιπλέον το αέριο που εξέρχεται περιέχει σωματιδιακό υλικό και συγκεκριμένα τέφρα από τη βιομάζα και μέρος του υλικού της κλίνης. Για το λόγο αυτό οδηγείται σε κυκλώνα ο οποίος απομακρύνει τα μεγαλύτερα μόρια.
Στη συνέχεια το αέριο της καύσης εισέρχεται σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Σε αυτό το στάδιο οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες, η τέφρα και οι αρωματικές ενώσεις διασπώνται σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες. Ο καταλύτης είναι ενεργός τόσο για την αναμόρφωση του μεθανίου όσο και για αντιδράσεις μετατροπής του νερού. Η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι ενδόθερμη και λαμβάνει χώρα στους 770°C. Τέλος το αέριο της αναμόρφωσης ψύχεται παράγοντας υπέρθερμο ατμό. Κάθε συμπύκνωμα που παράγεται από τη ψύξη απομακρύνεται με αλκαλικό διάλυμα.

4.2 Συμβατικές διεργασίες

Οι πετροχημικές διεργασίες οι οποίες επιλέχθηκαν και συμπεριλήφθηκαν στο σχηματισμό της υπερδομής είναι προσανατολισμένες στην παραγωγή αιθυλενίου και προπυλενίου. Οι διεργασίες εξετάζονται από την επεξεργασία της Α' ύλης (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακας) έως και την παραγωγή του επιδιωκόμενου προϊόντος (αιθυλένιο, προπυλένιο). Τα στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα για την ένταξη των πετροχημικών διεργασιών στην υπερδομή είναι :

i) η απόδοση της κάθε διεργασίας
ii) η ενεργειακή κατανάλωση
iii) η εκπομπή CO_2-eq που προκύπτει από την κάθε διεργασία

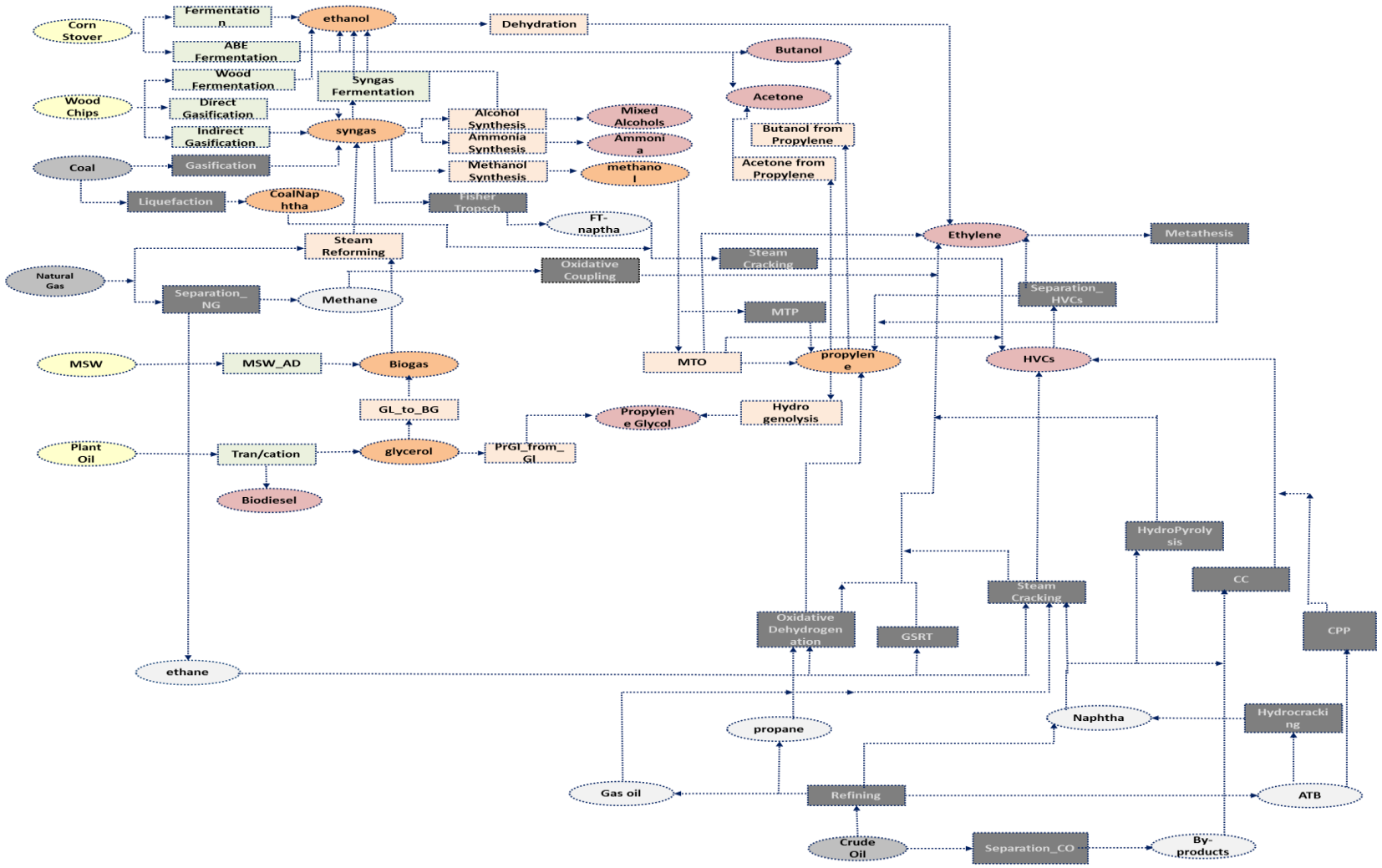
[5] Το οξυγόνο προέρχεται από μονάδα διαχωρισμού του αέρα.

Συγκεντρωτικά το σύνολο των πετροχημικών διεργασιών που εξετάστηκαν παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα, ενώ ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της κάθε μίας.

Τροφοδοσία	Διεργασία	Ενδιάμεσο/Προϊόν
Ethane	Gas Stream Reactor Technology	Ethylene
Ethane	Oxidative Dehydrogenation	Ethylene
Ethane	Steam Cracking	Ethylene
Naphtha	Steam Cracking	High Value Chemicals
Natural Gas	Steam Reforming	Syngas
Syngas	Fischer Tropsch	FT Naphtha
FT Naphtha	Steam Reforming	High Value Chemicals
Oil Byproducts	Catalytic Cracking	High Value Chemicals
Naphtha	Steam Cracking	Ethylene
Naphtha	Catalytic Cracking	High Value Chemicals
Naphtha	Hydro-pyrolysis	Ethylene
Propane	Steam Cracking	Ethylene
Propane	Oxidative Dehydrogenation	Propylene
Gas Oil	Steam Cracking	Ethylene
ATB	Catalytic Pyrolysis Process	High Value Chemicals
Methanol	Methanol to Propylene	Propylene
Methanol	Methanol to Olefins	High Value Chemicals
Methane	Oxidative Coupling	Ethylene
Coal Naphtha	Steam Cracking	HVCs
Naphtha + Natural Gas	Steam Cracking	Ethylene
Ethylene	Metathesis	Propylene
Crude Oil	Refining	ATB
Crude Oil	Refining	Naphtha
Crude Oil	Refining	Propane
Crude Oil	Refining	Gas Oil
Crude Oil	Separation	Byproducts
ATB	Hydrocracking	Naphtha
Natural Gas	Separation	Methane
Natural Gas	Separation	Ethane
Coal	Gasification	Syngas
Coal	Liquefaction	Coal Naphtha
High Value Chemicals	Separation	Ethylene + Propylene

Πίνακας 3: Παρουσίαση των υπό εξέταση συμβατικών διεργασιών

Στην επόμενη σελίδα παρουσιάζεται το δίκτυο του συνόλου των διεργασιών τόσο, των βιοδιεργασιών όσο και των συμβατικών.

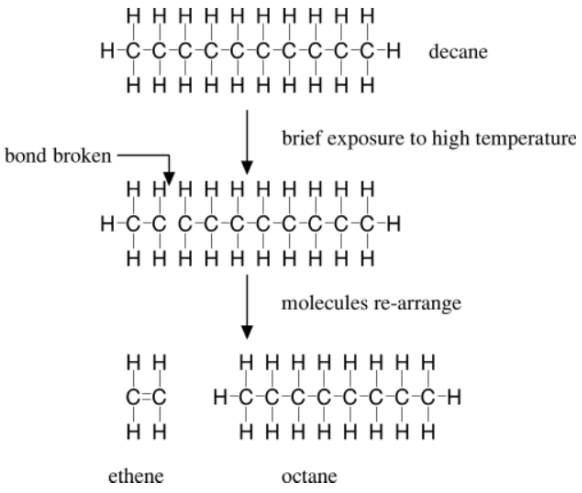


Εικόνα 8:Εμπλουτισμένο Δίκτυο με Συμβατικές και Βιοδιεργασίες

- *Naphtha → Steam Cracking → High Value Chemicals*

Η διεργασία της ατμό-πυρόλυσης μπορεί να δεχτεί διάφορες τροφοδοσίες και ανάλογα με τις συνθήκες να οδηγήσει σε διαφορετικά προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα οι τροφοδοσίες που συμπεριλαμβάνονται στην πυρόλυση με ατμό είναι κατά 29% αιθάνιο, 8% προπάνιο, 4% βουτάνιο, 53% νάφθα και 1% άλλα κλάσματα πετρελαίου. Η συγκεκριμένη τεχνολογία αποτελεί την πιο βασική τεχνολογία παραγωγής ελαφρών ολεφινών και παρέχει το 95% του αιθυλενίου και το 70% του προπυλενίου που καταναλώνονται σε παγκόσμιο επίπεδο [16]. Η ατμοπυρόλυση αναφέρεται συνήθως σε όλες τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα εντός των ορίων συσσώρευσης ενός ατμοπυρολυτήρα. Είναι ενδόθερμη διεργασία και μη καταλυτική. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται ένα τυπικό παράδειγμα πυρόλυσης νάφθας. Η διεργασία συμπεριλαμβάνει τρία τμήματα: *πυρόλυση (Α), πρωτογενή κλασμάτωση/συμπίεση (Β), προϊόν ανάκτησης/διαχωρισμού (Γ).*

Σε ότι αφορά το πρώτο τμήμα, της **πυρόλυσης**, είναι το πιο βασικό. Η νάφθα εισέρχεται αρχικά στο τμήμα μεταφοράς θερμότητας της καμίνου πυρολύσεως όπου και αεριοποιείται έπειτα από επαφή με ελαφρώς υπέρθερμο ατμό. Στη συνέχεια εισέρχεται σε μακρούς, στενούς σωλήνες από κράματα νικελίου, χρωμίου και σιδήρου. Η πυρόλυση λαμβάνει χώρα σε αυτούς τους σωλήνες, οι οποίοι θερμαίνονται εξωτερικά σε θερμοκρασίες 700 – 1100 ^{o}C. Το θερμοκρασιακό εύρος εξαρτάται από τα επιδιωκόμενα προϊόντα. Τα μακρά μόρια της νάφθας , αναλόγως με το χρόνο παραμονής τους μέσα στην κάμινο και τη θερμοκρασία αυτής, «σπάνε» σε μικρότερα μόρια μέσω ενός πυρολυτικού μηχανισμού αποσύνθεσης. Μέσω αυτού του μηχανισμού οι δεσμοί άνθρακα σπάνε συμμετρικά με αποτέλεσμα το σχηματισμό ζευγών ελευθέρων ριζών[6]. Ακολούθως πραγματοποιείται αναδιάταξη των μορίων που οδηγεί στο σχηματισμό ελαφρών ολεφινών και αρωματικών ενώσεων στην αέρια φάση. Για παράδειγμα παρουσιάζεται το μόριο του δεκανίου.



Εικόνα 9: Μηχανισμός πυρόλυσης

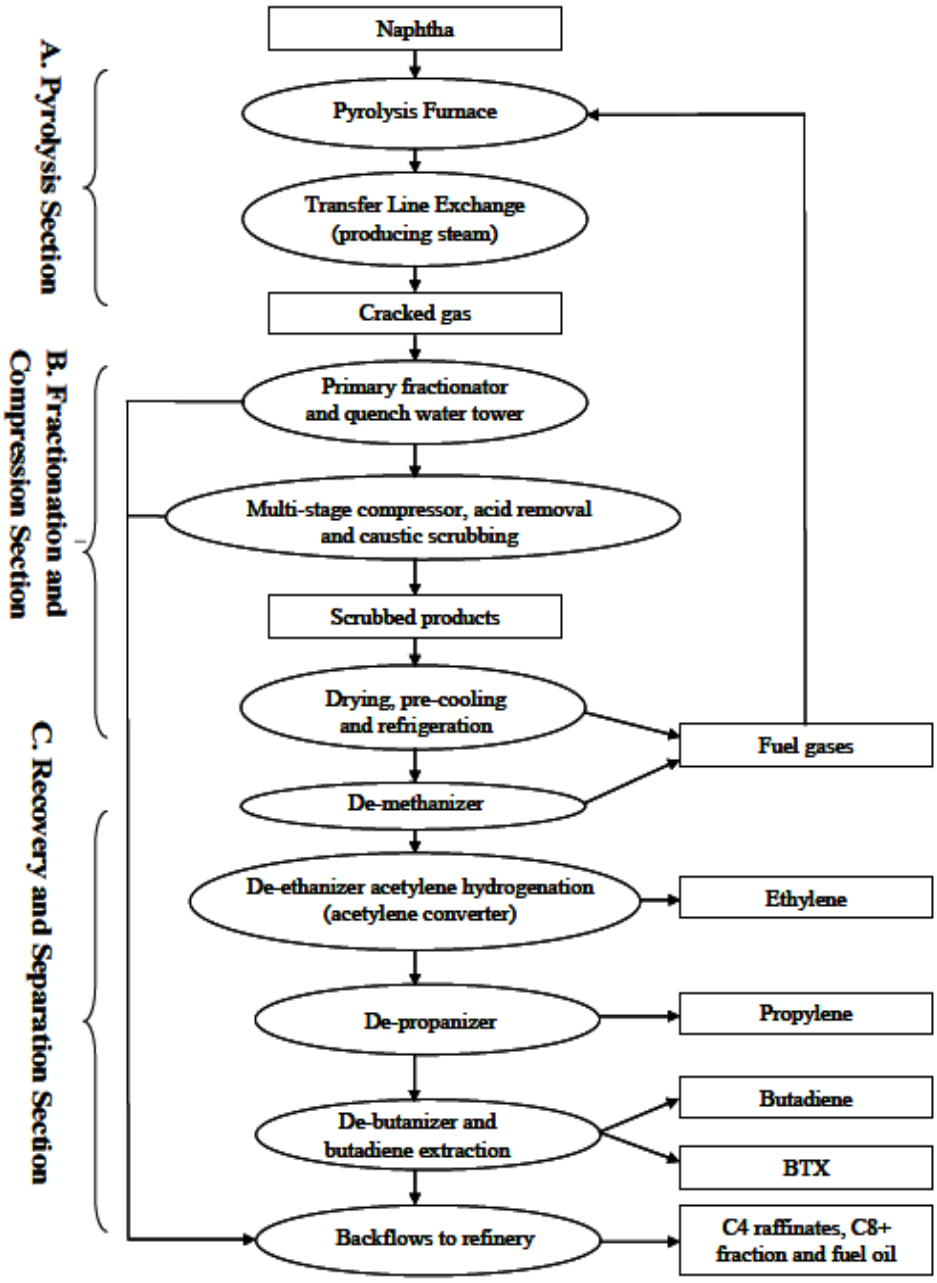
[6] Οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται είναι ηλεκτρονιακά ουδέτερες.

Το αέριο της πυρόλυσης εξέρχεται από το φούρνο σε θερμοκρασία περίπου 350 ^{o}C και μεταφέρεται σε εναλλάκτες θερμότητας προκειμένου να μειωθεί περεταίρω η θερμοκρασία του [3].

Σε δεύτερη φάση λαμβάνουν χώρα η **κλασμάτωση και η συμπίεση**. Στη μονάδα της κλασμάτωσης το αέριο μίγμα αρχικά ψύχεται στους 150 ^{o}C, με αποτέλεσμα τα βαρύτερα κλάσματα να συμπυκνώνονται. Όσα κλάσματα βρίσκονται ακόμη στην αέρια φάση οδηγούνται στη μονάδα συμπίεσης, η οποία αποτελείται από πέντε στάδια. Το αέριο μίγμα τελικώς συμπιέζεται και ψύχεται σε θερμοκρασίες 15-100 ^{o}C [3].

Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο της διεργασίας παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν και πραγματοποιείται ο **διαχωρισμός** του από τα υπόλοιπα κλάσματα. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται μέσω απόσταξης, η οποία ακολουθείται από ψύξη και εκχύλιση. Ο απαραίτητος εξοπλισμός περιλαμβάνει ψυκτικές μονάδες και πύργους κλασμάτωσης, με στόχο το διαχωρισμό των βαρύτερων κλασμάτων από το αιθυλένιο και το προπυλένιο. Η συνολική απόδοση από την πυρόλυση της νάφθας με ατμό (αναλογία του αιθυλενίου ως προς το προπυλένιο) εξαρτάται από τη σύσταση της νάφθας σε αρωματικές και παραφινικές ενώσεις καθώς και από τις συνθήκες της πυρόλυσης (π.χ. θερμοκρασιακό εύρος και χρόνος παραμονής) [3].

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα τρία μέρη της διεργασίας.



Εικόνα 10 : Naphtha Steam Cracking [4], [5]

- *Ethane → Steam Cracking → Ethylene*

Η διεργασία της πυρόλυσης του αιθανίου με ατμό περιλαμβάνει τα ίδια τρία τμήματα με αυτά της πυρόλυσης της νάφθας. Ωστόσο, η πυρόλυση του αιθανίου απαιτεί ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία στην κάμινο και υψηλότερη δυναμικότητα της μονάδας διαχωρισμού του αιθυλενίου. [3]

- *Ethane → Gas Stream Reactor Technology → Ethylene*

Η συγκεκριμένη τεχνολογία συγκαταλέγεται στις εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής ελαφρών ολεφινών, έναντι της πυρόλυσης με ατμό. Η βασική της διαφορά από την ατμό-πυρόλυση βρίσκεται στο κομμάτι του φούρνου της πυρόλυσης[7]. Τα υπόλοιπα μέρη της

[7] Τα αναλυτικά μέρη της διεργασίας της πυρόλυσης με ατμό αναλύθηκαν παραπάνω.

μονάδας, συμπεριλαμβανομένων της συμπίεσης και του διαχωρισμού των προϊόντων, παραμένουν τα ίδια. Η τροφοδοσία της συγκεκριμένης διεργασίας μπορεί να είναι αέριοι ελαφροί υδρογονάνθρακες όπως το αιθάνιο. Η αέρια τροφοδοσία χρησιμοποιείται ως φορέας της απαιτούμενης για την πυρόλυση θερμότητας [1].

- *Ethane → Oxidative Dehydrogenation → Ethylene*

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση αποτελεί έναν επίσης εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ελαφρών ολεφινών πέρα από την ατμοπυρόλυση. Ως τροφοδοσία μπορεί να δεχτεί μόνο υδρογονάνθρακες σε αέρια μορφή, ενώ παράλληλα απαιτεί και υψηλής καθαρότητας οξυγόνο (περίπου 90%) [1]. Στη συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται αντίδραση του αιθανίου με το οξυγόνο με τη παρουσία κατάλληλου καταλύτη προς σχηματισμό αιθυλενίου και νερού.

$$C_2H_6 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία πρέπει να είναι «απόλυτα εκλεκτικοί» στην οξείδωση του αιθανίου προς αιθυλένιο ώστε να αποφεύγεται η μερική οξείδωση του αιθανίου προς οξείδια του άνθρακα [2]. Με βάση τα στοιχεία της βιβλιογραφίας ο καταλύτης που χρησιμοποιείται έχει ως βάση το ζεόλιθο [1].

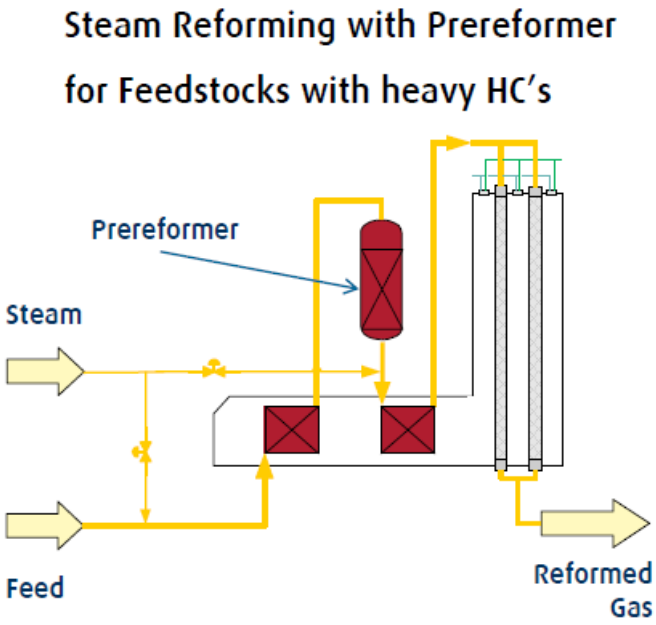
- *Natural Gas → Steam Reforming → Syngas*[8]

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό, με σκοπό την παραγωγή αερίου σύνθεσης, είναι η επικρατούσα τεχνολογία και η περισσότερο εμπορικά εφαρμοσμένη. Αρχικά η τροφοδοσία (φυσικό αέριο) προθερμαίνεται και οδηγείται στον αποθειωτή, έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι θειούχες ενώσεις, οι οποίες προκαλούν επιμολύνσεις στον καταλύτη που χρησιμοποιείται στη διεργασία [6]. Στη συνέχεια η τροφοδοσία προθερμαίνεται και αναμιγνύεται με ατμό [7]. Ακολούθως οδηγείται σε έναν αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης, όπου λαμβάνει χώρα μία μερική μετατροπή του φυσικού αερίου σε αέριο σύνθεσης, με την αναλογία H_2/CO να παίρνει τιμές 3-5. Η αντίδραση της προ-αναμόρφωσης μειώνει το σχηματισμό στερεών επιμολύνσεων στα επόμενα στάδια της διεργασίας. Το μεθάνιο που δεν αντέδρασε μετατρέπεται περεταίρω σε αέριο σύνθεσης μέσω αυτόθερμης αναμόρφωσης με οξυγόνο θερμοκρασίας 1000°C [3].

Η αυτόθερμη αναμόρφωση αποτελείται από δύο στάδια:

i) Αρχικά σε μία οξειδωτική, μη καταλυτική διεργασία, το μεθάνιο οξειδώνεται μερικώς παράγοντας αέριο σύνθεσης. Αυτή είναι μία εξώθερμη διεργασία και η θερμότητα που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί εντός της μονάδας παραγωγής ή να πωληθεί.
ii) Σε δεύτερο στάδιο το μέρος της τροφοδοσίας που δεν αντέδρασε μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης με μία καταλυτική διεργασία αναμόρφωσης με ατμό. Η διεργασία αυτή είναι ενδόθερμη [3].

[8] Η διεργασία που περιγράφεται έχει κατοχυρωθεί από την εταιρεία Lurgi και αποτελεί μέρος της διεργασίας Lurgi's Mega Methanol Process για την παραγωγή μεθανόλης.



Εικόνα 11 : Αναμόρφωση Φυσικού Αερίου με αντιδραστήρα προ-αναμόρφωσης [8]

- *Syngas → Fischer Tropsch → FT Naphtha*

Η αντίδραση Fischer-Tropsch είναι μία καταλυτική διεργασία «πολυμερισμού» κατά την οποία το αέριο σύνθεσης μετατρέπεται σε μακριές αλυσίδες $–CH_2-$ σχηματίζοντας ολεφίνες [3].

$$nCO + 2nH2 \rightarrow CnH2n + nH2O$$

Τα δύο κύρια χαρακτηριστικά της σύνθεσης Fischer-Tropsch είναι η παραγωγή υδρογονανθράκων (ολεφίνες, παραφίνες, οξυγονούχα προϊόντα) και η απελευθέρωση θερμότητας, λόγω του ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η διασπορά των προϊόντων καθορίζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση, την αναλογία H_2/CO στην τροφοδοσία, τη πίεση, τον τύπο και τη σύσταση του καταλύτη. Αναλόγως με τον τύπο και τις ποσότητες των προϊόντων που επιδιώκονται η σύνθεση FT πραγματοποιείται είτε σε χαμηλή (200-240 ^oC) είτε σε υψηλή θερμοκρασία (300-350 ^oC) παρουσία καταλύτη είτε κοβαλτίου (Co) είτε σιδήρου (Fe). Η θερμοκρασία της αντίδρασης κρατείται υπό των 400^oC ώστε να ελαχιστοποιείται η παραγωγή μεθανίου. [11]

Τα στάδια της αντίδρασης είναι τα ακόλουθα :

1. Απορρόφηση του αντιδραστηρίου CO στην επιφάνεια του καταλύτη
2. Έναρξη της αλυσίδας από τη διάσταση του CO ακολουθούμενη από υδρογόνωση
3. Ανάπτυξη της αλυσίδας με εισαγωγή επιπρόσθετων μορίων CO που ακολουθείται από υδρογόνωση
4. Τερματισμό της αλυσίδας
5. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη [11]

- *FT Naphtha → Steam Cracking → High Value Chemicals*

Η νάφθα που προέρχεται από αντίδραση Fischer-Tropsch (FT Naphtha) περιλαμβάνει μόνο παραφίνες, δηλαδή κορεσμένους υδρογονάνθρακες με δομή μη διακλαδισμένης αλυσίδας. Αυτή η ιδιότητα της FT νάφθας την καθιστά ιδανική για την παραγωγή ελαφρών ολεφινών μέσω ατμοπυρόλυσης. Η απόδοση του αιθυλενίου από την πυρόλυση της FT νάφθας με ατμό είναι περίπου 40%, δηλαδή σχεδόν 10% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απόδοση του από τη συμβατική νάφθα (που προέρχεται από πετρέλαιο) [9] [10]. Ωστόσο, εξαιτίας της πλήρους απουσίας αρωματικών ενώσεων η ολική απόδοση HVCs είναι μόνο 5% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απόδοση τους στην πυρόλυση της συμβατικής νάφθας με ατμό [3].

Πέρα από τις διαφορές στη σύσταση της τροφοδοσίας και των προϊόντων, τα υπόλοιπα μέρη της διεργασίας παραμένουν ίδια με αυτά της πυρόλυσης της συμβατικής νάφθας όπως αυτά περιγράφηκαν παραπάνω.

- *Oil Byproducts → Catalytic Cracking → High Value Chemicals*

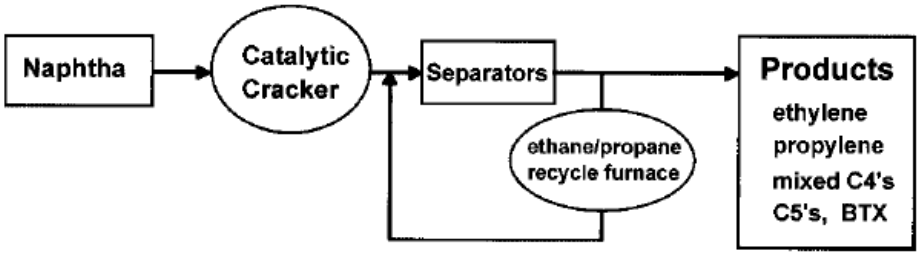
Τα παραπροϊόντα που προκύπτουν από τη διύλιση του πετρελαίου (C_4 – C_9) μπορούν με τη βοήθεια διαφόρων τεχνολογιών να αναβαθμιστούν σε χρήσιμα μεγάλης αξίας προϊόντα, όπως π.χ. ολεφίνες. Μία από αυτές τις εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής ολεφινών είναι και η καταλυτική διάσπαση των παραπροϊόντων της διύλισης του πετρελαίου. Το προϊόν που ευνοείται παραπάνω από τη διεργασία είναι το προπυλένιο, ενώ ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι ζεόλιθος [12].

- *Naphtha → Steam Cracking → Ethylene*

Η συγκεκριμένη διεργασία δε διαφέρει από την πυρόλυση της νάφθας με ατμό που περιγράφηκε παραπάνω. Ωστόσο, θεωρείται ξεχωριστή διεργασία (box) διότι όλα τα στοιχεία, δηλαδή απόδοση διεργασίας και κατανάλωση ενέργειας, είναι υπολογισμένα (allocated) ως προς το αιθυλένιο.

- *Naphtha → Catalytic Cracking → High Value Chemicals*

Η καταλυτική διάσπαση της νάφθας για την παραγωγή ολεφινών αναπτύχθηκε ως εναλλακτική τεχνολογία επεξεργασίας της νάφθας. Η διεργασία αυτή εντάσσεται στα πλαίσια μιας προσπάθειας των πετροχημικών βιομηχανιών να αντικαταστήσουν την πυρόλυση της νάφθας με ατμό, με στόχο το σχεδιασμό διεργασιών με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, λιγότερες εκπομπές CO_2 και εύκολο έλεγχο της σύστασης των προϊόντων. Η έρευνα για την ανάπτυξη της διεργασία έχει ξεκινήσει σχεδόν από το 1970 και διάφορα είδη καταλυτών έχουν δοκιμαστεί, ώστε να βρεθούν αυτοί με τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε ελαφρές ολεφίνες. Έχουν γίνει πειράματα υπό αερόβιες και μη αερόβιες συνθήκες, ενώ υπάρχουν τριών ειδών καταλύτες που έχουν ερευνηθεί : α) όξινοι, β) βασικοί, γ) οξείδια μετάλλων μετάπτωσης. Στην παρούσα εργασία στη διεργασία χρησιμοποιείται καταλύτης *La2O3/P/ZSM-5 zeolite (SiO2/Al2O3 = 200),* υπό θερμοκρασία 650°C και με απόδοση HVCs 57% [13].



Εικόνα 12 : Καταλυτική διάσπαση της νάφθας για το σχηματισμό ελαφρών ολεφινών [13]

- *Naphtha → Hydro-pyrolysis → Ethylene*

Ως υδρο-πυρόλυση μπορεί να οριστεί η θερμική διάσπαση της τροφοδοσίας υπό την πίεση υδρογόνου. Σε αντίθεση με την υδρο-διάσπαση (hydrocracking) είναι μη καταλυτική διεργασία [14]. Και αυτή η διεργασία έχει αναπτυχθεί εναλλακτικά της πυρόλυσης της νάφθας με ατμό. Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα [3] η συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να έχει 9% λιγότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τη συμβατική διεργασία πυρόλυσης της νάφθας με ατμό. Αυτή η εξοικονόμηση ενέργειας οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως είναι η υψηλότερη απόδοση της διεργασίας[9], η μικρότερη θερμοκρασία στην κάμινο, μικρότερη παραγωγή οπτάνθρακα και η μικρότερη απαίτηση ατμού.

- *Propane → Steam Cracking → Ethylene*

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η ατμο-πυρόλυση μπορεί να δεχθεί ποικίλες τροφοδοσίες, όπως νάφθα, αιθάνιο, προπάνιο, LPG κ.α. Σε ότι αφορά τα στάδια της διεργασίας δεν υπάρχει κάποια σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με αυτά που περιγράφηκαν στην πυρόλυση της νάφθας.

- *Propane → Oxidative Dehydrogenation → Propylene*

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου είναι αντίστοιχη αυτής του αιθανίου με τη διαφορά πως σε αυτή τη περίπτωση το επιδιωκόμενο προϊόν είναι το προπυλένιο. Και αυτή η τεχνολογία αναπτύχθηκε εναλλακτικά της πυρόλυσης με ατμό και λόγω της ολοένα αυξανόμενης ζήτησης της παγκόσμιας αγοράς για προπυλένιο. Η διεργασία αυτή μπορεί να εξοικονομήσει ενέργεια περίπου κατά 45% σε σχέση με τη συμβατική πυρόλυση του προπανίου με ατμό [1]. Συνοπτικά η διεργασία έχει ως εξής : η τροφοδοσία αναμιγνύεται με ρεύμα οξυγόνου και αδρανούς αερίου, προθερμαίνεται και συμπιέζεται έως ότου φτάσει τις απαιτούμενες συνθήκες για την εκτέλεση της αντίδρασης (θερμοκρασία και πίεση). Το αντιδρών μίγμα τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα και πραγματοποιείται η αντίδραση. Το μίγμα των προϊόντων ψύχεται και ξηραίνεται σε σύστημα εναλλακτών θερμότητας. Το ρεύμα που δεν περιέχει νερό συμπιέζεται και ψύχεται, με αποτέλεσμα τα ελαφρύτερα προϊόντα να συμπυκνώνονται. Το αδρανές αέριο διαχωρίζεται από τα υγρά προϊόντα και επανατροφοδοτείται στην καινούρια τροφοδοσία. Το ρεύμα των προϊόντων

[9] Η υδρο-πυρόλυση έχει 70% απόδοση σε HVCs έναντι του 55% που έχει η πυρόλυση της νάφθας με ατμό.

είναι ένα μίγμα προπυλενίου, CO, CO_2 καθώς και άλλων ελαφρών υδρογονανθράκων. Το προπυλενιο που προκύπτει από αυτή τη διεργασία έχει καθαρότητα 99% και είναι κατάλληλο για περεταίρω επεξεργασία μέσω πολυμερισμού [15]. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφέρουμε πως λόγω του ότι η συγκεκριμένη διεργασία απαιτεί μία πηγή προπανίου χαμηλού κόστους, περιορίζεται κυρίως σε μονάδες παραγωγής της Μέσης Ανατολής [17].

- *Gas Oil → Steam Cracking → Ethylene*

Η συγκεκριμένη διεργασία έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτά της πυρόλυσης της νάφθας. Τα μόνα στοιχεία που μεταβάλλονται είναι η απόδοση της διεργασίας και η κατανάλωση ενέργειας.

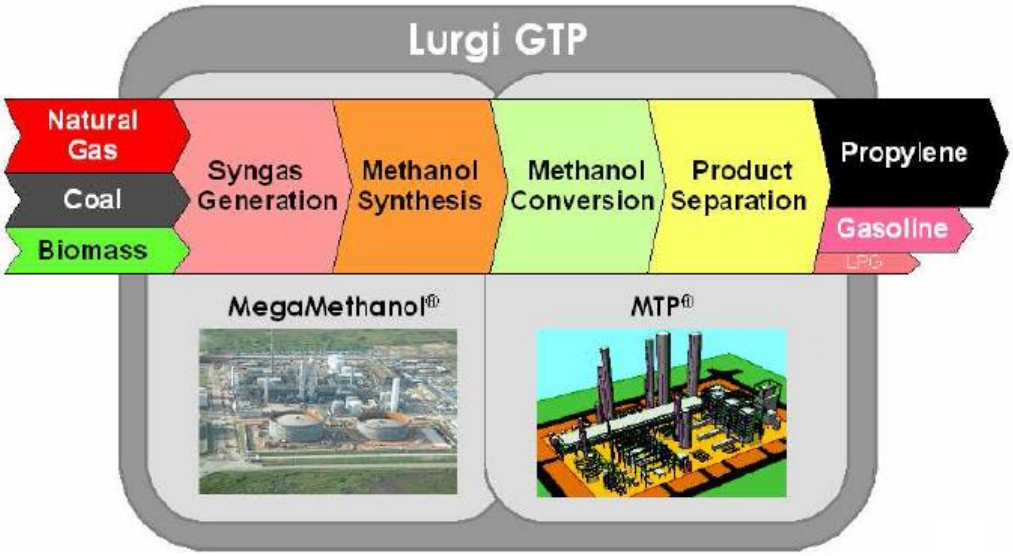
- *ATB → Catalytic Pyrolysis Process → High Value Chemicals*

Η διεργασία αυτή χρησιμοποιεί ως τροφοδοσία τα βαρύτερα κλάσματα που προκύπτουν από την ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση περίπου 12% ενέργειας, σε σύγκριση με αυτή που καταναλώνεται κατά τη συμβατική πυρόλυση της νάφθας [1]. Η τεχνολογία καταλυτικής πυρόλυσης των βαρύτερων κλασμάτων αποτελεί μία επέκταση[10] της τεχνολογίας Deep Catalytic Cracking, με στόχο τη βελτιωμένη απόδοση του αιθυλενίου, κρατώντας παράλληλα την απόδοση του προπυλενίου σε σταθερά επίπεδα. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στη διεργασία είναι ο CEP-1(SY) και έχει αναπτυχθεί από την εταιρεία SINOPEC Catalyst Company. Ο συγκεκριμένος καταλύτης έχει παρόμοιες ιδιότητες με τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία Fluid Catalytic Cracking, με τη διαφορά πως έχει καλύτερο δείκτη τριβής. Επιπλέον λόγω του ότι η λειτουργία της είναι πιο «έντονη» από τη DCC είναι απαραίτητο ο καταλύτης που χρησιμοποιείται να έχει καλύτερη θερμική και υδροθερμική σταθερότητα [16].

- *Methanol → Methanol to Propylene → Propylene*

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της τεχνολογίας MTP είναι πως είναι ανεξάρτητη από τα διαθέσιμα αποθέματα αργού πετρελαίου και από την τιμή του στην αγορά. Υπάρχει ποικιλία πρώτων υλών οι οποίες μπορούν να μετατραπούν σε αέριο σύνθεσης και αυτό με τη σειρά του να μετατραπεί σε προπυλένιο (μέσω μεθανόλης). Τέτοια παραδείγματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα. Η παραγωγή υδρογονανθράκων από μεθανόλη παρουσία καταλύτη ζεόλιθου μπορεί να περιλαμβάνει μεγάλη ποικιλία προϊόντων, όπως διμεθυλεθέρας και ελαφρές ολεφίνες. Τα προϊόντα που θα σχηματιστούν εξαρτώνται από τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση π.χ. θερμοκρασία και χρόνος παραμονής. Έπειτα από πειράματα βρέθηκε πως ο πιο κατάλληλος καταλύτης για τη διεργασία είναι ζεόλιθος, ενώ σε ότι αφορά τον αντιδραστήρα ο καταλληλότερος είναι πολυβάθμιος αδιαβατικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης [17].

[10] Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι ένας συνδυασμός καταλυτικής και θερμικής διάσπασης.



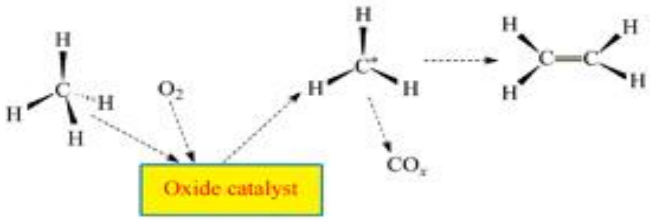
Εικόνα 13 : Απλοποιημένο διάγραμμα παραγωγής προπυλενίου [17]

- *Methanol → Methanol to Olefins → High Value Chemicals*

Πολύ πριν από την ανάπτυξη της τεχνολογίας για στοχευμένη παραγωγή προπυλενίου από μεθανόλη είχε ξεκινήσει η εφαρμογή της διεργασίας παραγωγής ελαφρών ολεφινών από μεθανόλη σε βιομηχανική κλίμακα (αρχές του 1980). Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά τη συγκεκριμένη διεργασία είναι εξώθερμη και καταλυτική, ενώ τα κύρια προϊόντα που παράγονται είναι αιθυλένιο, προπυλένιο, μικρή ποσότητα βουτενίου καθώς και κάποια παραπροϊόντα π.χ. αλκάνια και κοκ. Συνοπτικά η περιγραφή της διεργασίας έχει ως εξής :
Αρχικά καθαρή μεθανόλη αναμιγνύεται με νερό. Στη συνέχεια το μίγμα ατμοποιείται και προθερμαίνεται σε σύστημα εναλλακτών θερμότητας. το αέριο πλέον μίγμα εισέρχεται στον αντιδραστήρα όπου και έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη και πραγματοποιείται η αντίδραση. Το ρεύμα των προϊόντων βρίσκεται σε αέρια φάση και αφού εξέλθει από τον αντιδραστήρα ψύχεται παράγοντας ατμό χαμηλής πίεσης. Το ψυχρό πλέον ρεύμα των προϊόντων οδηγείται σε στήλη απομάκρυνσης του CO_2 και εν συνεχεία σε σύστημα ξήρανσης ώστε να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση και του περιεχόμενου νερού. Τέλος, το ξηρό ρεύμα προϊόντων οδηγείται σε μονάδα διαχωρισμού των προϊόντων. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω αποστακτικών στηλών σε σειρά. Η $1^η$ στήλη διαχωρίζει τα C_2 συστατικά από το ρεύμα των προϊόντων. Το ρεύμα που προκύπτει από την κορυφή αυτής της στήλης οδηγείται σε $2^η$ στήλη για την απομάκρυνση του μεθανίου και άλλων ελαφρών αερίων. Το ρεύμα της βάσης της στήλης οδηγείται σε μία $3^η$ στήλη, στην οποία πραγματοποιείται διαχωρισμός του προπυλενίου από τα βαρύτερα προϊόντα.

- *Methane → Oxidative Coupling → Ethylene*

Η οξειδωτική σύζευξη είναι στην ουσία η μερική οξείδωση του μεθανίου για το σχηματισμό αιθυλενίου, η οποία εναλλακτικά ονομάζεται και καταλυτικός οξειδωτικός διμερισμός. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη αντίδραση είναι αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης. Το μεθάνιο αντιδρά με το οξυγόνο (οξειδωτικό μέσο) παρουσία καταλύτη, σχηματίζοντας νερό και ρίζες μεθυλίου (CH_3). Οι ρίζες μεθυλίου συνδυάζονται μεταξύ τους με στόχο το σχηματισμό ανώτερων αλκανίων, κυρίως αιθανίου, το οποίο στη συνέχεια αφυδρογόνεται σχηματίζοντας αιθυλένιο.



Εικόνα 14 : Αντίδραση οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου

Ο ρόλος του καταλύτη είναι να ελέγχει τα ιόντα οξυγόνου έτσι ώστε οι αντιδράσεις να παραμένουν στο επιθυμητό μονοπάτι. Για παράδειγμα η πλήρης οξείδωση του μεθανίου συνεπάγεται το σχηματισμό CO_2, το οποίο εμποδίζει την ένωση των ριζών μεταξύ τους και συνεπώς και το σχηματισμό αιθυλενίου. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι οξείδια αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και άλλα μέταλλα σπανίων γαιών [3]. Επιπλέον συνήθως προστίθεται στην αντίδραση υδρογόνο και ατμός με στόχο τη μείωση της εμφάνισης κοκ στην επιφάνεια του καταλύτη [18].

- *Coal Naphtha → Steam Cracking → HVCs*

Η πυρόλυση με ατμό της νάφθας που προέρχεται από την υγροποίηση του άνθρακα δε διαφέρει σε τίποτα από την πυρόλυση της συμβατικής νάφθας, όπως αυτή αναλύθηκε παραπάνω. Η μοναδική διαφορά βρίσκεται στη σύσταση της νάφθας που εισέρχεται ως τροφοδοσία, η οποία σε σχέση με τη συμβατική νάφθα είναι περισσότερο πλούσια σε αρωματικές ενώσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να οδηγεί σε χαμηλότερες αποδόσεις HVCs, περίπου κατά 15% σε σύγκριση με τη συμβατική νάφθα που προέρχεται από τη διύλιση του πετρελαίου [3].

- *Naphtha + Natural Gas → Steam Cracking → Ethylene*

Η συγκεκριμένη διεργασία είναι ένας ακόμη τύπος πυρόλυσης υδρογονανθράκων με ατμό. Η διαφορά βρίσκεται στην τροφοδοσία η οποία εισέρχεται στη διεργασία, η οποία είναι ένα μίγμα νάφθας[11] και φυσικού αερίου. Τα στοιχεία για τη διεργασία προέρχονται από την Ευρωπαϊκή βάση δεδομένων EcoInvent και είναι περισσότερο αντιπροσωπευτικά της

[11] Η νάφθα προέρχεται από τη διύλιση αργού πετρελαίου.

κατάστασης που επικρατεί στα Ευρωπαϊκά διυλιστήρια. Είναι γεγονός πως ο αριθμός των διεθνών ανάδοχων εταιρειών που δίνουν την άδεια χρήσης εξοπλισμού πυρόλυσης με ατμό είναι περιορισμένος. Η γενική σχεδίαση των μονάδων πυρόλυσης ωστόσο είναι σχεδόν ίδια παντού. Μικρές τροποποιήσεις βοηθούν στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της μονάδας ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες. Εκτός από διαφορές στο σχεδιασμό του κλιβάνου, η πίεση και η θερμοκρασία των στηλών απόσταξης καθώς και τα συστήματα ψύξης μπορεί να διαφέρουν [19].

- *Ethylene → Metathesis → Propylene*

Η τεχνολογία για τη μετατροπή του αιθυλενίου σε προπυλένιο παρέχεται από τον όμιλο εταιρειών Lummus (Olefin Conversion Technology). Γενικά η αντίδραση της μετάθεσης είναι η αντίδραση μεταξύ δύο ολεφινών, στην οποία οι διπλοί δεσμοί διασπώνται και ανασυντάσσονται προκειμένου να σχηματίσουν νέες ολεφίνες. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ένα μόριο 2-βουτενίου και ένα μόριο αιθυλενίου συνδυάζονται προκειμένου να σχηματίσουν δύο μόρια προπυλενίου [22].

Εικόνα 15 : Αντίδραση της μετάθεσης

Σε ότι αφορά το διάγραμμα ροής της διεργασίας: η τροφοδοσία[12] αρχικά προθερμαίνεται και εισέρχεται σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης όπου και λαμβάνει χώρα η αντίδραση της μετάθεσης παρουσία καταλύτη [20]. Το ρεύμα των προϊόντων στη συνέχεια ψύχεται και οδηγείται σε στήλη διαχωρισμού του αιθυλενίου, μέρος του οποίου ανακυκλώνεται. Το ρεύμα βάσης της στήλης αυτής (που περιέχει το προπυλένιο και το μη αντιδρών βουτένιο) οδηγείται σε δεύτερη στήλη διαχωρισμού, από την οποία προκύπτει και το υψηλής καθαρότητας προπυλένιο. Η διεργασία αυτή βρίσκεται σε βιομηχανική κλίμακα, σε διάφορες μονάδες ανά τον κόσμο. Η δυναμικότητα παραγωγής προπυλενίου μέσω της συγκεκριμένης τεχνολογίας το 2013 ήταν 6 εκατομμύρια mtpy [21].

- *Crude Oil → Refining → Fractions*

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα περίπλοκο μίγμα, το οποίο περιέχει υδρογονάνθρακες και άλλες προσμίξεις, όπως θείο και βαρέα μέταλλα. Η διύλιση του πετρελαίου εκτός από το να απομακρύνει τα συστατικά αυτού που δεν είναι υδρογονάνθρακες, διαχωρίζει το αργό πετρέλαιο σε κλάσματα υδρογονανθράκων, κάθε ένα από τα οποία έχει σημείο βρασμού σε διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος. [13] [23] Η πρώτη διεργασία επεξεργασίας του είναι η διύλιση, από την οποία και προκύπτουν τα πρώτα κλάσματα αυτού. Επιπλέον πρωτού εισέλθει στη στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης υφίσταται κάποιες διεργασίες προεργασίας π.χ. αφαλάτωση. Πιο αναλυτικά οι διεργασίες της αφαλάτωσης και της ατμοσφαιρικής απόσταξης παρουσιάζονται ακολούθως.

[12] Η τροφοδοσία είναι μίγμα αιθυλενίου και βουτενίων.
[13] Αυτό είναι εφικτό διότι το σημείο βρασμού των υδρογονανθράκων αυξάνεται όσο αυξάνεται και το μοριακό τους βάρος.

Αφαλάτωση. Το αργό πετρέλαιο και τα βαρύτερα υπολείμματα περιέχουν ποικίλες ποσότητες ανόργανων συστατικών, όπως νερό, διαλυτά άλατα, άμμο, σκουριά ιλύος και άλλα στερεά, τα οποία χαρακτηρίζονται ως κατώτατα ιζήματα. Αυτές οι προσμίξεις και ιδίως τα άλατα μπορούν να οδηγήσουν σε ρύπανση και διάβρωση των εναλλακτών θερμότητας και της μονάδας απόσταξης. Γι' αυτό το λόγο η αφαλάτωση του εισερχόμενου αργού πετρελαίου είναι απαραίτητη πριν από το διαχωρισμό του στα διάφορα κλάσματα. Η αρχή της αφαλάτωση είναι να «πλυθεί» το αργό πετρέλαιο ή τα βαριά υπολείμματα με νερό σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση έτσι ώστε να διαλυθούν, να διαχωριστούν και τελικά να απομακρυνθούν τα άλατα και τα στερεά. Η τροφοδοσία αρχικά προθερμαίνεται στους 115-150°C και στη συνέχεια αναμιγνύεται με νερό ώστε να διαλύσει και να ξεπλύνει τα άλατα. Το νερό αυτό στη συνέχεια διαχωρίζεται από το αργό πετρέλαιο σε δοχείο διαχωρισμού είτε εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο υψηλού δυναμικού κατά μήκος του δοχείου καθίζησης με στόχο τη συγχώνευση των πολωμένων σταγονιδίων αλμυρού νερού είτε προσθέτοντας απογαλακτωματοποιητές οι οποίοι συμβάλλουν στη διάλυση του γαλακτώματος. Τα περισσότερα διυλιστήρια έχουν παραπάνω από μία μονάδες αφαλάτωσης [19].

Ατμοσφαιρική Απόσταξη : το επόμενο βήμα μετά την αφαλάτωση είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη, η οποία είναι η πρώτη και θεμελιώδης διεργασία διαχωρισμού σε ένα διυλιστήριο. Στη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται σε θερμοκρασίες 300-400°C και στη συνέχεια υφίσταται την απόσταξη υπό ατμοσφαιρική πίεση διαχωρίζοντας τα εκάστοτε κλάσματα αναλόγως με το σημείο βρασμού τους. Τα βαρύτερα κλάσματα από τη βάση της στήλης μπορούν να διαχωριστούν περεταίρω μέσω απόσταξης υπό κενό. Τα προϊόντα από τη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης, με σειρά από τα ελαφρύτερα προς τα βαρύτερα είναι τα εξής : νάφθα και ελαφρά συστατικά (Σ.Β. < 180°C), κηροζίνη (Σ.Β. : 180-240 ^{O}C), ελαφρύ gasoil (240-300 ^{O}C), βαρύ gasoil (300-360 ^{O}C) και ατμοσφαιρικά υπολείμματα (Σ.Β. > 360 ^{O}C). Αυτά τα κλάσματα διαχωρίζονται σε στήλη που περιλαμβάνει από 30 έως 50 δίσκους. Τα ελαφρύτερα κλάσματα συμπυκνώνονται και συλλέγονται από την κορυφή της κάθετης αποστακτικής στήλης. Το πρώτο κλάσμα που συλλέγεται από την κορυφή της στήλης είναι το μη συμπυκνώσιμο αέριο διυλιστηρίου. Τα περισσότερα από τα κλάσματα που προκύπτουν από την ατμοσφαιρική απόσταξη μπορούν να πωληθούν απευθείας στην πετροχημική βιομηχανία, να πωληθούν ως τελικά προϊόντα έπειτα από υδροκατεργασία ή να αναμιχθούν με άλλα προϊόντα για άλλες διεργασίες π.χ. το βαρύ gasoil αναμιγνύεται με diesel.

- *ATB → Hydrocracking → Naphtha*

Η τεχνολογία της συγκεκριμένης διεργασίας ανήκει στην εταιρεία Exxon Mobil. Τόσο η πίεση από περιβαλλοντικούς περιορισμούς για μείωση των ποσοστών θείου στα προϊόντα με παράλληλη αύξηση της ποιότητας αυτών, όσο και η ανάγκη για αύξηση της αναλογίας κάποιων προϊόντων π.χ. απόσταγμα προς βενζίνη, κάνουν επιτακτική ανάγκη την πρόσθεση μονάδας υδρογονοδιάσπασης στο διυλιστήριο. Η συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να δεχθεί ποικιλία τροφοδοσιών που κυμαίνονται από τα υπολείμματα της ατμοσφαιρικής απόσταξης έως και ελαφρύτερα κλάσματα όπως LPG. Επιπλέον και οι συνθήκες της αντίδρασης μπορούν να διαφοροποιούνται. Στην παρούσα εργασία η διεργασία που εξετάζεται αναφέρεται ως Moderate Pressure Hydrocracking (MPHC) [24].

Η έρευνα και ανάπτυξη πάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία έχει ήδη ξεκινήσει από τις αρχές του 1980. Οι συνεχείς βελτιώσεις έχουν οδηγήσει στην εφαρμογή αντιδραστήρων πολλαπλών κλινών, κρατώντας σταθερή τη λειτουργία τους. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι άμορφοι ζεόλιθοι υδρογονοδιάσπασης , οι οποίοι αναμιγνύονται απευθείας με την τροφοδοσία. Μετά τον αντιδραστήρα ακολουθούν δύο στήλες διαχωρισμού για την ανάκτηση του προϊόντος [24].

- *Natural Gas → Separation → Methane + Ethane*

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων με κυρίαρχο συστατικό το μεθάνιο. Στις υπόλοιπες χημικές ενώσεις του φυσικού αερίου συμπεριλαμβάνονται το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο, το υδρόθειο, το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα. Η σύσταση του φυσικού αερίου μπορεί να διαφέρει δραματικά αναλόγως με τη τοποθεσία της κεφαλής της γεωτρήσεως. Μια τυπική σύσταση φυσικού αερίου παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα [26].

Component	Typical pipeline composition [a]
	Mol % (dry)
Methane (CH_4)	94.4
Ethane (C_2H_6)	3.1
Propane + (C_3^+)	0.8
Nitrogen (N_2)	1.1
Carbon dioxide (CO_2)	0.5
Hydrogen sulfide (H_2S)	0.0004
Heat of combustion, HHV	54,440 J/g (23,429 Btu/lb)

Πίνακας 4: Τυπική σύσταση φυσικού αερίου. [25]

Στις διεργασίες τις οποίες η τροφοδοσία απαιτείται να είναι μεθάνιο είτε αιθάνιο υψηλής καθαρότητας, είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός του μεθανίου ή του αιθανίου από τα υπόλοιπα συστατικά τα οποία περιέχονται στο φυσικό αέριο. Η διεργασία διαχωρισμού που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η απόσταξη.

- *Coal → Gasification → Syngas*

Η διεργασία αεριοποίησης του άνθρακα είναι πολύ διαδεδομένη και εφαρμοσμένη σε βιομηχανική κλίμακα, ενώ βασικά της προϊόντα είναι το αέριο σύνθεσης και ο ηλεκτρισμός. Για το λόγο αυτό είναι αρκετά σύνηθες να χρησιμοποιείται ως μέρος μονάδας συμπαραγωγής ενέργειας. Η εμπειρία επάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία υπάρχει ήδη από το 1792 οπότε και παράχθηκε το αέριο πόλεως μέσω αεριοποίησης του άνθρακα. Η πρώτη πατέντα της διεργασίας πραγματοποιήθηκε το 1921 από τον Winkler σχετικά με τον υψηλής θερμοκρασίας αεριοποιητή σε ρευστοποιημένη κλίνη. Σύμφωνα με στοιχεία του Συμβουλίου Τεχνολογιών Αεριοποίησης, το 2007, βρισκόντουσαν σε λειτουργία 144 μονάδες αεριοποίησης και 427 αεριποιητές παγκοσμίως, προσθέτοντας θερμική

δυναμικότητα 56 GW_{th}, από τα οποία τα 31 GW_{th} αντιστοιχούν στην αεριοποίηση του άνθρακα [28]. Τα στάδια της διεργασίας παρουσιάζονται ακολούθως.

Μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU). Η μονάδα διαχωρισμού του αέρα χρησιμοποιείται ώστε να διαχωρίσει τον αέρα σε δύο ρεύματα, ένα οξυγόνου και ένα αζώτου. Το ρεύμα του οξυγόνου θεωρείται πως είναι καθαρότητας 95% σε οξυγόνο, ενώ περιέχει και μικρή ποσότητα αργού και αζώτου. Σχετικά με το δεύτερο ρεύμα αζώτου που προκύπτει υπάρχουν δύο επιλογές : είτε να αναμιχθεί με το καύσιμο που χρησιμοποιείται στο θάλαμο καύσεως είτε να απορριφθεί. Συνήθως προτιμάται η πρώτη εναλλακτική, που περιλαμβάνει την ολοκλήρωση του ρεύματος αζώτου στη διεργασία διότι με αυτό το τρόπο μειώνεται η θερμοκρασία της φλόγας στον καυστήρα, με αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερης ενέργειας και την εκπομπή λιγότερων NO_X [27].

Αεριοποίηση. Η αντίδραση της αεριοποίησης λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Ο άνθρακας αρχικά προθερμαίνεται και στη συνέχεια εισέρχεται σε αντιδραστήρα όπου υφίσταται την πυρολυτική διεργασία. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης απελευθερώνεται πτητική ύλη πλούσια σε υδρογόνο μαζί με πίσσα, φαινόλες και αέριους υδρογονάνθρακες. Στη συνέχεια τα στερεά υπολείμματα άνθρακα αεριοποιούνται με την παράλληλη απελευθέρωση αερίων, ατμών πίσσας και κάποιων στερεών καταλοίπων. Οι αντιδράσεις που ελέγχουν τη διεργασία είναι η μερική οξείδωση των στερεών υπολειμμάτων άνθρακα (char), η οποία παράγει αέριο σύνθεσης με υψηλά κλάσματα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 800 – 1800°C. Ειδικές συνθήκες λειτουργίας εξαρτώνται από τον τύπο του άνθρακα, τις ιδιότητες της προκύπτουσας τέφρας, και την τεχνολογία αεριοποίησης [28]. Σε ότι αφορά τους αεριοποιητές υπάρχουν διάφοροι τύποι οι οποίοι παρουσιάζονται ακολούθως.

- *Αεριοποιητής κινούμενης κλίνης*. Σε αυτό το αντιδραστήρα ο άνθρακας κινείται αργά προς τα κάτω υποκινούμενος από τη δύναμη της βαρύτητας και αεριοποιείται από ένα ρεύμα αερίων που βρίσκεται σε αντίθετη ροή. Σε αυτό τον τύπο αεριποίησης υπάρχει μεγάλη απαίτηση σε ατμό και χαμηλή απαίτηση σε οξυγόνο. Επιπλέον ο άνθρακας που χρησιμοποιείται σε αυτή τη περίπτωση πρέπει να είναι μεγέθους 6-50 mm [28].
- *Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης.* Το πλεονέκτημα του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι η έντονη ανάμιξη που οδηγεί σε αποτελεσματική μεταφορά μάζας και θερμότητας. Από την άλλη πλευρά υπάρχει το μειονέκτημα πως λόγω του μεταβαλλόμενου χρόνου παραμονής στην κλίνη, δε προλαβαίνουν να αντιδράσουν όλα τα μόρια άνθρακα, με αποτέλεσμα να παρασύρονται στα προϊόντα και μόρια που δεν έχουν αντιδράσει και να μειώνεται η απόδοση [28].
- *Αεριοποιητής εισερχόμενης ροής.* Το πλεονέκτημα αυτού του αντιδραστήρα είναι η ικανότητα του να διαχειρίζεται οποιαδήποτε τροφοδοσία άνθρακα και να παράγει αέριο που δεν περιέχει πίσσα. Ωστόσο, παρουσιάζει μεγάλη κατανάλωση σε οξυγόνο, ενώ λειτουργεί σε πιέσεις 20 – 70 bar και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1400°C. Παρόλα αυτά είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος αεριοποιητή [28].

Μονάδα ανάκτησης θερμότητας και παραγωγή ατμού. Σε αυτό το σημείο το αέριο που έχει παραχθεί και εξέρχεται από τον αεριοποιητή, ψύχεται με αποτέλεσμα να παράγει θερμότητα. Επιπλέον χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού, ο οποίος είτε

καταναλώνεται εντός της διεργασίας είτε χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [27].

Καθαρισμός όξινου αερίου. Μετά τη ψύξη του αερίου σύνθεσης ακολουθεί μονάδα απομάκρυνσης του θείου και των όξινων αερίων. Το όξινο αέριο το οποίο απομακρύνεται είναι το υδρόθειο. Σε αυτή τη φάση το αέριο σύνθεσης έρχεται σε επαφή με έναν διαλύτη ο οποίος διαλύει και απομακρύνει το υδρόθειο, οδηγώντας σε καθαρό προϊόν αερίου σύνθεσης. Επιπλέον απομακρύνεται και κάποιο μέρος διοξειδίου το άνθρακα [27].

- *Coal → Direct Liquefaction → Coal Naphtha*

Η συγκεκριμένη τεχνολογία θεωρείται σχετικά καινούρια και έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Ως τροφοδοσία χρησιμοποιείται ο άνθρακας ο οποίος υγροποιείται παράγοντας διάφορα καύσιμα και νάφθα. Η παραγωγή συνθετικών καυσίμων από άνθρακα απαιτεί την προσθήκη υδρογόνου [29]. Ο άνθρακας που εισέρχεται υφίσταται προκατεργασία ώστε να έρθει σε κονιορτοποιημένη μορφή. Σε αυτή τη φάση γίνεται και η προσθήκη ρεύματος υδρογόνου. Στη συνέχεια παρουσία κατάλληλων καταλυτών γίνεται η μετατροπή του μίγματος σε συνθετικό αργό πετρέλαιο. Το προϊόν αυτό μπορεί στη συνέχεια μέσω κατάλληλης επεξεργασίας π.χ. διύλιση να δώσει διάφορα κλάσματα όπως προπάνιο, βουτάνιο και νάφθα. Το υδρογόνο το οποίο προστίθεται στη διεργασία όχι μόνο συμβάλλει στο σχηματισμό του συνθετικού αργού πετρελαίου (ο χημικός τύπος του οποίου μπορεί να θεωρηθεί πως είναι $CH_{1.6}$) αλλά συμβάλλει επίσης και στη μείωση του οξυγόνου, του αζώτου και του θείου στον άνθρακα διότι σχηματίζει ενώσεις όπως νερό, υδρόθειο και αμμωνία. Εάν τα στοιχεία αυτά δεν απομακρυνθούν προκαλούνται δηλητηριάσεις των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες που έπονται της υγροποίησης του άνθρακα [30].

- *High Value Chemicals → Separation → Ethylene + Propylene*

Ο διαχωρισμός των επιδιωκόμενων προϊόντων (αιθυλένιο και προπυλένιο) από τις υπόλοιπες ολεφίνες (π.χ. βουταδιένιο) οι οποίες έχουν παραχθεί από τις πετροχημικές διεργασίες πραγματοποιείται μέσω απόσταξης. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν τρεις αποστακτικές στήλες σε σειρά. Η 1η στήλη διαχωρίζει τα C2 συστατικά από το ρεύμα των προϊόντων. Το ρεύμα που προκύπτει από την κορυφή αυτής της στήλης οδηγείται σε 2η στήλη για την απομάκρυνση του μεθανίου και άλλων ελαφρών αερίων. Το ρεύμα της βάσης της στήλης οδηγείται σε μία 3η στήλη, στην οποία πραγματοποιείται διαχωρισμός του προπυλενίου από τα βαρύτερα προϊόντα.

Κεφάλαιο 5ο : Μεθοδολογίες Υπολογισμού

5.1 Μοντέλα συμβατικών διεργασιών

5.1.1 Στοιχεία συμβατικών διεργασιών

Η συλλογή των στοιχείων για το σύνολο των συμβατικών διεργασιών που έχουν συμπεριληφθεί στην υπερδομή, δηλαδή η απόδοση της κάθε διεργασίας και η ενεργειακή κατανάλωση έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας κυρίως βιβλιογραφικές πηγές και κάνοντας ορισμένες υποθέσεις για στοιχεία τα οποία δεν ήταν διαθέσιμα (assumptions). Η διαδικασία αυτή αποτέλεσε ένα χρονοβόρο μέρος της εργασίας καθώς τέτοια στοιχεία δεν ήταν διαθέσιμα στη δημόσια βιβλιογραφία, αφού οι περισσότερες πετροχημικές εταιρείες δε δημοσιοποιούν ενδελεχώς τέτοιου είδους στοιχεία. Η μεγαλύτερη έλλειψη υπήρχε σε στοιχεία σχετικά με το είδος και την κατανάλωση καταλυτών και χρήση νερού ψύξης σε μία διεργασία, σε βιομηχανική κλίμακα. Στη συνέχεια ακολουθεί μία συνοπτική παράθεση των στοιχείων για κάθε συμβατική διεργασία με παράλληλη παρουσίαση των υποθέσεων που έχουν γίνει.

<u>Ethane →Gas Stream Reactor Technology →Ethylene</u>
Απόδοση: 90% (μέγιστη) [1]
Ενεργειακή κατανάλωση: 9 GJ/tn ethylene [1]
Η συγκεκριμένη διεργασία βρίσκεται ακόμη σε εργαστηριακή κλίμακα και το λόγο αυτό δεν υπάρχουν αξιόπιστα στοιχεία για το ολοκληρωμένο ισοζύγιο μάζας της, δηλαδή ποια άλλα προϊόντα συμπαράγονται μαζί με το αιθυλένιο. Ωστόσο, επειδή όπως αναλύεται και στο χωρίο 4.2 είναι μία διεργασία με μηχανισμό παρόμοιο αυτού της πυρόλυσης με ατμό έχουν γίνει οι ίδιες υποθέσεις που έγιναν και για την ατμοπυρόλυση του αιθανίου.

<u>Ethane →Oxidative_Dehydrogenation →Ethylene</u>
Απόδοση: 80% [1]
Ενεργειακή κατανάλωση: 10 GJ/tn ethylene [1]
Στην αναγραφόμενη κατανάλωση ενέργειας συμπεριλαμβάνεται και η κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή του οξυγόνου που είναι 4 GJ/tn. Η συγκεκριμένη διεργασία εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα από την εταιρεία Dow Chemicals. Ωστόσο, τα αναλυτικά στοιχεία σχετικά με τα ρεύματα που εισέρχονται στη διεργασία δεν υπήρχαν διαθέσιμα στη βιβλιογραφία και γι' αυτό το λόγο έγιναν οι ακόλουθοι υπολογισμοί, προκειμένου να γίνει μία εκτίμηση της ποσότητας των ρευμάτων οξυγόνου (οξειδωτικό μέσο) και υδρογόνου. Έχουν επιλεγεί κάποιες συγκεκριμένες αναλογίες των ρευμάτων που εισέρχονται με βάση τη βιβλιογραφία C_2H_6/O_2=1.7 O_2/H_2= 1 [53].
Για ratio C_2H_6/O_2 = 1.7 η απόδοση του αιθυλενίου είναι 53%. Για την παραγωγή 1 tn αιθυλενίου με αυτές τις συνθήκες απαιτείται 1.88 tn αιθανίου.
Άρα O_2=1,88/1,7 = 1,11 tn O_2 .
Στη συνέχεια με τη μέθοδο των τριών υπολογίζουμε τη ποσότητα O_2 που απαιτείται όταν καταναλώνονται 1,25 tn O_2, που με απόδοση 80% μετατρέπονται σε 1 tn αιθυλενίου. Καταλήγουμε ότι χρειάζονται *0,74 tn O_2*.

Με τον ίδιο τρόπο καταλήγουμε ότι απαιτούνται και *0,74 tn* H_2.

Ethane →Steam_Cracking →Ethylene

Απόδοση: 80,3% [54]

Ενεργειακή κατανάλωση: 22 GJ/tn ethylene [54]

Η αντίδραση πυρόλυσης του αιθανίου με ατμό παράγει και νερό ως συμπροϊόν. Η αντίδραση της διάσπασης με ατμό είναι μία αντίδραση που εκτός από το κύριο προϊόν παράγει και άλλες ολεφίνες π.χ. προπυλένιο ή βουτυλένιο. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη περίπτωση λόγω του ότι το αρχικό μόριο που διασπάται είναι το αιθάνιο (περιέχει μόνο δύο άτομα άνθρακα) η απόδοση των άλλων ολεφινών είναι πολύ μικρή. Οι υποθέσεις που έχουν γίνει είναι σε σχέση με τη ροή του νερού που οδηγείται σε waste water treatment και σε σχέση με τη σύσταση των άλλων προϊόντων. Η σύσταση του ρεύματος των προϊόντων είναι 80% αιθυλένιο, 1% προπυλένιο, 1% βουτυλένιο, 3% αρωματικές ενώσεις και 15% νερό. Σε ότι αφορά την ενέργεια θεωρείται πως προέρχεται μόνο από τη καύση καυσίμου και ειδικότερα φυσικού αερίου και συμπεριλαμβάνει και την ενέργεια που καταναλώνεται για την παραγωγή οποιασδήποτε βοηθητικής παροχής π.χ. ατμού.

Naphtha → Steam_Cracking →High Valued Chemicals

Απόδοση: 70% [1]

Ενεργειακή κατανάλωση: 6 GJ/tn HVCs [1]

Η διάσπαση της νάφθας οδηγεί σε σχηματισμό μεγαλύτερης ποικιλίας προϊόντων από ότι η διάσπαση του αιθυλενίου λόγω του ότι περιέχει μεγαλύτερα μόρια. Η σύσταση του ρεύματος των προϊόντων έχει θεωρηθεί πως είναι 30% νάφθα, 15% προπυλένιο, 5% βουταδιένιο, 20% αρωματικές ενώσεις και 30% νερό. Το νερό οδηγείται σε waste water treatment, ενώ οι ολεφίνες σε επόμενη διεργασία διαχωρισμού η οποία αναλύεται παρακάτω. Σε ότι αφορά την ενέργεια προέρχεται από την καύση φυσικού αερίου ως καύσιμο και περιέχει και την ενέργεια που καταναλώνεται λόγω παραγωγής ατμού. Οι ίδιες θεωρήσεις ισχύουν και για τη διάσπαση νάφθας που προέρχεται από φυσικό αέριο ή από άνθρακα, αλλά και για τη διάσπαση του προπανίου και του gas oil.

Natural Gas →Steam Reforming →Syngas→ FT →FT Naphtha

Απόδοση: 81% [3]

Ενεργειακή κατανάλωση: 17 GJ/tn naphtha [3]

Η πραγματική απόδοση της νάφθας στη συγκεκριμένη διεργασία είναι 30%. Ωστόσο, τα προϊόντα που συμπαράγονται μπορούν να θεωρηθούν αντίστοιχα της νάφθας σε ενεργειακό περιεχόμενο, με αποτέλεσμα να φτάνει η συνολική απόδοση στο 81%. Το υπόλοιπο 19% θεωρούμε πως είναι αέριο σύνθεσης το οποίο δεν αντέδρασε. Και εδώ σε επίπεδο ενέργειας συμπεριλαμβάνονται όλες οι βοηθητικές παροχές.

Byproducts → Catalytic Cracking →High Valued Chemicals

Απόδοση: 50% [3]

Ενεργειακή κατανάλωση: 5 GJ/tn HVCs [3]

Σε αυτή τη περίπτωση υπήρχαν ελλιπή στοιχεία στη βιβλιογραφία σχετικά με τη σύσταση του ρεύματος των προϊόντων. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε σύσταση από διαφορετική βιβλιογραφία με που πραγματευόταν την ίδια διεργασία σε εργαστηριακή κλίμακα[55]. Η

σύσταση του ρεύματος των προϊόντων είναι 15,5% αιθυλένιο, 22% προπυλένιο, 10% βουτυλένιο. Το υπόλοιπο μέρος του ρεύματος θεωρούμε πως αποτελείται από τροφοδοσία που δε συμμετείχε στην αντίδραση και ανακυκλώνεται.

Naphtha →Catalytic Cracking → High Valued Chemicals
Απόδοση: 50% [3]
Ενεργειακή κατανάλωση: 5 GJ/tn HVCs [3]
Και σε αυτή τη περίπτωση η σύσταση των προϊόντων προήλθε από βιβλιογραφία διαφορετική από τα υπόλοιπα στοιχεία. Η σύσταση των προϊόντων θεωρούμε πως είναι 35% αιθυλένιο,25% προπυλένιο και 4,5% βουτένιο[56]. Το υπόλοιπο μέρος του ρεύματος περιέχει τροφοδοσία που δεν αντέδρασε. Το ρεύμα των προϊόντων οδηγείται στη διεργασία διαχωρισμού των ολεφινών.

Naphtha → Hydropyrolysis → Ethylene
Απόδοση: 70% [1]
Ενεργειακή κατανάλωση: 10 GJ/tn ethylene [1]
Σε αυτή τη περίπτωση τα στοιχεία σχετικά με την τροφοδοσία υδρογόνου ήταν εξαιρετικά ελλιπή. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε μία εκτίμηση της τιμής από βιβλιογραφία για την αντίδραση σε εργαστηριακή κλίμακα. Αυτή είναι 0,75 H_2/νάφθα [57]. Το υπόλοιπο μέρος της τροφοδοσίας θεωρούμε [ως είναι νάφθα που δεν αντέδρασε. Τέλος και σε αυτή τη περίπτωση η ενέργεια περιλαμβάνει και την κατανάλωση για όλες τις βοηθητικές παροχές.

Propane → Oxidative Dehydrogenation →Propylene
Απόδοση: 83,3% [21]
Ενεργειακή κατανάλωση: 7 GJ/tn propylene [21]
Στη συγκεκριμένη διεργασία έχουμε παραγωγή προπυλενίου και υδρογόνου. Στην κατανάλωση ενέργειας που αναφέρεται συμπεριλαμβάνεται και η κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή οξυγόνου (οξειδωτικού μέσου) και ατμού που απαιτούνται από τη διεργασία.

Atmospheric Bottoms → Catalytic Pyrolysis Process → High Valued Chemicals
Απόδοση: 60% [1]
Ενεργειακή κατανάλωση: 12 GJ/tn HVCs [1]
Και στη συγκεκριμένη διεργασία τα στοιχεία ήταν ελλιπή σε σχέση με την ποσότητα καταλύτη και ατμού. Για το λόγο αυτό συνδυάστηκαν με στοιχεία άλλη βιβλιογραφικής πηγής. Με βάση αυτά η αναλογία καταλύτη/ τροφοδοσία (μαζική) είναι και 16,9 [58]. Η κατανάλωση ενέργειας όπως και στις άλλες περιπτώσεις περιλαμβάνει και την ενέργεια που καταναλώνεται για την παραγωγή ατμού και γι' αυτό δε θεωρείται εκ νέου εισαγωγή ατμού.

Methanol → Methanol to Propylene → Propylene
Απόδοση: 30% [17]
Ενεργειακή κατανάλωση: 9 GJ/tn propylene [17]
Η μοντελοποίησης της συγκεκριμένης διεργασίας προέρχεται από έκθεση εταιρείας που την εφαρμόζει για την παραγωγή προπυλενίου. Η σύσταση του ρεύματος των προϊόντων είναι : 1,2% αιθυλένιο, 30% προπυλένιο, 2,18% LPG, 10,8% βενζίνη και 56,1% νερό. Η ενέργεια είναι επίσης συνολική για όλη τη διεργασία και θεωρείται ότι προέρχεται από την καύση fuel oil.

Methanol → Methanol to Olefins → High Valued Chemicals
Απόδοση: 31%
Ενεργειακή κατανάλωση: 0,62 GJ/tn HVCs
Η μοντελοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας πραγματοποιήθηκε με βάση τον τρόπο που έγινε για τις βιοδιεργασίες, καθώς η διεργασία είναι η ίδια είτε η μεθανόλη προέρχεται από βιομάζα είτε από συμβατική τροφοδοσία.

Methane → Oxidative Coupling → Ethylene
Απόδοση: 50% [1]
Ενεργειακή κατανάλωση: 17 GJ/tn ethylene [1]
Λόγω των ελλιπών διαθέσιμων στοιχείων στη βιβλιογραφία σχετικά με τη σύσταση των προϊόντων πραγματοποιήθηκε η υπόθεση πως το υπόλοιπο 50% του ρεύματος των προϊόντων είναι νερό το οποίο συμπαράγεται από την αντίδραση και οδηγείται σε waste water treatment. Σε ότι αφορά την ενέργεια, εδώ είναι η μοναδική διεργασία από αυτές που εξετάζονται στην οποία υπάρχει παραγωγή ηλεκτρισμού από τη διεργασία. Το ποσό αυτό δε συμπεριλαμβάνεται στην τιμή που αναφέρεται παραπάνω. Η ενέργεια προέρχεται από κατανάλωση καυσίμου.

Ethylene → Metathesis → Propylene
Απόδοση: 75% [20]
Ενεργειακή κατανάλωση: 0,7 GJ/tn propylene [20]
Στη συγκεκριμένη διεργασία ήταν απαραίτητο να γίνουν κάποιες υποθέσεις σχετικά με τη σύσταση του ρεύματος προϊόντων. Θεωρήσαμε πώς το υπόλοιπο 30% ήταν αιθυλένιο το οποίο δεν αντέδρασε και πως όλη η ενέργεια προέρχεται από καύσιμο.

Cr_Oil → Refining → Fractions
Η μοντελοποίησης της συγκεκριμένης διεργασίας είναι αρκετά περίπλοκη διαδικασία καθώς το ρεύμα το προϊόντων περιέχει πολλά διαφορετικά κλάσματα, η σύσταση των οποίων μπορεί να μεταβάλλεται και ανάμεσα στις διαθέσιμες βιβλιογραφικές πηγές. Για το λόγο αυτό δεν θεωρήθηκε ένα ενιαίο ρεύμα προϊόντων, αλλά το κάθε κλάσμα προκύπτει μία ξεχωριστή μεμονωμένη διεργασία. Έτσι λοιπόν θεωρούμε πώς η απόδοση της νάφθας από διύλιση του πετρελαίου είναι 11,4%, του προπανίου 2,3%, του gasoil 33,3%, και των υπολειμμάτων 64,5%. Για την ενέργεια με βάση στοιχεία διυλιστηρίου για μία ροή αργού πετρελαίου 360m^3/hr υπάρχει ροή fuel oil 6 tn/hr. Στη συνέχεια με τη μέθοδο mass allocation υπολογίστηκε η κατανάλωση ενέργειας για όλα τα προϊόντα.

ATB → HydroCracking → Naptha
Απόδοση: 10% [24]
Ενεργειακή κατανάλωση: 0,25 GJ/tn naphtha [24]
Η μοντελοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας προήλθε από έκθεση εταιρείας που την εφαρμόζει για την παραγωγή νάφθας (Exxon Mobil). Τα δεδομένα ήταν αρκετά επαρκή καθώς δίνονταν στοιχεία για τη κατανάλωση ατμού, καυσίμου και νερού ψύξης και επομένως δε χρειάστηκε να γίνουν υποθέσεις.

Natural Gas → Separation → Methane + Ethane
Απόδοση: 5% ethane [1], 95% methane [1]
Ενεργειακή κατανάλωση: 5 GJ/tn methane , 2 GJ/tn ethane [1]
Στη συγκεκριμένη διεργασία έγινε η υπόθεση πως στο φυσικό αέριο οι προσμίξεις είναι σε τόσο χαμηλή ποσότητα που δεν επηρεάζουν τη διεργασία διαχωρισμού του σε μεθάνιο και αιθάνιο. Η ενέργεια έχει διαμεριστεί με βάση βιβλιογραφικά στοιχεία και περιέχει και την παραγωγή βοηθητικών παροχών.

Coal → Gasification → Syngas
Απόδοση: 95,6% [27]
Ενεργειακή κατανάλωση: 16 GJ/tn syngas [27]
Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχει χρησιμοποιηθεί ως βιβλιογραφία προσομοίωση της διεργασίας στο λογισμικό ASPEN. Στην κατανάλωση ενέργειας συμπεριλαμβάνονται και όλες οι βοηθητικές παροχές. Γνωστές είναι και παροχές οξυγόνου και ατμού.

Coal → Liquefaction → Coal Naphtha
Απόδοση: 42% [1]
Ενεργειακή κατανάλωση: 38 GJ/tn naphtha [1]
Στη συγκεκριμένη διεργασία αναφέρεται πως παράγονται εκτός από τη νάφθα και άλλα προϊόντα όπως CO_2, SO_2 και NO_X, χωρίς ωστόσο, να αναφέρεται η σύσταση τους. Με βάση τη βιβλιογραφία [30] έγινε η υπόθεση πως η σύσταση των προϊόντων 42% νάφθα, 28% υγροί υδρογονάνθρακες(C_4-C_{22}) 10% εκπομπές CO_2 και 20% τροφοδοσία που δεν αντέδρασε. Αντίθετα για την ενέργεια αναφέρεται στη βιβλιογραφία πως προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και περιλαμβάνει όλες τις βοηθητικές παροχές.

HVCs → Separation → Olefins
Απόδοση: 40,05% ethylene, 39% propylene
Ενεργειακή κατανάλωση: 0,8 GJ/tn ethylene
Η συγκεκριμένη διεργασία προέρχεται από τη μοντελοποίηση των βιοδιεργασιών. Έχει γίνει η υπόθεση πως η διεργασία δέχεται όλα τα ρεύματα προϊόντων των διεργασιών που παράγουν High Valued Chemicals και τα διαχωρίζει σε τρία ρεύματα 40% αιθυλένιο, 39% προπυλένιο, 16,6% βαρύτερες ενώσεις και 5 % νερό για waste water treatment. Η ενέργεια είναι συνολική για τη διεργασία.

5.1.2. Υπολογισμός Περιβαλλοντικού αποτυπώματος

Ο υπολογισμός του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των συμβατικών διεργασιών πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το εργαστήριο «Environmental Safety and Technology Group» του ETH Ζυρίχης. Οι υπολογισμοί στηρίχτηκαν στην βάση δεδομένων Ecoinvent V.2.2. Ο συλλογισμός υπολογισμού του περιβαλλοντικού αποτυπώματος έγκειται στο ότι για κάθε διεργασία οι εκπομπές ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα αποτελούν το άθροισμα τριών όρων : των εκπομπών εξαιτίας της χρήσης βοηθητικών παροχών π.χ. καταλύτες και ατμός, των άμεσων εκπομπών της διεργασίας και των εκπομπών λόγω της επεξεργασίας των αποβλήτων. Επιπλέον ο όρος των άμεσων εκπομπών περιλαμβάνει και τις εκπομπές από την καύση καυσίμου ή ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή της ενέργειας από τη διεργασία. Αυτός ο συλλογισμός αποτυπώνεται στην ακόλουθη εξίσωση :

$$\sum_{n}(M_i \cdot F_i) + \sum_{n}(M_k \cdot F_k) + \sum_{n}(M_j \cdot F_j)$$

όπου M_i: η μάζα της βοηθητικής παροχής υδρογόνου ή οξυγόνου

M_k: η μάζα των απευθείας εκπομπών CO_2

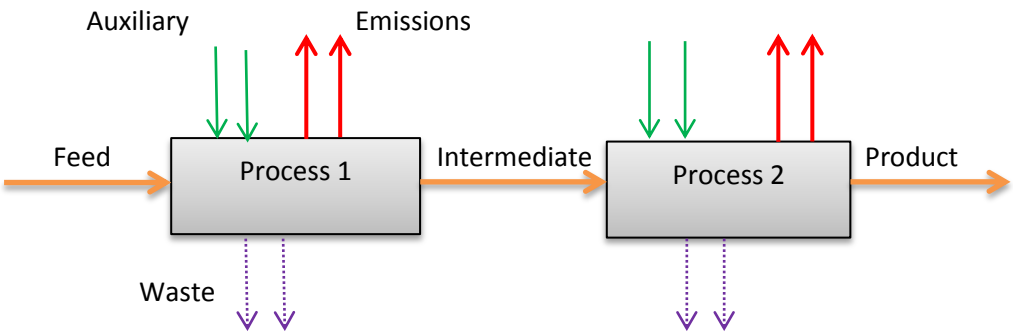
M_j: η μάζα των αποβλήτων

F_i: kg CO_2-eq / kg auxiliary

F_k: kg CO2-eq / kg emission

F_j: kg CO2-eq / kg waste

Ο συλλογισμός της ανάλυσης αποτυπώνεται και στο ακόλουθο σχήμα.



Εξαιτίας των ελλιπών στοιχείων σχετικά με τις ποσότητες και το είδος του καταλύτη στις περισσότερες διεργασίες θεωρούμε πως η συμβολή του στις εκπομπές CO_2 είναι μικρή σε σχέση με τη συνεισφορά των άλλων βοηθητικών παροχών. Οι βοηθητικές παροχές των οποίων το περιβαλλοντικό αποτύπωμα λαμβάνεται υπόψη είναι το οξυγόνο, το υδρογόνο και ο ατμός. Ο παράγοντας εκπομπών από την παραγωγή αυτών των ρευμάτων υπολογίστηκε από τη βάση δεδομένων EcoInvent. Το ίδιο ισχύει και για τις άμεσες

εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Σε ότι αφορά την επεξεργασία των αποβλήτων έγινε χρήση των ίδιων μοντέλων τα οποία χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό των αντίστοιχων αποβλήτων των βιοδιεργασιών. Με βάση αυτό το μοντέλο τα απόβλητα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες i) απόβλητα με βάση το νερό και ii) απόβλητα οργανικού φορτίου. Στη 2η περίπτωση γίνεται στοιχειακή ανάλυση όλων των ενώσεων που περιέχονται στο ρεύμα και υπολογίζεται το αποτύπωμα άνθρακα.

5.1.3. Υπολογισμός Κόστους Συμβατικών διεργασιών

Ο υπολογισμός κόστους πραγματοποιήθηκε μόνο για τις δύο διεργασίες που συμπεριλαμβάνονται στα σενάρια που περιγράφονται στο κεφάλαιο 6.
Σε ότι αφορά τον υπολογισμό του κόστους για τις δύο συμβατικές διεργασίες, πραγματοποιήθηκε με βάση βιβλιογραφικά στοιχεία προσομοίωσης των δύο διεργασιών στο πρόγραμμα προσομοίωσης ASPEN PLUS "*Sustainability assessment of polygeneration processes based on syngas derived from coal and natural gas*" .

Το αναγραφόμενο κόστος κεφαλαίου για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου περιλαμβάνει τα εξής μέρη : την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, τα συστήματα ψύξης με νερό, τη μονάδα καθαρισμού και συμπίεσης του αερίου σύνθεσης, τη μονάδα παραγωγής ατμού και τέλος τον εξοπλισμό κυκλοφορίας και αποθήκευσης των καταλυτών. Σε ότι αφορά την αεριοποίηση του άνθρακα στο κόστος κεφαλαίου συμπεριλαμβάνονται τα εξής τμήματα : η επεξεργασία της αρχικής τροφοδοσίας του άνθρακα, τα συστήματα ψύξης με νερό, το τμήμα της αεριοποίησης, η μονάδα καθαρισμού του αέρα[14], η μονάδα καθαρισμού και συμπίεσης του φυσικού αερίου και η μονάδα παραγωγής ατμού. Ο χρόνος αποπληρωμής του κόστους κεφαλαίου έχει οριστεί στα 10 χρόνια.

Σε ότι αφορά το λειτουργικό κόστος για τις δύο διεργασίες περιλαμβάνονται το κόστος τροφοδοσίας, το κόστος βοηθητικών παροχών, το κόστος εργαστηριακού εξοπλισμού και συντήρησης. Οι τιμές και για τις δύο τροφοδοσίες παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα και είναι βασισμένες σε στοιχεία του 2011.

Πρώτη Ύλη	Τιμή	Θερμογόνος Δύναμη[15]	Αναφορά
Άνθρακας	**2.28 $/MMBtu**	**11,666 Btu/lb**	**EIA, 2011a [51]**
Φυσικό Αέριο	**3.81 $/MMBtu**	**22,453 Btu/lb**	**(EIA, 2011b) [52]**

Πίνακας 5: Τιμές συμβατικής τροφοδοσίας

[14] Το οξυγόνο που προκύπτει από το διαχωρισμό αποτελεί το οξειδωτικό μέσο της αεριοποίησης.
[15] Η συγκεκριμένη τιμή αναφέρεται στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV).

5.2 Μοντέλα Βιοδιεργασιών

5.2.1 Μοντέλα

Η μοντελοποίηση των βιοδιεργασιών πραγματοποιείται αντιμετωπίζοντας την εκάστοτε διεργασία μεμονωμένα, ως μονάδα. Στόχος του μοντέλου είναι να προσφέρει στοιχεία σχετικά με κάθε ρεύμα μια γραμμής παραγωγής η οποία μπορεί να αποτελείται από πολλές διεργασίες σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο είτε μία ξεχωριστή μονάδα είτε μέρος μιας ευρύτερης μονάδας. Τα απαραίτητα στοιχεία θα πρέπει να επαρκούν για αξιολογήσεις του κόστους, της κατανάλωσης ενέργειας καθώς και των εκπομπών [42].

Η μοντελοποίηση πραγματοποιείται με βάση μια γραμμική σχέση ανάμεσα σε μία μονάδα αναφοράς (reference plant) και σε μία αυθαίρετη μονάδα του ίδιου τύπου. Τα ρεύματα τα οποία χρησιμοποιούνται στη σχέση είναι ισοζύγια μάζας και ενέργειας της εκάστοτε μονάδας αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, κάθε μονάδα χρησιμοποιεί μία κύρια τροφοδοσία ως το ρεύμα αναφοράς, η παροχή του οποίου καθορίζει και την κλίμακα της μονάδας. Η παροχή οποιουδήποτε άλλου ρεύματος μάζας ή ενέργειας, είτε είναι είσοδος είτε έξοδος υπολογίζεται με βάση τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο :

$$f = f_{ref} \cdot \frac{S}{S_{ref}}$$

Όπου **S, f** είναι η κλίμακα της μονάδας και η παροχή του ρεύματος αντίστοιχα και τα οποία πρέπει να υπολογιστούν και $\mathbf{S_{ref}}$,$\mathbf{f_{ref}}$ είναι η κλίμακα και η παροχή αντίστοιχα της μονάδας αναφοράς [42].

Είναι προφανές πως η συγκεκριμένη προσέγγιση μοντελοποίησης πραγματοποιεί μία γραμμική κλιμάκωση όλων των ρευμάτων κάθε διεργασίας οδηγώντας σε μία «χονδρική» εκτίμηση με βάση τα διαθέσιμα για κάθε διεργασία δεδομένα. Οι περισσότερο πολύπλοκες προσεγγίσεις μοντελοποίησης, οι οποίες θα λαμβάνουν υπόψη και την επίδραση διαφόρων παραμέτρων μιας διεργασίας (π.χ. μετατροπή), προκειμένου να διαχειριστούν δυνητικά μη γραμμικές σχέσεις απαιτεί μία περισσότερο εξελιγμένη μοντελοποίηση και μία πλατφόρμα- λογισμικό που να μπορεί να δεχθεί και να διαχειριστεί όλες τις πληροφορίες [42].

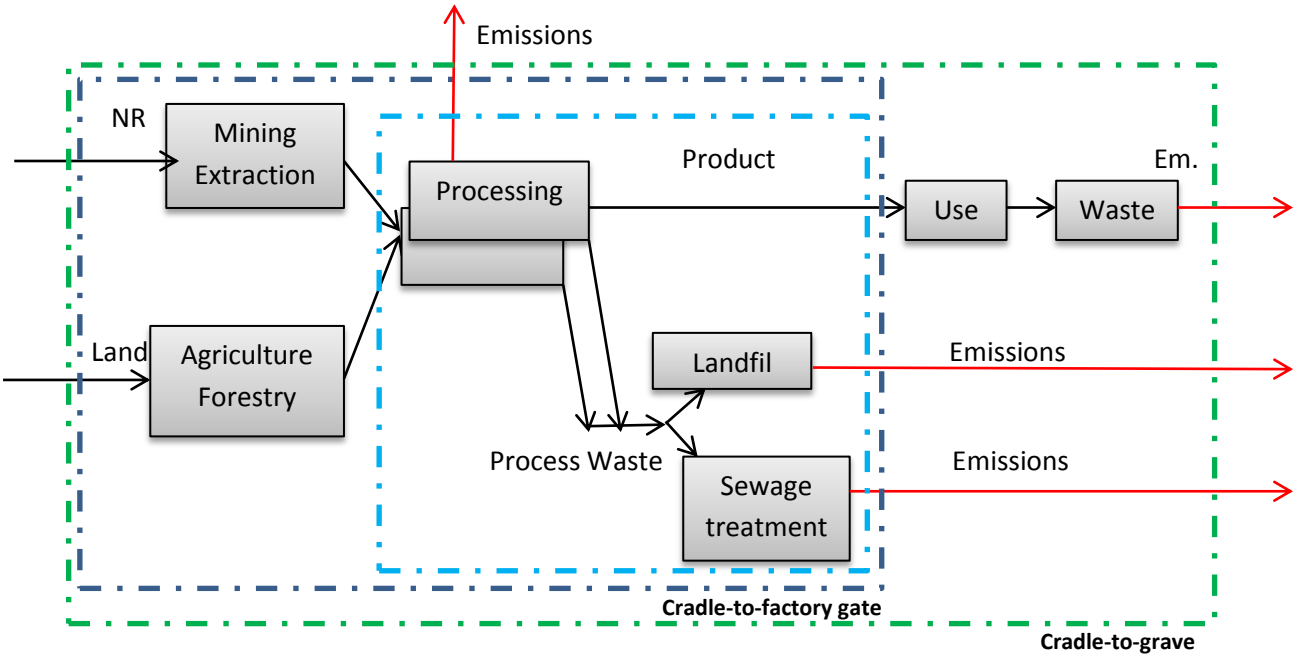
5.2.2 Ορισμός ορίων του συστήματος

Κατά τη διεξαγωγή οποιασδήποτε ενεργειακής ανάλυσης είναι πολύ σημαντικό να γίνει ξεκάθαρος προσδιορισμός των ορίων του εξεταζόμενου συστήματος έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα με αυτά άλλων συστημάτων. Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τρόποι καθορισμού των ορίων ενός συστήματος :

1. *Cradle-to-grave*: το σύστημα ξεκινάει με την άντληση των φυσικών πόρων και την είσοδο τους στη διεργασία και ολοκληρώνεται με την «καταστροφή» του προϊόντος μέσω χρήσης του και επεξεργασίας των αποβλήτων του.

2. *Cradle-to-factory gate* : το όριο ξεκινά και εδώ με την είσοδο των φυσικών πόρων στο σύστημα και ολοκληρώνεται με το έτοιμο προϊόν στην εξαγωγή του από τη μονάδα
3. *Production*: η προσέγγιση αυτή καλύπτει μόνο το στάδιο της παραγωγής του εκάστοτε προϊόντος.

Στο ακόλουθο σχήμα απεικονίζονται οι τρεις προσεγγίσεις.



Τα σύνορα του συστήματος επιλέγονται κατά περίπτωση και αναλόγως με το σκοπό για τον οποίο διεξάγεται η ανάλυση. Για παράδειγμα στην περίπτωση που επιδιώκεται η σύγκριση μεταξύ συστημάτων που χρησιμοποιούν την ίδια τροφοδοσία η πιο κατάλληλη προσέγγιση είναι αυτή της παραγωγής. Στις περιπτώσεις όπου επιδιώκεται η πλήρης αποτύπωση του κύκλου ζωής ενός προϊόντος και η αξιολόγηση των επιπτώσεων του, η καταλληλότερη προσέγγιση είναι η «cradle-to-grave».

5.2.3 Κατανάλωση ενέργειας

Στα πλαίσια της μελέτης που πραγματοποιήθηκε τα ενεργειακά ρεύματα κατηγοριοποιούνται σε τρεις ομάδες : καύσιμο, ηλεκτρική ενέργεια και ατμός. Στη περίπτωση που επιθυμείται μία ενοποιημένη ποσότητα που αντιπροσωπεύει τη συνολική κατανάλωση ενέργειας, η ηλεκτρική ενέργεια και ο ατμός μετατρέπονται σε πρωταρχική μορφή ενέργειας (Primary Energy). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω υπολογισμού της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την καύση καυσίμου με στόχο την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού, θεωρώντας μία μέση αποτελεσματικότητα της παραγωγής. Οι μετατροπές έγιναν με βάση τους ακόλουθους τύπους :

$$PE_{electricity} = \frac{E}{0{,}396}$$

$$PE_{steam} = \frac{S}{0{,}796}$$

όπου $PE_{electricity}$ (GJ) είναι η πρωτογενής ενέργεια που αντιστοιχεί στο E (GJ), που είναι η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται ή παράγεται και PE_{steam} (GJ) είναι η πρωτογενής ενέργεια που αντιστοιχεί σε ένα μέγεθος S (tonne), που η μάζα ατμού μέσης πίεσης που παράγεται ή καταναλώνεται. Παρόλο που υπάρχουν διαφορετικοί παράγοντες μετατροπής αναλόγως με την ποιότητα του ατμού, ο συγκεκριμένος παράγοντας για ατμό μέσης πίεσης χρησιμοποιείται ευρύτατα. Σε ότι αφορά το καύσιμο που καταναλώνεται το ενεργειακό περιεχόμενο εκφράζεται σε όρους Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης (LHV) [42].

5.2.4 Ανάλυση Κόστους

Ο υπολογισμός του κόστους κάθε διεργασίας πραγματοποιήθηκε με βάση το άθροισμα τριών διαφορετικών κοστολογικών όρων : 1)*κόστος κεφαλαίου* 2) *σταθερό λειτουργικό κόστος* και 3) *μεταβλητό λειτουργικό κόστος*. Η μέθοδος υπολογισμού του κάθε παράγοντα παρουσιάζεται ακολούθως.

Κόστος κεφαλαίου

Ο υπολογισμός του κόστους κεφαλαίου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο **Taylor**. Η μέθοδος «Process Step Scoring» μπορεί να εφαρμοστεί με γνώση των ελάχιστων δυνατών πληροφοριών κάθε διεργασίας, ενσωματώνοντας παράλληλα το «δείκτη δαπανηρότητας», τη δυναμικότητα και το κόστος κεφαλαίου. Η συγκεκριμένη μέθοδος υπολογισμού του κόστους σχετίζεται με διεργασίες που δε χρησιμοποιούν τροφοδοσίες σε στερεή μορφή.

Σταθερό Λειτουργικό Κόστος

Ο υπολογισμός του συγκεκριμένου μεγέθους βασίστηκε στην προσέγγιση NREL, ενώ οι τύποι για τον υπολογισμό του παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα

Σταθερό Λειτουργικό Κόστος
FOC = LC+OVC + MC + ITC
OVC = 0,6*LC
MC = 0,02*TEC
ITC = 0,015*TEC

Πίνακας 6: Πίνακας Ανάλυσης Σταθερού Κόστους

όπου **FOC**: Fixed Operating Cost
LC: Labor Cost
OVC: Overhead Cost
MC: Maintenance Cost
ITC: Insurance and Tax Cost
TEC: Total Equipment Cost

Μεταβλητό Λειτουργικό Κόστος

Το μεταβλητό λειτουργικό κόστος χωρίζεται σε τρία βασικά στοιχεία : κόστος πρώτων υλών, κόστος υπηρεσιών και κόστος ενέργειας. Το κόστος των πρώτων περιλαμβάνει το κόστος όλων των ρευμάτων μάζας που εισέρχονται στο σύστημα, δηλαδή την τροφοδοσία τους καταλύτες και τα χημικά καθώς και το νερό. Το κόστος των υπηρεσιών περιλαμβάνει το νερό ψύξης και την διάθεση και επεξεργασία των αποβλήτων. Τέλος κατά το κόστος

ενέργειας υπολογίζονται ο ατμός (υψηλής, μέσης και χαμηλής πίεσης), η ηλεκτρική ενέργεια και το καύσιμο.

Αυτές είναι οι βασικές αρχές με βάση τις οποίες υπολογίστηκε το κόστος. Πιο αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο που υπολογίζονται το κόστος σε επίπεδο κάθε μεμονωμένης διεργασίας και σε επίπεδο κάθε πιθανής διαδρομής (που προκύπτει από το συνδυασμό των διεργασιών) περιλαμβάνονται στην εργασία «A systems platform for evaluation biomass-based production of chemicals» [42].

5.2.5. Μεθοδολογία Υπολογισμού περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στα πλαίσια της ΑΚΖ υπάρχουν διάφοροι δείκτες σχετικοί με την επίδραση ενός προϊόντος στο περιβάλλον. Ωστόσο, στην παρούσα διπλωματική εργασία ως βασικός δείκτης έχει επιλεγεί η τιμή των ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπονται στα πλαίσια μια διεργασίας (CO_2-eq). Έχουν συμπεριληφθεί 19 συνολικά διεργασίες μετατροπής της βιομάζας (υπολείμματα καλαμποκιού και ξυλείας, στερεά αστικά απόβλητα και κραμβέλαιο) σε ενδιάμεσα χημικά προϊόντα ή τελικά προϊόντα και παραπροϊόντα. Λαμβάνοντας υπόψη ωστόσο και όλους τους πιθανούς συνδυασμούς[16] παραγωγής ενός προϊόντος ο αριθμός των μεμονωμένων διεργασιών ανέρχεται στις 38 διεργασίες. Οι πληροφορίες σχετικά με την εκάστοτε διεργασία, δηλαδή τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, προέρχονται από αναλυτικά διαγράμματα ροής και απεικονίσεις των διεργασιών. Όσον αφορά στις πηγές των δεδομένων αυτές είναι βιβλιογραφικές, εκθέσεις εταιρειών και προσομοιώσεις των διεργασιών [49].

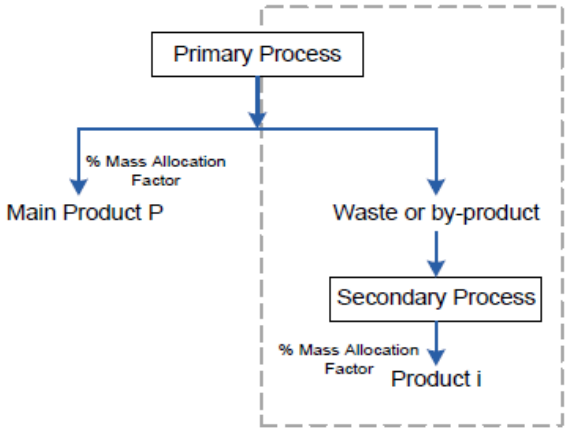
Το πρώτο βήμα της ανάλυσης των δεδομένων πραγματοποιήθηκε σε επίπεδο μεμονωμένης διεργασίας το οποίο περιελάμβανε τα εισερχόμενα στη διεργασία ρεύματα (πρώτη ύλη και βοηθητικά χημικά), τα εξερχόμενα από τη διεργασία ρεύματα (κύρια προϊόντα, παραπροϊόντα και ρεύματα αποβλήτων) καθώς και τις απαιτούμενες βοηθητικές παροχές (ηλεκτρική ενέργεια, καύσιμο και νερό ψύξης). Όλες οι περιβαλλοντικές παράμετροι, όπως η άντληση φυσικών πόρων, οι διεργασίες παραγωγής, τα μοντέλα επεξεργασίας των αποβλήτων και οι άμεσες εκπομπές αερίων στον αέρα, το έδαφος και το νερό αναλύθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της ανάλυσης gate-to-gate. Τα στοιχεία για τη μοντελοποίηση των διεργασιών που προηγούνται των διεργασιών παραγωγής των προϊόντων, δηλαδή καλλιέργεια και επεξεργασία της βιομάζας ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, από τη βάση δεδομένων EcoInvent V2.2. Στην παρούσα ανάλυση η προσέγγιση της ΑΚΖ είναι τύπου cradle-to-gate και περιλαμβάνει το σύνολο των 58 διεργασιών [49].

Η μοντελοποίηση του κύκλου ζωής και της αξιολόγησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού SimaPro 7.3.3

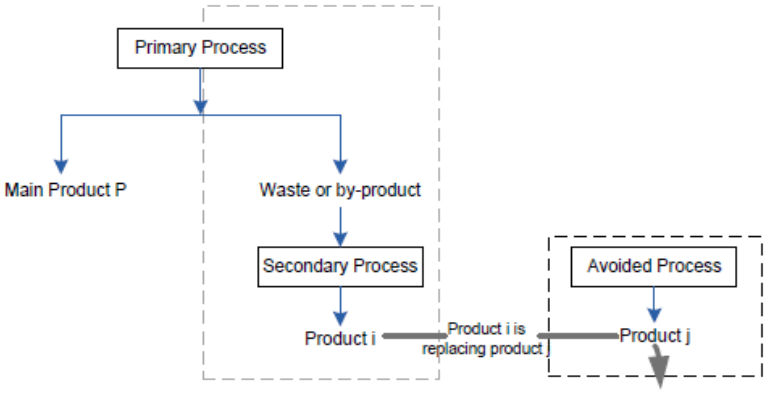
[16] Οι συνδυασμοί αναφέρονται μόνο στις διεργασίες που συμπεριλαμβάνονται στην υπερδομή του βιοδιυλιστηρίου.

Αρχές Καταμερισμού και Μέθοδοι Αξιολόγησης των Επιπτώσεων του Κύκλου Ζωής

Τα συστήματα των βιοδιυλιστηρίων σχεδιάζονται με στόχο την παραγωγή πολλαπλών προϊόντων έτσι ώστε να μεγιστοποιούν την απόδοση τους. Η διαδικασία καταμερισμού (allocation) εφαρμόζει τη διαμέριση των εισερχόμενων πόρων και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ολόκληρου του συστήματος ως προς κάθε ένα από τα πολλαπλά εμπορεύσιμα προϊόντα. Για το λόγο αυτό, το θέμα του καταμερισμού κατά της διεξαγωγή μιας ΑΚΖ παίζει πού σημαντικό ρόλο και συχνά οδηγεί σε διαφορετικά σενάρια αξιολόγησης των επιπτώσεων κάθε προϊόντος. Στην παρούσα ανάλυση εξετάστηκαν δύο διαφορετικά σενάρια καταμερισμού για κάθε μία από τις πιθανές διαμορφώσεις του υπό εξέταση διυλιστηρίου : (i) καταμερισμός με βάση τις φυσικές παραμέτρους (mass allocation) και (ii) υποκατάσταση χρησιμοποιώντας την επέκταση του συστήματος. Η διαδικασία κατανομής με βάση τη μάζα διαχωρίζει τις επιπτώσεις μεταξύ των παραπροϊόντων χρησιμοποιώντας την κατανομή συντελεστών μάζας που υπολογίζονται ως η αναλογία μάζας του συν-προϊόντος επί του συνολικού ποσού των κύριων προϊόντων. Η διαδικασία επέκτασης του συστήματος βασίστηκε σε βιβλιογραφική προσέγγιση [50], θεωρώντας ότι η συμπαραγωγή του κάθε συστήματος θα πρέπει να αντικατοπτρίζει επίσης και τις συνέπειες μιας συγκεκριμένης αλλαγής στη ζήτηση ενός προϊόντος [49]. Οι δύο διαφορετικές προσεγγίσεις παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν.



Εικόνα 16 : Κατανομή Μάζας [49]



Εικόνα 17 : Επέκταση του συστήματος [49]

5.3 Μεθοδολογία σύγκρισης αποτελεσμάτων

Στο επόμενο κεφάλαιο αναλύονται δύο συγκεκριμένα σενάρια σχετικά με την παραγωγή αιθυλενίου (1°) και την παραγωγή αερίου σύνθεσης (2°). Σε κάθε ένα από τα δύο σενάρια αναλύεται μία συμβατική διαδρομή παραγωγής του προϊόντος ως προς την εκπομπή CO_2-eq και ως προς το λειτουργικό κόστος και το κόστος κεφαλαίου. Η ανάλυση λαμβάνει χώρα τόσο σε επίπεδο ολόκληρης της διαδρομής όσο και σε επίπεδο κάθε διεργασίας ξεχωριστά.

Τα αποτελέσματα αυτά προκειμένου να είναι συγκρίσιμα και να μπορεί να εξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα ως προς το αν συμφέρει ή όχι η αντικατάσταση μίας συμβατικής διεργασίας από μία βιοδιεργασία είναι απαραίτητο να οριστούν κάποια μέτρα σύγκρισης. Στις περισσότερες περιπτώσεις ένα μέτρο σύγκρισης αποτελεί ένα κλάσμα το οποίο συσχετίζει δύο μεγέθη, χωρίς να είναι απαραίτητο πως αυτά τα δύο μεγέθη έχουν τις ίδιες μονάδες. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι δύο δείκτες σύγκρισης είναι το περιβαλλοντικό όφελος (από τη μείωση εκπομπών CO_2-eq) προς την απαιτούμενη επένδυση για την αντικατάσταση και ο $2^{ος}$ δείκτης είναι το οικονομικό όφελος (εάν υπάρχει) από την αντικατάσταση της συμβατικής τροφοδοσίας από τη βιομάζα.

1. <u>Περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση</u>

Ο αριθμητής στο συγκεκριμένο λόγο έχει υπολογιστεί από την αφαίρεση των εκπομπών CO_2-eq των διαδρομών που περιλαμβάνουν τις βιοδιεργασίες από τον αντίστοιχο αριθμό εκπομπών των συμβατικών διαδρομών. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει το καθαρό όφελος σε επίπεδο περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

$$\frac{reductions\ CO_2}{\varepsilon\pi\acute{\varepsilon}\nu\delta\upsilon\sigma\eta}$$

Η τιμή της επένδυσης για την εκάστοτε βιο-διαδρομή έχει προκύψει από τον τύπο:

$$\varepsilon\pi\acute{\varepsilon}\nu\delta\upsilon\sigma\eta = Capital\ Cost - (Savings * PB)$$

Το κόστος κεφαλαίου έχει υπολογιστεί όπως παρουσιάστηκε παραπάνω με τη βοήθεια της μεθόδου Taylor. Η τιμή των savings έχει υπολογιστεί ως η διαφορά στο κόστος λειτουργίας μεταξύ των δύο συγκρινόμενων διαδρομών. Τέλος ο χρόνος αποπληρωμής έχει οριστεί στα 10 χρόνια.

2. <u>Οικονομικό όφελος</u>

Ο δείκτης αυτός αναφέρεται στο οικονομικό όφελος που προκύπτει από την αντικατάσταση της συμβατικής τροφοδοσίας από την βιομάζα για την παραγωγή του ίδιου προϊόντος. Ο δείκτης αυτός στηρίζεται στο γεγονός πως η αγορά της τροφοδοσίας (feedstock cost) έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο λειτουργικό κόστος, περίπου το 70%. Οι τιμές για τον άνθρακα και το φυσικό αέριο είναι με αυτές που αναφέρθηκαν στην ανάλυση κόστους.

Κεφάλαιο 6ο : Case Studies

Μελετώντας την υπερδομή παρατηρήθηκε πως τα κοινά ενδιάμεσα προϊόντα μεταξύ των συμβατικών διεργασιών με τις βιοδιεργασίες είναι το μεθάνιο, το αέριο σύνθεσης και το προπυλένιο. Το αντίστοιχο κοινό τελικό προϊόν είναι το αιθυλένιο. Αυτό που επιχειρήθηκε είναι μία σύγκριση των διαφόρων τρόπων παραγωγής των προϊόντων, σε επίπεδο εκπομπών CO_2-eq και κόστους με τους ακόλουθους στόχους :

i. *Διερεύνηση περιβαλλοντικού οφέλους στη περίπτωση που αντί για τη συμβατική διεργασία πραγματοποιείται η βιο-διεργασία.*
ii. *Ποσοστό συνεισφοράς των βιοχημικών διεργασιών στη συνολική διαδρομή*
iii. *Συσχετισμός της απαιτούμενης επένδυσης σε κάθε περίπτωση με το αντίστοιχο όφελος.*

6.1 Παραγωγή αιθυλενίου

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για μία δυναμικότητα μονάδας της τάξης των 10 ktn/yr και όλα τα μεγέθη είναι υπολογισμένα για αυτή τη δυναμικότητα. Οι διεργασίες που έχουν επιλεγεί για σύγκριση παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

	Bioprocesses
1.	Corn Stover → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene
2.	Wood Chips → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene
3.	Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene
4.	Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Alcohol Synthesis → Ethanol → Dehydration → Ethylene
5.	Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Methanol Synthesis → Methanol → MTO → Ethylene
6.	Wood chips → Indirect Gasification → Syngas → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene
7.	Wood chips → Indirect Gasification → Syngas → Alcohol Synthesis → Ethanol → Dehydration → Ethylene
8.	Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Methanol Synthesis → Methanol → MTO → Ethylene
	Conventional Process
1.	Coal → Liquefaction → Naphtha → Steam Cracking → Ethylene

Πίνακας 7: Παρουσίαση Διεργασιών 1ου σεναρίου

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι τιμές των εκπομπών CO_2-eq και κόστους τόσο για κάθε διεργασία μεμονωμένα όσο και για ολόκληρη τη διαδρομή παραγωγής του αιθυλενίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον ακόλουθο πίνακα.

6.1.1 Αποτελέσματα

Process Route	Corn Stover Fermentation Ethanol	Ethanol Dehydration Ethylene	-	Sum CO_2-eq (Kt)	Sum Cost (M$/ktn)
Kt CO_2-eq	3,98	4,65	-	8,64	17,9
Capital Cost (M$)	35,44	4,33	-		
Operating Cost (M$)	14,61	124,77	-		
Process Route	**Wood Chips Fermentation Ethanol**	**Ethanol Dehydration Ethylene**	-	9,00	27,55
Kt CO_2-eq	4,35	4,65	-		
Capital Cost (M$)	119,57	4,33	-		
Operating Cost (M$)	19,57	124,77	-		
Process Route	**Wood Chips Dir, Gas/tion Syngas**	**Syngas Fermentation Ethanol**	**Ethanol Dehydration Ethylene**	27,74	18,22
Kt CO_2-eq	0,28	22,60	4,65		
Capital Cost (M$)	4,79	14,84	4,33		
Operating Cost (M$)	7,40	26,11	124,77		
Process Route	**Wood Chips Dir, Gas/tion Syngas**	**Syngas Alc. Synth Ethanol**	**Ethanol Dehydration Ethylene**	14,13	18,72
Kt CO_2-eq	0,28	8,96	4,65		
Capital Cost (M$)	4,82	19,01	4,33		
Operating Cost (M$)	7,44	26,79	124,77		
Process Route	**Wood Chips Dir, Gas/tion Syngas**	**Syngas MethSynth_ Methanol**	**Methanol MTO Ethylene**	44,66	8,34
Kt CO_2-eq	0,14	0,04	43,73		
Capital Cost (M$)	3,09	9,95	21,61		
Operating Cost (M$)	5,35	14,60	28,80		
Process Route	**Wood Chips Ind, Gas/tion Syngas**	**Syngas Fermentation Ethanol**	**Ethanol Dehydration Ethylene**	27,62	22,78
Kt CO_2-eq	0,22	22,60	4,65		
Capital Cost (M$)	8,59	14,84	4,33		
Operating Cost	49,19	26,11	124,77		

(M$)					
Process Route	**Wood Chips Ind, Gas/tion Syngas**	**Syngas Alc. Synth Ethanol**	**Ethanol Dehydration Ethylene**	**14,00**	**23,32**
Kt CO_2-eq	0,22	8,96	4,65		
Capital Cost (M$)	8,65	19,01	4,33		
Operating Cost (M$)	49,67	26,79	124,77		
Process Route	**Wood Chips Ind, Gas/tion Syngas**	**Syngas MethSynth_ Methanol**	**Methanol MTO Ethylene**	**44,48**	**10,67**
Kt CO_2-eq	0,11	0,04	43,73		
Capital Cost (M$)	5,54	9,95	21,61		
Operating Cost (M$)	26,21	14,60	28,80		
Process Route	**Coal Liquefaction Naphtha**	**Naphtha SC Ethylene**	-	**119,17**	**5,49**
Kt CO_2-eq	113,67	5,50	-		
Capital Cost (M$)	3,17	0,75	-		
Operating Cost (M$)	1,20	0,37	-		

Πίνακας 8: Παρουσίαση Αποτελεσμάτων 1ου σεναρίου

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η συμβατική διεργασία παραγωγής αιθυλενίου παρουσιάζει αισθητά πιο υψηλή τιμή εκπομπών ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα και παράλληλα πολύ πιο χαμηλό κόστος σε σχέση με όλες τις εναλλακτικές διεργασίες.
- Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις βιοδιεργασίες καταλήγουμε στο ότι η περισσότερο συμφέρουσα είναι η 1η, δηλαδή η ζύμωση των υπολειμμάτων καλαμποκιού με ενδιάμεσο προϊόν την αιθανόλη, η οποία αφυδατώνεται και σχηματίζει το επιθυμητό προϊόν. (Corn Stover → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene)
- Συγκρίνοντας τις δύο πρώτες διαδρομές παραγωγής αιθυλενίου (δηλαδή ζυμώσεις βιομάζας) παρατηρούμε πως ενώ έχουν παραπλήσιες εκπομπές CO_2-eq υπάρχει μεγάλη διαφορά στο κόστος. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη μεγάλο κόστος κεφαλαίου που απαιτείται για την εγκατάσταση εξοπλισμού επεξεργασίας των υπολειμμάτων ξυλείας, προκειμένου να έρθουν σε κατάλληλη μορφή για τη ζύμωση.
- Ανάμεσα στις βιοδοεργασίες τη μεγαλύτερη συνεισφορά στις εκπομπές CO_2-eq έχει η παραγωγή αιθυλενίου μέσω αεριοποίησης υπολειμμάτων ξυλείας και με ενδιάμεσο προϊόν το αέριο σύνθεσης. Αυτό οφείλεται στη διεργασία παραγωγής ολεφινών από τη μεθανόλη (MTO).
- Η επόμενη διεργασία η οποία οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος είναι η ζύμωση του αερίου σύνθεσης για το σχηματισμό αιθανόλης.

6.1.2. Συνεισφορά ανά διεργασία στις εκπομπές CO_2-eq

Σε αυτό στάδιο, δεδομένου ότι κατά μήκος μιας διαδρομής παραγωγής αιθυλενίου ως βιοδιεργασία θεωρείται μόνο η διεργασία που περιλαμβάνει την επεξεργασία βιομάζας ή τη χρήση οργανικού φορτίου, είναι προφανές πως η πλειοψηφία των διεργασιών που οδηγούν στο τελικό προϊόν μπορούν να θεωρηθούν και συμβατικές. Για παράδειγμα η διεργασία σύνθεσης του αιθυλενίου από μεθανόλη είναι η ίδια διεργασία είτε η μεθανόλη προέρχεται από βιομάζα είτε προέρχεται από συμβατική τροφοδοσία (πετρέλαιο, φυσικό αέριο ή άνθρακα). Με βάση αυτό το σκεπτικό κρίθηκε σκόπιμη η διερεύνηση της συνεισφοράς της εκάστοτε διεργασίας στις συνολικές εκπομπές της διαδρομής και ο χαρακτηρισμός τους ως βιολογικές ή συμβατικές. Τα αποτελέσματα είναι τα ακόλουθα.

- Corn Stover → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία	
Fermentation	**Dehydration**
46,1%	53,9%

Πίνακας 9: Ποσοστιαία Συνεισφορά 1ης Διαδρομής

- Wood Chips → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία	
Fermentation	**Dehydration**
48,3%	51,7%

Πίνακας 10: Ποσοστιαία Συνεισφορά 2ης διαδρομής

- Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία		
Direct Gasification	**Fermentation (Syngas)**	**Dehydration**
1,0%	82,1%	16,9%

Πίνακας 11: Ποσοστιαία Συνεισφορά 3ης διαδρομής

- Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Alcohol Synthesis → Ethanol → Dehydration → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία		
Direct Gasification	**Alcohol Synthesis**	**Dehydration**
2,0%	64,5%	33,5%

Πίνακας 12: Ποσοστιαία συνεισφορά 4ης διαδρομής

- Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Methanol Synthesis → Methanol → MTO → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία		
Direct Gasification	**Methanol Synthesis**	**MTO**
0,3%	0,1%	99,6%

Πίνακας 13:Ποσοστιαία συνεισφορά 5ης διαδρομής

- Wood chips → Indirect Gasification → Syngas → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία		
Indirect Gasification	**Fermentation (Syngas)**	**Dehydration**
0,8%	82,3%	16,9%

Πίνακας 14: Ποσοστιαία συνεισφορά 6ης διαδρομής

- Wood chips → Indirect Gasification → Syngas → Alcohol Synthesis → Ethanol → Dehydration → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία		
Indirect Gasification	**Alcohol Synthesis**	**Dehydration**
1,6%	64,8%	33,7%

Πίνακας 15: Ποσοστιαίαα συνεισφορά 7ης διαδρομής

- Wood chips → Direct Gasification → Syngas → Methanol Synthesis → Methanol → MTO → Ethylene

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία		
Indirect Gasification	**Methanol Synthesis**	**MTO**
0,2%	0,1%	99,7%

Πίνακας 16: Ποσοστιαία συνεισφορά 8ης διαδρομής

<u>Παρατηρήσεις</u>

Κατά γενικό κανόνα στα ποσοστά που αναγράφονται παραπάνω αποτυπώνεται πως οι συμβατικές διεργασίες έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στις εκπομπές ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, εξαίρεση αποτελούν οι βιολογικές διεργασίες syngas fermentation και alcohol synthesis οι οποίες παρουσιάζονται με αισθητά μεγαλύτερη συνεισφορά στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα της κάθε διαδρομής.

Αυτό αρχικά οφείλεται στο γεγονός πως οι συγκεκριμένες δύο διεργασίες έχουν σαν μονάδες υψηλό δείκτη CO_2-eq. Η ζύμωση του αερίου σύνθεσης έχει 1,25 kg CO_2-eq/ kg product και σύνθεση αλκοολών έχει δείκτη 0,49 kg CO2-eq/ kg product. Το γεγονός αυτό σε

συνδυασμό με το ότι οι συγκεκριμένες διεργασίες έχουν σχετικά χαμηλή απόδοση, γύρω στο 30%[17] και οι δύο συμβάλλουν στην αύξηση των εκπεμπόμενων αερίων στο περιβάλλον.

6.1.3. Συνεισφορά ανά διεργασία στο κόστος

Παρόμοια ανάλυση για την ποσοστιαία συνεισφορά της εκάστοτε διεργασίας έγινε σε επίπεδο κόστους κεφαλαίου και λειτουργικού κόστους. Οι αναλυτικοί πίνακες των υπολογισμών παραθέτονται στο Παράρτημα 2. Ως συμπέρασμα προκύπτει πως κατά μήκος μιας διαδρομής που περιλαμβάνει βιοδιεργασίες και συμβατικές διεργασίες μεγαλύτερη συνεισφορά στο λειτουργικό κόστος έχουν οι συμβατικές διεργασίες, ενώ αντίθετα σε ότι αφορά το κόστος κεφαλαίου μεγαλύτερη συνεισφορά έχουν οι βιοδιεργασίες. Οι τιμές των πρώτων υλών της βιομάζας κατά γενικό κανόνα είναι πολύ μικρότερες από τις τιμές της συμβατικής τροφοδοσίας. Συνεπώς ο παράγοντας που κάνει τις διαδρομές βιοδιεργασιών ασύμφορες σε όρους κόστους είναι το κόστος κεφαλαίου.

6.1.4. Μειώσεις εκπομπών

Το πιο χρήσιμο ίσως μέρος της ανάλυσης είναι η σύγκριση της κάθε διαδρομής παραγωγής αιθυλενίου που περιλαμβάνει και βιοδιεργασίες με τη συμβατική διαδρομή. Με αυτό τον τρόπο θα καταστεί προφανές το όφελος από την αντικατάσταση των συμβατικών διεργασιών από εναλλακτικές διεργασίες. Ο ακόλουθος πίνακας παρουσιάζει τις μειώσεις εκπομπών CO_2-eq συγκρίνοντας όλες τις «πράσινες» διαδρομές με τη συμβατική. Οι τιμές έχουν προκύψει αφαιρώντας τις τιμές CO_2-eq κάθε βιοχημικής διαδρομής από την αντίστοιχη τιμή της συμβατικής διαδρομής και αναφέρονται σε δυναμικότητα παραγωγής 10 kt αιθυλενίου το χρόνο.

Conventional	Biochemical	Reductions CO_2-eq (kt)
1	1	**110,53**
1	2	110,17
1	3	91,42
1	4	105,04
1	5	**74,51**
1	6	91,55
1	7	105,16
1	8	74,69

Πίνακας 17: Πίνακας Μείωσης εκπομπών

Τα νούμερα αρίθμησης των βιοχημικών διαδρομών αντιστοιχούν στα ίδια νούμερα αρίθμησης των διεργασιών όπως αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 7.

Παρατηρούμε πως το μεγαλύτερο όφελος προκύπτει από την αντικατάσταση της συμβατικής διεργασίας από την ζύμωση υπολειμμάτων γεωργικών προϊόντων και με ενδιάμεσα προϊόντα την αιθανόλη. Παραπλήσια τιμή οφέλους εμφανίζει ωστόσο, και η

[17] Η χαμηλή απόδοση οδηγεί στη χρησιμοποίηση περισσότερης πρώτης ύλης για συγκεκριμένη δυναμικότητα με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι εκπομπές.

ζύμωση υπολειμμάτων ξυλείας με ενδιάμεσο προϊόν την αιθανόλη. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η ζύμωση βιομάζας για την παραγωγή πετροχημικών ενδιάμεσων προϊόντων αποτελεί μία εύστοχη επιλογή που οδηγεί σε σημαντική μείωση εκπομπών.

Αντίστοιχα το λιγότερο όφελος προκύπτει από την αντικατάσταση της συμβατικής διεργασίας από την αεριοποίηση των υπολειμμάτων ξυλείας με ενδιάμεσα προϊόντα το αέριο σύνθεσης και τη μεθανόλη. Το όφελος αυτό είναι το μικρότερο συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές, ωστόσο δε μπορεί να αγνοηθεί σε περιπτώσεις όπου διερευνάται η αντικατάσταση μιας συμβατικής διεργασίας από μία βιοχημική με απώτερο στόχο τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

6.1.5. Σύγκριση δεικτών

I. Δείκτης $\frac{\text{όφελος}}{\text{επένδυση}}$

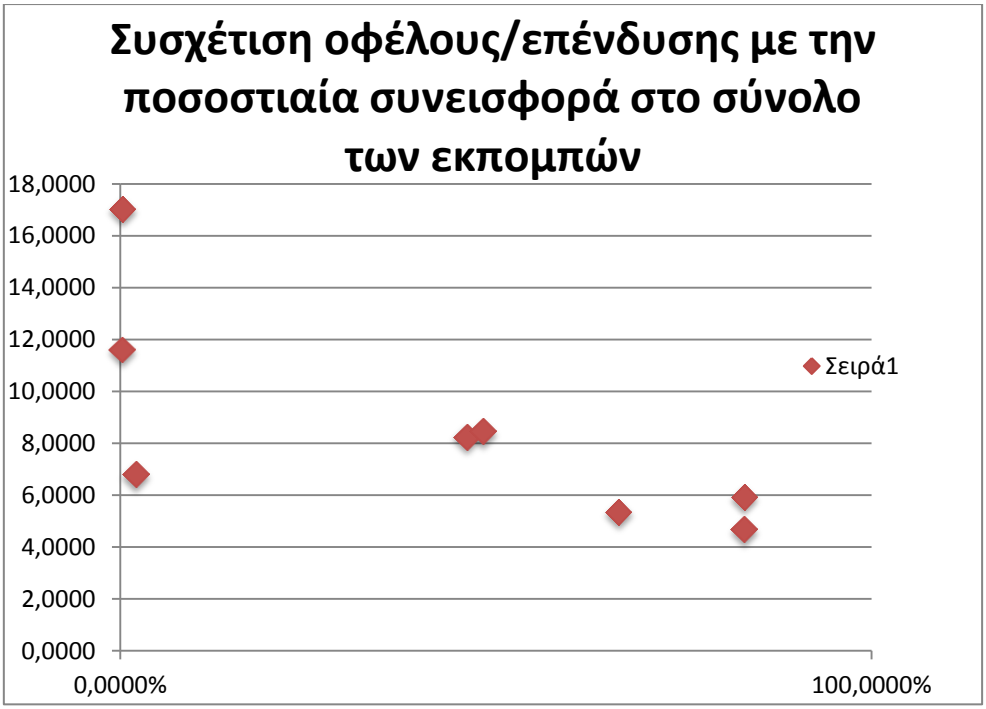
Τα αποτελέσματα για τις τιμές του συγκεκριμένου δείκτη στην περίπτωση σύγκρισης της συμβατικής διαδρομής με κάθε μία από τις βιολογικές διαδρομές παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Conventional	Biochemical	Οφελος/ Επενδυση
1	1	0,08
1	2	0,09
1	3	0,06
1	4	0,07
1	5	**0,17**
1	6	0,05
1	7	0,05
1	8	0,11

Πίνακας 18: Πίνακας δείκτη Οφέλους/Επένδυση

Παρατηρούμε πως η μεγαλύτερη τιμή του δείκτη λαμβάνει χώρα στη σύγκριση της διαδρομής παραγωγής αιθυλενίου μέσω άμεσης αεριοποίησης υπολειμμάτων ξυλείας και με ενδιάμεσο προϊόν την μεθανόλη, ενώ ακολουθείται από την αντίστοιχη διεργασία μέσω έμμεσης αεριοποίησης. Η τιμή του δείκτη έρχεται σε αντίθεση με το γεγονός ίσως δεν είναι συμφέρουσες λόγω του οι συγκεκριμένες δύο διεργασίες έχουν τις χαμηλότερες μειώσεις των εκπομπών CO_2-eq σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αυτό αποδεικνύει πως το περιβαλλοντικό όφελος θα πρέπει πάντα να συσχετίζεται με την αντίστοιχη επένδυση.

Επιπλέον ο δείκτης αυτός «πλοταρίστηκε» με την ποσοστιαία συμβολή των βιοδιεργασιών στο σύνολο των εκπομπών CO_2-eq της εκάστοτε διαδρομής. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 1: Συσχέτιση δείκτη με την ποσοστιαία συνεισφορά των διεργασιών στις εκπομπές

Στον άξονα των y ο δείκτης $\frac{\text{όφελος}}{\text{επένδυση}}$. Στον άξονα των x βρίσκεται η ποσοστιαία συνεισφορά μόνο των βιοχημικών διεργασιών στις εκάστοτε συνολικές εκπομπές της κάθε βιολογικής διεργασίας. Είναι προφανές πως δεν υπάρχει σαφής γραμμικότητα μεταξύ των αποτελεσμάτων κυρίως λόγω των τριών πρώτων σημείων. Αυτό που προκύπτει ως συμπέρασμα από το διάγραμμα είναι πως το όφελος από την εφαρμογή βιοδιεργασιών στις συγκεκριμένες περιπτώσεις αυξάνεται όσο χαμηλότερη είναι η συνεισφορά των βιοδιεργασιών στις συνολικές εκπομπές μιας διαδρομής.

Κατά το δείκτη αυτό ωστόσο, ο παρανομαστής είναι διαφορετικός σε κάθε περίπτωση. Προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα σε ένα πιο αντικειμενικό επίπεδο ορίζεται μία περίπτωση αναφοράς ως προς την οποίας ανάγονται όλες οι υπόλοιπες τιμές. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η τιμή αυτή ορίζεται να είναι η μεγαλύτερη τιμή του δείκτη, 0,17. Τα αποτελέσματα από τη αναγωγή του δείκτη ως προς την τιμή αναφοράς είναι τα εξής :

Conventional	Biochemical	Ανηγμένο Όφελος/ Επένδυση
1	1	0,48
1	2	0,49
1	3	0,35
1	4	0,4
1	5	**1**
1	6	0,28
1	7	0,32
1	8	0,68

Πίνακας 19: Αναγωγή Δείκτη Όφελος/Επένδυση

Από τις τιμές του ανηγμένου δείκτη φαίνεται πως ως προς την περίπτωση αναφοράς (που είναι η άμεση αεριοποίησης υπολειμμάτων ξυλείας με ενδιάμεσα προϊόντα το αέριο σύνθεσης και τη μεθανόλη) η αμέσως επόμενη βέλτιστη επιλογή είναι η ίδια διεργασία αλλά με έμμεση αεριοποίηση της τροφοδοσίας. Στη συνέχεια οι αμέσως καλύτερες επιλογές είναι η ζύμωση βιομάζας (υπολείμματα ξυλείας και καλαμποκιού), ακολουθούμενη από τις διαδρομές άμεσης αεριοποίησης υπολειμμάτων ξυλείας με ενδιάμεσα προϊόντα το αέριο σύνθεσης και την αιθανόλη.

II. Οικονομικό όφελος

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κόστη των τροφοδοσιών σε κάθε περίπτωση. Στην 3η στήλη έχει υπολογιστεί το όφελος από την αντικατάσταση μόνο της τροφοδοσίας (σε οικονομικούς όρους)

Το κόστος της συμβατικής τροφοδοσίας (άνθρακα) για την παρούσα δυναμικότητα είναι M$ 4,37.

Process Route	Κόστος τροφοδοσίας	Όφελος
1	M$ 2,65	M$ 1,71
2	M$ 9,54	M$ -5,18
3	M$ 2,96	M$ 1,41
4	M$ 2,99	M$ 1,37
5	M$ 1,46	M$ 2,91
6	M$ 3,78	M$ 0,59
7	M$ 3,82	M$ 0,55
8	M$ 1,86	M$ 2,51

Πίνακας 20: Παρουσίαση οικονομικού Οφέλους

Παρατηρούμε πως σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει οικονομικό όφελος από την αντικατάσταση εκτός από την περίπτωση της ζύμωσης των υπολειμμάτων ξυλείας. Αυτό οφείλεται ενδεχομένως στην χαμηλή απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλη ποσότητα τροφοδοσίας.

Η ίδια διαδικασία αναγωγής ως προς μία περίπτωση αναφοράς επαναλήφθηκε και γι' αυτόν το δείκτη. Και εδώ το μέγιστο όφελος επιλέχθηκε ως περίπτωση αναφοράς, το οποίο και σε αυτό το δείκτη υπάρχει για τη περίπτωση 5. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

Process Route	Ανηγμένο όφελος
1	0,59
2	-1,78
3	0,48
4	0,47
5	1
6	0,20
7	0,19
8	0,86

Πίνακας 21: Πίνακας Ανηγμένου οικονομικού Οφέλους

Με βάση το μέγιστο οικονομικό όφελος, η αμέσως επόμενη βέλτιστη επιλογή είναι η ζύμωση υπολειμμάτων καλαμποκιού.

6.2 Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης

Το αέριο σύνθεσης αποτελεί βασικό μέρος της πετροχημικής βιομηχανίας. Η περεταίρω επεξεργασία του, όπως παρουσιάστηκε και παραπάνω μπορεί να οδηγήσει στο αιθυλένιο και σε μία μεγάλη γκάμα χημικών ενδιαμέσων (π.χ. μεθανόλη και αιθανόλη) και τελικών προϊόντων (π.χ. αμμωνία).
Οι διεργασίες που επιλέχθηκαν για τη συγκεκριμένη περίπτωση παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

	Bioprocesses
1.	Wood chips → Direct Gasification → Syngas
2.	Wood chips → Indirect Gasification → Syngas
3.	MSW → AD → Biogas → Steam Reforming → Syngas
4.	Plant Oil → Transesterification → Glycerol → Gl to Bg → Biogas → Steam Reforming → Syngas
	Conventional Process
1.	Natural Gas →Steam Reforming → Syngas
2.	Coal → Gasification → Syngas

Πίνακας 22: Παρουσίαση Διεργασιών 2ου σεναρίου

Όπως και στη περίπτωση του αιθυλενίου πραγματοποιήθηκε ανάλυση κόστους και εκπομπών CO_2-eq τόσο για κάθε διεργασία μεμονωμένα όσο και συνολικά για κάθε διαδρομή. Ο υπολογισμός των τιμών αυτών έχει πραγματοποιηθεί με βάση τον τρόπο που έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο 5.

6.2.1 Αποτελέσματα

Σε ότι αφορά τις διαδρομές παραγωγής αερίου σύνθεσης που περιέχουν και βιοδιεργασίες τα στοιχεία έχουν ως εξής :

1.

Process Route	Wood Chip Direct Gasification Syngas	Sum CO_2-eq (kt)	Sum Cost (M$/kt)
Kt CO_2-eq	0,33	**0,33**	**0,33**
Capital Cost (M$)	5,24		
Operating Cost (M$)	8,01		

Πίνακας 23: Παρουσίαση Αποτελεσμάτων 1ης διαδρομής

2.

Process Route	Wood Chip Indirect Gasification Syngas	Sum CO_2-eq (kt)	Sum Cost (M$/kt)
Kt CO_2-eq	0,25	**0,25**	**1,64**
Capital Cost (M$)	9,41		
Operating Cost (M$)	56,30		

Πίνακας 24: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2ης διαδρομής

3.

Process Route	MSW AD Biogas	Biogas Steam Reforming Syngas	Sum CO_2-eq (kt)	Sum Cost (M$/kt)
Kt CO_2-eq	45,20	19,36	**64,56**	**3,53**
Capital Cost (M$)	77,61	12,69		
Operating Cost (M$)	39,57	11,43		

Πίνακας 25: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 3ης διαδρομής

4.

Process Route	Plant Oil Trans/tion Glycerol	Glycerol Gl to Bg Biogas	Biogas Steam Reforming Syngas	Sum CO_2-eq (kt)	Sum Cost (M$/kt)
Kt CO_2-eq	194,07	5,75	19,37	**37,72**	**16,91**
Capital Cost (M$)	31,05	19,93	12,69		
Operating Cost (M$)	574,11	27,27	11,43		

Πίνακας 26: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 4ης διαδρομής

Αντίστοιχα σε ότι αφορά τις συμβατικές διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης τα στοιχεία έχουν ως εξής:

1.

Process Route	Natural Gas Steam Reforming Syngas	Sum CO_2-eq (kt)	Sum Cost (M$/kt)
Kt CO_2-eq	33,48	**34,55**	**0,39**
Capital Cost (M$)	7,29		
Operating Cost (M$)	8,32		

Πίνακας 27:Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1ης συμβατικής διαδρομής

2.

Process Route	Coal Gasification Syngas	Sum CO_2-eq (kt)	Sum Cost (M$/kt)
Kt CO_2-eq	142,80	**142,80**	**0,47**
Capital Cost (M$)	14,52		
Operating Cost (M$)	4,46		

Πίνακας 28:Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2ης συμβατικής διαδρομής

Παρατηρήσεις

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παραπάνω ανάλυση είναι τα εξής :

- Και σε αυτή τη περίπτωση τη μεγαλύτερη τιμή σε εκπομπές ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα φαίνεται να έχει η επεξεργασία του άνθρακα. (142 Kt CO2-eq για 40 kt syngas/yr).
- Η διεργασίας παραγωγής αερίου σύνθεσης από φυσικό αέριο παρουσιάζει αισθητά μειωμένες εκπομπές, γεγονός που συμφωνεί και με σχετικές πληροφορίες στη βιβλιογραφία που αναφέρουν πως σε σύγκριση με όλες τις συμβατικές τροφοδοσίες το φυσικό αέριο παρουσιάζει τις μικρότερες εκπομπές. [3] Μάλιστα η συγκεκριμένη διαδρομή παραγωγής αερίου σύνθεσης εμφανίζεται ως περισσότερο «πράσινη» και από τις βίο-διαδρομές 3 και 4.
- Επιπλέον είναι προφανής η ελάχιστη εκπομπή ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα που προκύπτει τόσο από την άμεση όσο και από την έμμεση αεριοποίηση υπολειμμάτων ξυλείας. Ωστόσο, οι δύο αυτές διεργασίες παρά τον παραπλήσιο παράγοντα εκπομπών kg CO_2-eq/ kg προϊόντος εμφανίζονται να έχουν μεγάλη διαφορά στο κόστος και ειδικότερα στο λειτουργικό κόστος.
- Ανάμεσα στις υπόλοιπες δύο βιολογικές διαδρομές η περισσότερο συμφέρουσα από άποψη συνολικών εκπομπών η μετεστεροποίηση του κραμβελαίου με ενδιάμεσο προϊόν τη γλυκερίνη.
- Το αντίθετο ωστόσο, ισχύει σε επίπεδο κόστους, αφού η παραγωγή αερίου σύνθεσης από φοινικέλαιο είναι σχεδόν πέντε φορές πιο ακριβή σχέση με τη παραγωγή του από αστικά στερεά απόβλητα. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός στο ότι στη περίπτωση 3 η παραγωγή του προϊόντος λαμβάνει χώρα σε δύο βήματα ενώ στη 4 σε τρία και αφετέρου στην πολύ χαμηλή απόδοση της γλυκερίνης από τη μετεστεροποίηση. Η γλυκερίνη αποτελεί παραπροϊόν αυτής αντίδρασης, ενώ το βασικό προϊόν είναι το βιοντίζελ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται τεράστιος όγκος πρώτης ύλης για την παραγωγή της απαιτούμενη ποσότητας γλυκερίνης.

6.2.2. Συνεισφορά ανά διεργασία στις εκπομπές CO_2-eq

Όπως πραγματοποιήθηκε και στην περίπτωση του αιθυλενίου, διερευνήθηκε και εδώ πόση είναι η συνεισφορά των αμιγώς βιολογικών διεργασιών στο σύνολο των εκπομπών της κάθε διεργασίας. Παραθέτονται μόνο οι διαδρομές 3 και 4 καθώς η αεριοποίηση των υπολειμμάτων ξυλείας είναι αμιγώς βιολογική διεργασία.

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία	
Anaerobic Digestion	**Steam Reforming**
70,0%	30,0%

Πίνακας 29: Ποσοστιαία συνεισφορά στο σύνολο των εκπομπών

Ποσοστιαία συνεισφορά στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq ανά διεργασία		
Transesterification	**Glycerol to Biogas**	**Steam reforming**
88,5%	2,6%	8,8%

Πίνακας 30: Ποσοστιαία συνεισφορά στο σύνολο των εκπομπών

Από τα παραπάνω αποτελέσματα αποτυπώνεται πως οι συγκεκριμένες δύο διαδρομές εμπεριέχουν βιοδιεργασίες οι οποίες έχουν πολύ υψηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και μεγάλη συνεισφορά στο σύνολο των εκπομπών. Συνεπώς είναι αμφιλεγόμενο το όφελος που προκύπτει από την εφαρμογή τους στην παραγωγή αερίου σύνθεσης.

6.2.3. Συνεισφορά ανά διεργασία στο κόστος

Αντίστοιχα με τις εκπομπές ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα προκύπτει πως στις διαδρομές 3 και 4 (όπου τα βήματα είναι πάνω από ένα και συνεπώς υπάρχει διαφορετική συνεισφορά κάθε ενός) η ποσοστιαία συνεισφορά των βιοδιεργασιών τόσο στο κόστος κεφαλαίου όσο και στο λειτουργικό κόστος είναι μεγαλύτερη από τη αντίστοιχη συνεισφορά των συμβατικών διεργασιών. Το γεγονός αυτό ενισχύει την αντίληψη πως η εφαρμογή των συγκεκριμένων διεργασιών για την παραγωγή αερίου σύνθεσης δεν είναι εξαιρετικά συμφέρουσα. Ωστόσο, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη πως στο συγκεκριμένο σενάριο ο αριθμός των συμβατικών διεργασιών είναι πολύ μικρότερος από αυτόν των βιοδιεργασιών.

6.2.4 Μειώσεις εκπομπών

Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζονται οι μειώσεις των εκπεμπόμενων CO_2-eq συγκρίνοντας κάθε μία από τις συμβατικές διεργασίες με όλες τις διαδρομές που περιλαμβάνουν και βιοχημικές διεργασίες. Η σύγκριση στη περίπτωση του αερίου σύνθεσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς είναι δυνατό να συγκριθεί το βιοαέριο που προέρχεται από οργανικά απόβλητα με το συμβατικό φυσικό αέριο. Όλα τα στοιχεία αναφέρονται σε δυναμικότητα παραγωγής 40 kt syngas/yr.

Conventional	Biochemical	Reductions CO_2-eq (kt)
1	1	34,23
1	2	**34,30**
1	3	-30,01
1	4	-3,17

Πίνακας 31: Μειώσεις εκπομπών σε σχέση με τη 1η συμβατική διεργασία

Conventional	Biochemical	Reductions CO_2-eq (kt)
2	1	142,47
2	2	**142,55**
2	3	78,24
2	4	105,08

Πίνακας 32: Μειώσεις εκπομπών σε σχέση με τη 2η συμβατική διεργασία

Το μεγαλύτερο όφελος προκύπτει από την αντικατάσταση παραγωγής του αερίου σύνθεσης από άνθρακα με οποιαδήποτε διαδρομή που περιέχει βιοχημικές διεργασίες. Η επεξεργασία του άνθρακα είναι αρκετά ρυπογόνος διεργασία. Ακόμη και οι διαδρομές 3 και 4 που έχουν πολύ υψηλό αποτύπωμα άνθρακα (δεδομένου του ότι είναι βιοδιεργασίες) αποτελούν μία εύστοχη επιλογή.

Σε ότι αφορά το φυσικό αέριο, τόσο η άμεση όσο και η έμμεση αεριοποίηση υπολειμμάτων ξυλείας αποτελούν μία εύστοχη επιλογή που προκαλεί σημαντική μείωση των εκπομπών. Αντιθέτως δεν ισχύει το ίδιο για την παραγωγή αερίου σύνθεσης από αστικά στερεά απόβλητα ή από κραμβέλαιο. Η παραγωγή βιοαερίου από στερεά αστικά απόβλητα και η μετέπειτα αναμόρφωση του αυξάνει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα κατά 30 ktn CO_2-eq. Η χρησιμοποίηση του κραμβελαίου για την παραγωγή βιοαερίου (με ενδιάμεσο προϊόν τη γλυκερίνη) δεν εμφανίζει επίσης όφελος στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα αλλά αύξηση των εκπομπών κατά 3 ktn CO_2-eq.

6.2.5. Σύγκριση δεικτών

I. Δείκτης $\frac{\text{όφελος}}{\text{επένδυση}}$

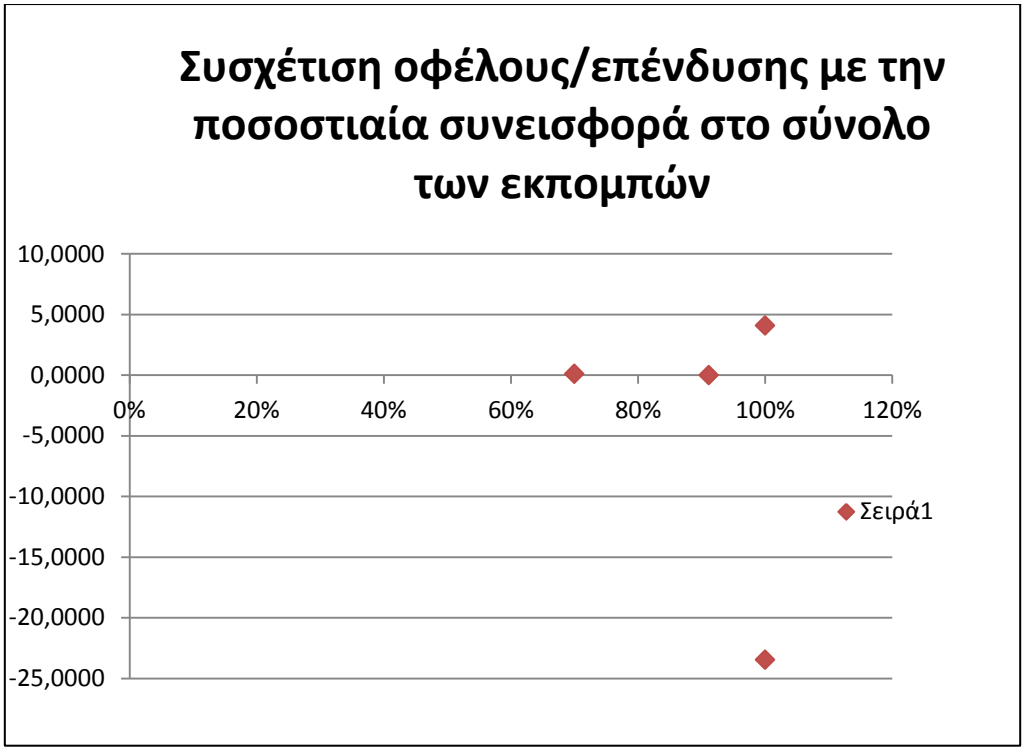
Για την παραγωγή αερίου σύνθεσης από φυσικό αέριο :

Conventional	Biochemical	Οφελος/ Επενδυση
1	1	4,09
1	2	-23,46
1	3	0,09
1	4	0,001

Πίνακας 33: Δείκτης οφέλους προς επένδυση σε σύγκριση με την 1η συμβατική διεργασία

Παρατηρούμε πως για την διαδρομή παραγωγής αερίου σύνθεσης από έμμεση αεριοποίηση υπολειμμάτων ξυλείας ο δείκτης έχει αρνητική τιμή. Αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχει μείωση των εκπομπών, ενώ παράλληλα το κόστος επένδυσης είναι αρνητικό. Η μεγαλύτερη τιμή και συνεπώς η περισσότερο συμφέρουσα λύση είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης από υπολείμματα ξυλείας μέσω άμεσης αεριοποίησης.

Και σε αυτή τη περίπτωση πραγματοποιήθηκε συσχέτιση του λόγου $\frac{\text{όφελος}}{\text{επένδυση}}$ με την ποσοστιαία συνεισφορά κάθε βιοδιεργασίας στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq της κάθε διαδρομής. Προέκυψαν αντίστοιχα τα δύο ακόλουθα διαγράμματα .



Διάγραμμα 2: Συσχέτιση δείκτη συγκριτικά με την 1η συμβατική διεργασία

Παρατηρούμε πώς λόγω του ότι σε δύο περιπτώσεις η αναμόρφωση του φυσικού αερίου έχει μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα από δύο διαδρομές που περιλαμβάνουν βιοδιεργασίες δε μπορεί να υπάρξει συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων.

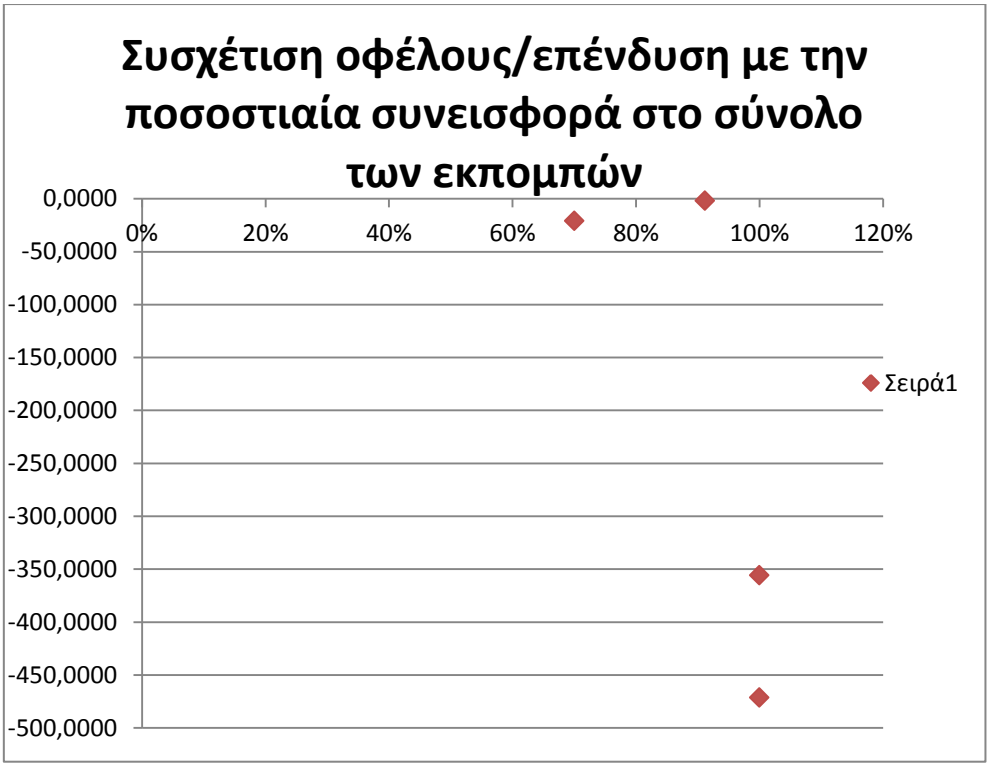
Για την περίπτωση παραγωγής αερίου σύνθεσης από άνθρακα:

Conventional	Biochemical	Οφελος/ Επενδυση
2	1	-4,71
2	2	-3,56
2	3	-0,21
2	4	-0,02

Πίνακας 34: Παρουσίαση αποτελεσμάτων δείκτη συγκριτικά με τη 2η συμβατική διεργασία

Οι αρνητικές τιμές του δείκτη σε όλες τις περιπτώσεις οφείλονται στο αρνητικό πρόσημο της επένδυσης, αφού σε ότι αφορά τις εκπομπές υπάρχει μείωση σε όλες τις περιπτώσεις.

Αντίστοιχα το διάγραμμα συσχέτιση του λόγου $\frac{\acute{o}\varphi\varepsilon\lambda o\varsigma}{\varepsilon\pi\acute{\varepsilon}\nu\delta\upsilon\sigma\eta}$ με την ποσοστιαία συνεισφορά κάθε βιοδιεργασίας στις συνολικές εκπομπές CO_2-eq είναι το ακόλουθο.



Διάγραμμα 3: Συσχέτιση δείκτη συγκριτικά με τη 2η συμβατική διεργασία

Σε αυτή τη περίπτωση λόγω του ότι η αντικατάσταση της αεριοποίηση τους άνθρακα οδηγεί πάντοτε σε μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, αφού το πρόσημο των μειώσεων εκπομπών είναι πάντα θετικό, προκύπτει πως όσο μεγαλύτερη είναι η συνεισφορά των βιοδιεργασιών τόσο μεγαλύτερο είναι το $\frac{\text{όφελος}}{\text{επένδυση}}$.

Η διαδικασία για την αναγωγή του δείκτη ως προς μία περίπτωση αναφοράς επαναλήφθηκε και γι' αυτό το σενάριο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Conventional	Biochemical	Ανηγμένο Όφελος/ Επένδυση
1	1	1
1	2	-5,74
1	3	0,03
1	4	0,01
2	1	1
2	2	0,76
2	3	0,05
2	4	0,04

Πίνακας 35:Αναγωγή Δείκτη Όφελος/ Επένδυση

II. Οικονομικό Όφελος

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κόστη των τροφοδοσιών σε κάθε περίπτωση. Στην 3η στήλη έχει υπολογιστεί το όφελος από την αντικατάσταση μόνο της τροφοδοσίας (σε οικονομικούς όρους). Οι τιμές των συμβατικών τροφοδοσιών για τη συγκεκριμένη δυναμικότητα παραγωγής προϊόντος είναι για τον άνθρακα M$ 5,5 και για το φυσικό αέριο M$ 7,21 οι τιμές είναι αυτές που αναφέρονται στο κεφάλαιο 5.

Σε σύγκριση με το φυσικό αέριο:

Process Route	Κόστος τροφοδοσίας		Όφελος	
1	M $	3,43	M$	3,77
2	M $	4,37	M$	2,83
3	M $	-	M$	7,20
4	M$	530,52	M$	-523,32

Πίνακας 36: Παρουσίαση οικονομικού οφέλους συγκριτικά με την 1η συμβατική διεργασία

Σε σύγκριση με τον άνθρακα:

Process Route	Κόστος τροφοδοσίας		Όφελος	
1	M$	3,43	M$	2,07
2	M$	4,37	M$	1,13
3	M$	-	M$	5,50
4	M$	530,52	M$	-525,02

Πίνακας 37: Παρουσίαση οικονομικού οφέλους συγκριτικά με τη 2η συμβατική διεργασία

Αρχικά, παρατηρούμε πως μεγαλύτερο όφελος υπάρχει στην περίπτωση του φυσικού αερίου, γεγονός που οφείλεται στη μεγαλύτερη τιμή του σε σχέση με τον άνθρακα. (107&/tn αντί για 55$/tn). Στην τελευταία περίπτωση παραγωγής από κραμβέλαιο το κόστος τροφοδοσίας είναι τόσο υψηλό εξαιτίας της πολύ μεγάλης τιμής της πρώτης ύλης σε συνδυασμό με την πολύ χαμηλή απόδοση της διεργασίας σε γλυκερίνη. Αυτό κάνει την εφαρμογή της συγκεκριμένης διεργασίας απαγορευτική, τουλάχιστον για το αέριο σύνθεσης.

Η διαδικασία αναγωγής του κόστους και σε αυτό το σενάριο πραγματοποιήθηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

Process Route	Ανηγμένο όφελος
1	0,52
2	0,39
3	1
4	-72,67
1	0,38
2	0,21
3	1
4	-95,46

Πίνακας 38: Ανηγμένο Οικονομικό όφελος

Κεφάλαιο 7ο : Συμπεράσματα

Η ανάλυση των στοιχείων για κάθε διεργασία και η σύγκριση ορισμένων από αυτές στα δύο σενάρια που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 6 μας οδηγούν στη εξαγωγή των ακόλουθων συμπερασμάτων.

- Οι βιοδιεργασίες είναι μία ελπιδοφόρα προοπτική για την εφαρμογή περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών. Ωστόσο, δεν αποτελούν πανάκεια απλά και μόνο επειδή επεξεργάζονται βιομάζα. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να οδηγούν ακόμη σε αύξηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, π.χ. η παραγωγή αερίου σύνθεσης από κραμβέλαιο σε σχέση με την παραγωγή του από φυσικό αέριο.
- Το περιβαλλοντικό όφελος θα πρέπει να συσχετίζεται και με την αντίστοιχη επένδυση που είναι απαραίτητη, καθώς κάθε λύση εκτός από φιλική προς το περιβάλλον θα πρέπει να είναι και οικονομικά βιώσιμη.
- Η επιλογή της βιοδιεργασίας παίζει σημαντικό ρόλο τόσο σε επίπεδο κόστους όσο και σε επίπεδο περιβαλλοντικού οφέλους, αφού μεταξύ τους φαίνεται να παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις.
- Η συμβολή της κάθε βιοχημικής διεργασίας στο σύνολο των εκπομπών στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των πετροχημικών διεργασιών, με αποτέλεσμα γίνεται συμφέρουσα η εφαρμογή τους.
- Σε επίπεδο κόστους κεφαλαίου η συμβολή των βιοδιεργασιών είναι αυξημένη σε όλες τις περιπτώσεις. Συνεπώς η αξιοποίηση των ήδη υπαρχόντων εγκαταστάσεων για διεργασίες που αντί για συμβατική τροφοδοσία θα χρησιμοποιούν βιομάζα μειώνει σε μεγάλο βαθμό το κόστος κεφαλαίου ολόκληρης της διαδρομής.
- Σε επίπεδο λειτουργικού κόστους η συνεισφορά των συμβατικών διεργασιών είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή των βιοδιεργασιών. Συνεπώς αυτό είναι και ο καθοριστικός παράγοντας που αυξάνει το κόστος των βιοδιεργασιών.
- Κατά μέσο όρο για το πρώτο σενάριο η συνεισφορά των βιοδιεργασιών στο λειτουργικό κόστος είναι 25%, ενώ στο κόστος κεφαλαίου είναι περίπου 78%. Ο αντίστοιχος υπολογισμός για τις διεργασίες του 2ου σεναρίου δεν οδηγεί σε σαφές αποτέλεσμα διότι οι βιοδεργασίες σε αυτό το σενάριο είναι περισσότερες από τις συμβατικές και συνεπώς έχουν μεγαλύτερη συμβολή και στα δύο κόστη.
- Ως βέλτιστη λύση στο σενάριο 1 , με βάση και του δύο δείκτες, προκύπτει η διαδρομή 5 που είναι η άμεση αεριοποίησης υπολειμμάτων ξυλείας.
- Αντίστοιχα ως βέλτιστη λύση για το σενάριο 2 προκύπτει η διαδρομή 3, που είναι η αναερόβια χώνευση των στερών αστικών αποβλήτων. Η επιλογή αυτή παρουσιάζει 100% οικονομικό όφελος λόγω της μηδενικής τιμής της τροφοδοσίας.
- Στο 1ο σενάριο το οικονομικό όφελος από την αντικατάσταση της τροφοδοσίας είναι στο 60% για τα υπολείμματα καλαμποκιού και στο 67% για τα υπολείμματα ξυλείας.
- Σε ό,τι αφορά στο 2ο σενάριο το αντίστοιχο οικονομικό όφελος στην αντικατάσταση του φυσικού αερίου είναι στο 47% για τα υπολείμματα καλαμποκιού και στο 60% για τα υπολείμματα ξυλείας. Το αντίστοιχο οικονομικό όφελος στη περίπτωση του άνθρακα είναι αντίστοιχα στο 62% και στο 80%.

- Το οικονομικό όφελος από την χρησιμοποίηση του κραμβέλαιου στο 2^{ο} σενάριο είναι αρνητικό και τις δύο τροφοδοσίες.
- Σε ό,τι αφορά το οικονομικό όφελος που προκύπτει από την αντικατάσταση της τροφοδοσίας, υπάρχουν μεγάλα περιθώρια κέρδους ειδικά στις περιπτώσεις χρησιμοποίησης αποβλήτων (στερεών αστικών αποβλήτων), λόγω του ότι η αξία τους είναι μηδενική.
- Τέλος, η έρευνα και η ανάπτυξη στον τομέα των βιοδιεργασιών για την παραγωγή χημικών θα αυξήσει την απόδοση τους και θα τις κάνει πιο ελκυστικές στο μέλλον.

Βιβλιογραφία

1. Tao Ren, Martin Patel, Kornelis Blok, *Olefins from conventional and heavy feedstocks : Energy use in steam cracking and alternative processes*, Department of Science, Technology and Society, Utrecht University, (2004) 441 .
2. M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado *Dehydrogenation and oxidehydrogenation of parafins to olefins*, Applied Catalysis A Gen., 221 (2001) 397.
3. Ren, T. Petrochemicals from oil, natural gas, coal and biomass : *Energy use, economics and innovation*, Utrecht University, 2009.
4. EC-BREF. Integrated pollution prevention and control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry, Lower Olefins Process. Seville: Institute for Prospective Technological Studies (Technologies for sustainable development) at the European IPPC Bureau, 2002.
5. Jennings C. *Adding value through growth and innovation*: NAFTA region olefins complex. Houston: Houston: BASF, 2001.
6. Werder M., Steinfeld A. , *Life cycle assessment of the conventional and solar thermal production of zinc and synthesis gas,* Energy 25 (2000), 402
7. Hydrocarbon Processing, Petrochemical Processes 2010, KBR, Uhde, Lurgi
8. Dr. Muschelknautz S, *Syngas Generation for Chemical and Refinery Applications,* IICA Tel Aviv, June 16, 2011
9. Shell. Gas to liquids: *Shell Middle Distillate Synthesis Processes and Products*. Amsterdam: Shell Gas & Power, 2002.
10. Dancuar L, Mayer J, Tallman M, Adams J. Performance of the Sasol SPD naphtha as steam cracking feedstock. Preprints of American Chemical Society (Division of Petroleum Chemistry) 2003;48(2):132-138.
11. P.L. Spath and D.C. Dayton, *Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*, National Renewable Energy Laboratory 2003.
12. Gregor J. *Meeting the changing needs of the olefins market* by UOP LLC. The fifth EMEA petrochemical technology conference on June 23–26, Paris. London: Euro Petroleum Consultancy Ltd; 2003
13. Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K.Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi,T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo and N. Yamaoka, *Catalytic cracking of naphtha to light olefins,* Catalysis Surveys from Japan Vol. 4, No. 2, 2000 157
14. Chung-Hsi Tsai, *Reaction Kinetics and Mechanisms of Hydropyrolysis processing of tar sand Bitumen and related materials* , The University of Utah December 1987, 18
15. D. Wolf , N. Dropka, Q. Smejkal, O. Buyevskaya, *Oxidative dehydrogenation of propane for propylene production comparison of catalytic processes*, Chemical Engineering Science 56 (2001) 713}719

16. Zhu Genquan; Xie Chaogang, *Research and Commercial Application of CPP Technology for Producing Light Olefins from Heavy Oil*, China Petroleum Processing and Petrochemical Technology 2013, Vol. 15, No. 3, pp 7-12
17. Dr Wurzel T., *MTP- The on-purpose propylene technology for a changing feedstock environment*, 19th World Petroleum Congress, Spain 2008, Forum 12: Progress in olefin production
18. USPTO. *Process for producing olefins from natural gas* (US Patent 5,025,108). US Patent Office (USPTO): Institute Francais du Petrole, 1991
19. Plastics Europe : *Ethylene, Propylene, Butadiene, Pyrolysis Gasoline, Ethylene Oxide (EO), Ethylene Glycols (MEG, DEG, TEG)* (version 2.2 November 2012)
20. Gulf Publishing Company : *Hydrocarbon Processing*, Petrochemical Processes, 2005, 175
21. Gulf Publishing Company : *Hydrocarbon Processing*, Petrochemical Processes 2010, 259
22. Intratec Solutions LLC, *Propylene Production via Metathesis*, ISBN-13: 978-1483943015, 68
23. Plastics Europe : *Eco-profiles of the European Plastics Industry NAPHTHA*, March 2005
24. ExxonMobil Research and Engineering Company, *Moderate Pressure Hydrocracking*, Fuels Technology
25. Lacson, J.G. (1999*). CEH Product Review: Natural Gas*. Chemical Economics Handbook. SRI International. Menlo Park, CA. Volume 4. Section 229.2000
26. Janice M. Lane, Pamela L. Spath, *Technoeconomic Analysis of the Thermocatalytic Decomposition of Natural Gas, Renewable Energy Laboratory*, December 2001
27. Preeti Gangadharan, Anand Zanwar, Kailiang Zheng, John Gossage, Helen H. Lou, *Sustainability assessment of polygeneration processes based on syngas derived from coal and natural gas*, Computers and Chemical Engineering 39 (2012) 105–117
28. ETSAP Energy Technology Systems Analysis Programme, *Syngas Production from Coal*, IEA ETSAP – Technology Brief S01 – May 2010 – www.etsap.org
29. John Winslow and Ed Schmetz, *Direct Coal Liquefaction Overview Presented to NETL*, Leonardo Technologies, Inc. (LTI), March 23, 2009
30. Robert H. Williams and Eric D. Larson, *A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal*, Princeton Environmental Institute
31. International Energy Agency, Tracking Industrial Energy Efficiency and CO_2 Emissions, www.iea.org/w/bookshop/pricing.html
32. O&Gas Journal, 'Worldwide refineries -Capacities as of January 2012 Oil & Gas Journal/Dec. 5, 2011', 2011.
33. IEA, 'Recent Developments in EU Refining and Product Supply, EU refining forum, 12 April 2013', 2013
34. Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas*, July 2013

35. http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AD%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF
36. BP, Statistical review of world energy (2012), 2013
37. http://www.depa.gr/content/article/002002001002/65.html
38. http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CE%B1%CE%B9%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1%CF%82_%28%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%BF%29
39. http://www.eniscuola.net/en/energy/contenuti/coal/graphs-and-tables/
40. EC, BREF on Large Volume Organic Chemicals (LVOC), 2003.
41. Chevron Motor Gasolines Technical Review http://www.chevronwithtechron.com/products/documents/69083_MotorGas_Tech_Review.pdf
42. Marinella Tsakalova, *A systems platform for evaluation biomass-based production of chemicals*, University of Surrey, October 2011
43. http://www.groupes.polymtl.ca/crip/en/bio_3rdgen.php
44. 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*. Computer and Chemical Bioengineering, 34, pp 1397-1405
45. Sims R., Taylor M., Saddler J., Mabee W., (2008), *From 1st to 2nd Generation Biofuel Technologies-an overview of current industry and R&D activities*.
46. S. Madival, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, *Assessment of the environmental profile of PLA, PET and PS clamshell containers using LCA methodology*, Journal of Cleaner Production 17 (2009) 1183–1194
47. A. A. Burgess, D. J. Brennan, *Application of life cycle assessment to chemical processes*, Chemical Engineering Science 56 (2001) 2589}2604
48. Oil and Gas Industry, *Ethylene Production Overview*, Siemens AG 2007
49. P. Karka, S. Papadokonstantakisb, K. Hungerbühlerb, A. Kokossis, Environmental Impact Assessment of Biorefinery Products Using Life Cycle Analysis, July 13-17, 2014, Cle Elum, Washington, USA
50. B. Weidema, 2001, *Avoiding co-product allocation in life-cycle assessment*, Journal of Industrial Ecology 4, 11-33
51. EIA. (2011a). Short term energy outlook. Available from: http://www.eia.gov/emeu/steo/pub/contents.html#Coal (accessed 2011 June)
52. EIA. (2011b). Natural gas weekly update. Available from: http://www.eia.doe.gov/oog/info/ngw/ngupdate.asp (accessed 2011 January)
53. F. Cavani , N. Ballarini, A. Cericola, *Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation*?, Catalysis Today 127 (2007) 113–131
54. M. Neelisa, M. Patela, K. Bloka, W. Haijeb, P. Bachb, *Approximation of theoretical energy-saving potentials for the petrochemical industry using energy balances for 68 key processes,* Energy 32 (2007) 1104–1123
55. X. Meng , C. Xu, J. Gao, L. Li, *Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: Reaction behaviors and mechanistic pathways*, Applied Catalysis A: General 294 (2005) 168–176

56. Y. Yoshimura, N. Kijima , T. Hayakawa, *Catalytic cracking of naphtha to light olefins*, Catalysis Surveys from Japan Vol. 4, No. 2, 2000
57. http://www.google.com/patents/US4179474
58. Zhu Genquan; Xie Chaogang*, Research and Commercial Application of CPP Technology for Producing Light Olefins from Heavy Oil*, China Petroleum Processing and Petrochemical Technology 2013, Vol. 15, No. 3, pp 7-12
59. http://topforeignstocks.com/2012/03/04/the-worlds-oil-and-natural-gas-reserves-by-country/

Παράρτημα 1

Στο συγκεκριμένο χωρίο παραθέτονται οι πίνακες υπολογισμού του περιβαλλοντικού αποτυπώματος για κάθε μία βιοδιεργασία και κάθε συμβατική διεργασία.

No	Process	tn CO2-eq/tn product
1	Wood Chips → Indirect Gasification → Syngas	0,01
2	Syngas → Methanol Synthesis → Methanol	0,001
3	Syngas → Frementation → Ethanol	1,25
4	Ethanol → Dehydration → Ethylene	0,47
5	Corn Stover → Fermentation → Ethanol	0,06
6	Wood Chips → Fermentation → Ethanol	0,24
7	Syngas → Alcohol Synthesis → Alcohols	0,49
8	Methanol → MTO → Olefins	8,75
9	Syngas → Ammonia Synthesis → NH3	4,58
10	Glycerol → Gl to PG → Propylene Glycol	1,34
11	Propylene Pr to PG → Propylene Glycol	1,74
12	Biogas → Reforming → Syngas	0,48
13	MSW → Anaerobic Digestion → Biogas	1,29
14	Propylene → Pr to Ace →Acetone	0,82
15	Propylene →Pr to But→ n-Butanol	0,13
16	Plant Oil → Transesterification →Biodiesel + Glycerol	3,23
17	Glycerol → Anaerobic Digestion → Biogas	0,16
18	Corn Stover → ABE_Fermentation → Acetone, Butanol, Ethanol	0,07
19	Wood Chips → Direct Gasification → Syngas	0,01

Πίνακας 39: Παρουσίαση LCA βιοδιεργασιών

Ακολούθως παρουσιάζεται και ο αντίστοιχος πίνακας του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των συμβατικών διεργασιών για όσες διεργασίες ήταν δυνατό να υπολογιστεί με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία.

No	Process	tn CO2-eq/tn product
2	Ethane → Oxidative Dehydrogenation → Ethylene	0,31
3	Ethane → Steam Cracking → Ethylene	0,95
4	Naptha → Steam_Cracking → HVCs	0,5
5	Natural Gas Reforming → Syngas → FT → FT Naptha	0,4
6	FT Naptha → Steam Cracking → HVCs	0,47
7	Byproducts → Catalytic Cracking → HVCs	0,6
8	Naptha → Steam Cracking → Ethylene	1,73
11	Propane → Steam Cracking → Ethylene	1,04
13	GasOil → Steam Cracking → Ethylene	2,29
15	Methanol → MTP → Propylene	0,3
16	Methanol → MTO → HVCs	8,75
17	Methane → Oxidative Coupling → Ethylene	0,2
18	Coal Naptha → Steam Cracking → HVCs	0,55
24	Cr ude Oil → Refining → Naptha	0,15
26	Crude Oil → Separation → Byproducts	0,2
27	Natural Gas → Separation→ Methane	0,19
28	Natural Gas → Separation → Ethane	0,19
29	Natural Gas → Steam Reforming → Syngas	0,48
30	Coal → Gasification → Syngas	3,71
31	Coal → Liquefaction → Coal Naptha	3,41

Πίνακας 40: Παρουσίαση LCA συμβατικών διεργασιών

Παράρτημα 2

Στη συνέχεια παραθέτονται οι πίνακες κόστους ολόκληρων των διαδρομών καθώς και οι πίνακες που αποτυπώνουν τη συνεισφοράς της εκάστοτε διαδρομής το συνολικό κόστος.

1° σενάριο παραγωγής αιθυλενίου.

Conventional	Biochemical	Operating new (M$)	Operating Old (M$)	Savings (M$)	Επένδυση (M$)	Capital (M$)	Savings* PB	Reductions CO_2-eq (kt)
1	1	139	1,57	137	-1.338	39	1378	-110
1	2	144	1,57	142	-1.303	123	1427	-110
1	3	158	1,57	156	-1.543	23	1567	-91
1	4	159	1,57	157	-1.546	28	1574	-105
1	5	48	1,57	47	-437	34	471	-74
1	6	200	1,57	198	-1.957	27	1984	-91
1	7	201	1,57	199	-1.964	31	1996	-105
1	8	69	1,57	68	-643	37	680	-74

Πίνακας 41: Παρουσίαση αποτελεσμάτων κόστους για το 1ο σενάριο

Ποσοστιαία συνεισφορά στο κόστος κεφαλαίου				
Process Route	Biochemical 1	Biochemical 2	Conventional 1	Conventional 2
1		89,1%	10,9%	
2		96,5%	3,5%	
3	20,0%	61,9%	18,1%	
4	17,1%	67,5%	15,4%	
5		8,9%	28,7%	62,4%
6	30,9%	53,5%	15,6%	
7	27,0%	59,4%	13,5%	
8		14,9%	26,8%	58,2%
1			80,9%	19,1%

Πίνακας 42: Ποσοστιαία συνεισφορά ανά διεργασία στο κόστος κεφαλαίου.

Ποσοστιαία συνεισφορά στο λειτουργικό κόστος				
Process Route	Biochemical 1	Biochemical 2	Conventional 1	Conventional 2
1		10,5%	89,5%	
2		13,6%	86,4%	
3	4,7%	16,5%	78,8%	
4	4,7%	16,8%	78,5%	
5		11,0%	30,0%	59,1%
6	24,6%	13,1%	62,4%	
7	24,7%	13,3%	62,0%	
8		37,6%	21,0%	41,4%
1			76,4%	23,6%

Πίνακας 43: Ποσοστιαία συνεισφορά ανά διεργασία στο λειτουργικό κόστος.

2° σενάριο παραγωγής αερίου σύνθεσης

Conventional	Biochemical	Operating new (M$)	Operating Old (M$)	Savings (M$)	Επένδυση (M$)	Capital (M$)	Savings* PB	Reductions CO_2-eq (kt)
1	1	8,01	8,32	-0,31	8,37	5,24	-3,13	34,23
1	2	9,41	8,32	1	-1,46	9,41	10,87	34,30
1	3	51,00	8,32	42,68	-336,51	90,30	426,81	-30
1	4	612,82	8,32	604,5	-5.981	63,68	6045,02	-3,17
2	1	8,01	4,46	3,55	-30,23	5,24	35,48	142,47
2	2	9,41	4,46	4,95	-40,07	9,41	49,47	142,55
2	3	51,00	4,46	46,54	-375,12	90,30	465,42	78
2	4	612,82	4,46	608,36	-6.019,94	63,68	6083,62	105

Πίνακας 44: Παρουσίαση αποτελεσμάτων κόστους για το 2ο σενάριο

Ποσοστιαία συνεισφορά στο κόστος κεφαλαίου				
Process Route	Biochemical 1	Biochemical 2	Conventional 1	Conventional 2
1			100,0%	
2			100,0%	
3		85,9%	14,1%	
4	48,8%	31,3%	19,9%	
1			100,0%	
2			100,0%	

Πίνακας 45: Ποσοστιαία συνεισφορά ανά διεργασία στο κόστος κεφαλαίου

Ποσοστιαία συνεισφορά στο λειτουργικό κόστος				
Process Route	Biochemical 1	Biochemical 2	Conventional 1	Conventional 2
1			100,0%	
2			100,0%	
3		77,6%	22,4%	
4	93,7%	4,5%	1,9%	
1			100,0%	
2			100,0%	

Πίνακας 46: Ποσοστιαία συνεισφορά ανά διεργασία στο λειτουργικό κόστος

Παράρτημα 3

Σε αυτό το χωρίο παρατίθεται ένας επεξηγηματικός πίνακας των διεργασιών που περιγράφονται στις εικόνες 9 και 11. Για λόγους οικονομίας χώρου οι διεργασίες αναφέρονται με τα αρχικά τους με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η μελέτη των δικτύων που παρουσιάζονται.

Process	Process Name
Ethane→Gas Stream Reactor Technology→Ethylene	GSRT
Ethane→Oxididative Dehydrogenation→Ethylene	Oxid. Dehydrogenation
Ethane→Steam Cracking→Ethylene	Steam Cracking
Naptha→Steam Cracking→HVCs	Steam Cracking
Natural Gas→Reforming→Syngas→Fische Tropsch→FT Naptha	FT
FT Naptha→Steam Cracking→HVCs	Steam Cracking
Byproducts→Catalytic Cracking→HVCs	CC1
Naptha→Steam Cracking→Ethylene	Steam Cracking
Naptha→Catalytic Cracking→HVCs	CC2
Naptha→Hydropyrolysis→Ethylene	Hydropyrolysis1
Propane→Steam Cracking→Ethylene	Steam Cracking
Propane→Oxidative Dehydrogenation→Propylene	Oxid. Dehydrogenation
GasOil→Steam Cracking→Ethylene	Steam Cracking
ATB→Catalytic Pyrilysis Process→HVCs	CPP
Methanol→Methanol To Propylene→Propylene	MTP
Methanol→Methanol To Olefins→HVCs	MTO
Methane→Oxidative Coupling→Ethylene	Oxid. Coupling
Coal Naptha→Steam Cracking→HVCs	Steam Cracking
Naptha+NG→Steam Cracking→Ethylene	Steam Cracking
Ethylene→Metathesis→Propylene	Metathesis
Crude Oil→Refining→ATB	Refining
Crude Oil→Refining→Gasoil	Refining
Crude Oil→Refining→Propane	Refining
Crude Oil→Refining→Naptha	Refining
ATB→HydroCracking→Naptha	Hydrocracking
Crude Oil→Separation→Byproducts	Separation CO
Natural Gas→Separation→Methane	Separation NG
Natural Gas→Separation→Ethane	Separation NG
Natural Gas→Steam Reforming→Syngas	Steam Reforming
Coal→Gasification→Syngas	Gasification
Coal→Liquefaction→Coal Naptha	Liquefaction
HVCs→Separation→Olefins	Separation HVCs

Πίνακας 47: Παρουσίαση ονομάτων συμβατικών διεργασιών στα δίκτυα

Process	Process Name
Wood Chips→Indirect Gasification→Syngas	Ind_Gasification
Syngas→Methanol Synthesis→Methanol	Meth_Synthesis
Syngas→Fermentation→Ethanol	Syn_Fermentation
Ethanol→Dehydration→Ethylene	Dehydration
Cotn Stover→Fermentation→Ethanol	Corn_Stover_Fermentation
Wood Chips→Fermentation→Ethanol	Wood_Fermentation
Syngas→Alcohol Synthesis→Alcohols	Alcohol_Synthesis
Methanol→Methanol to Olefins→Olefins	MTO
Syngas→Ammonia Synthesis→Ammonia	Ammonia_Synthesis
Glycerol→Propylene Glycol from Glycerol→Propylene Glycol	PG_from_Gl
Propylene→Hydrogenolysis→Propylene Glycol	Hydrogenolysis
Biogas→Reforming→Syngas	BG_reforming_SG
Municipal Solid waste→Anaerobic Digestion→Biogas	MSW_AD
Propylene→Acetone from Propylene→Acetone	Acetone_from_Prl
Propylene→Butanol from propylene→Butanol	Butanol_from_Prl
Plant Oil→Transesterification→Glycero+Biodiesel	Transesterification
Glycerol→Gltcerol tto Biogas→Biogas	Glycerol_to_Biogas
Corn Stover→Fermentation→ Acetone, Butanol, Ethanol	ABE_Fermentation
Wood Chips→ Direct Gasification→Syngas	Direct_Gasification

Πίνακας 48: Παρουσίαση Βιοδιεργασιών στα δίκτυα