

# Ολοκληρωμένα Υπολογιστικά Συστήματα Σύνθεσης & Αξιοποίησης Βιομάζας σε Βιοδιυλιστηριακές εφαρμογές



Αθήνα 2016



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Τομέας II Ανάλυσης, Σχεδιασμού &  
Ανάπτυξης Διεργασιών και  
Συστημάτων

Διδακτορική Διατριβή  
της Μαρινέλλας Τσακάλοβα

Ολοκληρωμένα Υπολογιστικά Συστήματα  
Σύνθεσης και Αξιοποίησης Βιομάζας σε  
Βιοδιυλιστηριακές εφαρμογές

Επιβλέπων Καθηγητής  
Αντώνης Κ. Κοκόσης

Αθήνα 2016

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Σε αυτούς που μου έμαθαν να μη το βάζω κάτω

«Ένα παιδί μου τα `μαθε τα λόγια, τον σκοπό, και τι θα πει  
ζωή, εφτά φορές να πέφτεις, να σηκώνεσαι οκτώ.»

## Ευχαριστίες

*«Ξα βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη, να εύχεσαι να ‘ναι μακρύς ο δρόμος, γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις...»*

Στης ζωής μου το πηγαιμό, μια Ιθάκη κι το διδακτορικό...κι ο δρόμος γεμάτος περιπέτειες, γνώσεις, ανακαλύψεις, στόχους, εμπόδια, επιμονή, υπομονή, σκέψη, διάβασμα...κι πολύ προσπάθεια! « και γέρος πια ν’ αράξεις στο νησί, πλούσιος με όσα κέρδισες στον δρόμο...». Το ταξίδι προς αυτήν την Ιθάκη φτάνει προς το τέλος του... Κοιτώντας πίσω το μεγάλο ταξίδι που έκανα μέχρι σήμερα είναι μεγάλη ευκαιρία και ανάγκη μου να ευχαριστήσω τους συνεπιβάτες μου σε αυτό...

Θα ξεκινήσω από τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αντώνη Κοκόση για την ανάθεση του τόσο ενδιαφέροντος θέματος της παρούσας διατριβής και για την αμέριστη βοήθεια του, από το πιο μικρό έως το πιο μεγάλο, στην διεκπεραίωση της. Οι ιδέες του πάντα ενδιαφέρουσες πρωτότυπες έτοιμες να αλλάξουν όλα όσα είχες ως δεδομένα, δίνοντας όμως προοπτικές εξέλιξης που δεν είχες σκεφτεί. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για εμπιστοσύνη που μου έδειξε αλλά και τις ευκαιρίες που μου έδωσε να μαθαίνω, να δημιουργώ, να εξελίσσομαι και να συνεργάζομαι.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω και στα μέλη της τριμελούς επιτροπής τους καθηγητές κ. Κούκιο και κ. Παπαγιαννάκο για τη συνεργασία μας, την συμπαράσταση και τη στήριξη τους κατά τη διάρκεια της διατριβής.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη θα ήθελα να εκφράσω στα υπόλοιπα μέλη της ομάδας: τον Κωνσταντίνο Πυργάκη για τις πολλές ώρες που περάσαμε παρέα στο εργαστήριο και για κάθε στήριξη και συμβολή του σε θέματα προγραμματισμού. Τον Αθανάσιο Νικολακόπουλο για τη συνεργασίας μας σε θέματα αξιολόγησης βιοδιυλιστηριακών μονάδων. Την Αικατερίνη Μουντράκη για τη πολύχρονη συνεργασία μας και για τη συμβολή της σε θέματα διαχείρισης αποβλήτων. Την Παρασκευή Κάρκα για τη πολύτιμη βοήθεια της στον τομέα της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής. Τον Γιώργο Λιγνό για τη συμβολή του στις ενδιαφέρουσες επιχειρηματικές προεκτάσεις της δουλειάς μας και τις ωραίες ιδέες του. Την Μελίνα Ψύχα για τη συνεργασία μας και τη στήριξη της κατά τη διάρκεια της διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Ελεάννα Ανδρίστου, τον Βασίλη Μαγιόγλου, την Άννα Παντελή και την Αικατερίνη Παπουτσή για τη συνεργασία μας κατά την εκπόνηση της διπλωματικής τους εργασίας και για τα δεδομένα που μου παρείχαν.

Φτάνοντας στους δικούς μου ανθρώπους, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου Στέλλα και Λεωνίδα και τον αδελφό μου Αλέξανδρο για την αγάπη τους και την ασταμάτητη συμπαράσταση τους σε κάθε καινούρια Ιθάκη

της ζωής μου. Ένα θερμό ευχαριστώ στη Φοίβη που ήταν πάντα εκεί... με ένα ειλικρινές χαμόγελο στην επιτυχία, με ένα αδελφικό χτύπημα στον ώμο στα εμπόδια...και με έναν ενθαρρυντικό λόγο για τη συνέχιση του ταξιδιού.

Τελευταίο άφησα τον άνθρωπο για τον οποίο ολοκλήρωσα «το ταξίδι» όπως του είχα υποσχεθεί, τον σύζυγο μου Κωστή, που τον ευχαριστώ για την υπομονή του, την επιμονή του, την αγάπη του και για κάθε φορά που δεν με αφήνει να το βάζω κάτω!

*«...Η Ιθάκη σ' έδωσε το ωραίο ταξίδι. Χωρίς αυτήν δεν θα βγαίνες στον δρόμο. Άλλο δεν έχει να σε δώσει πια. Κι αν πτωχική την βρεις, η Ιθάκη δεν σε γέλασε. Έτσι σοφός που έγινες, με τόση πείρα, ήδη θα το κατάλαβες η Ιθάκη τι σημαίνουν.»*

Κ. Καβάφης

Μαρινέλλα

Νοέμβριος 2016, Αθήνα

Η χρηματοδότηση της παρούσας ερευνητικής εργασίας έγινε από το FP7 KBBE Grant στα πλαίσια του ερευνητικού έργου BIOCORE (FP7-241566) και από τη Δράση Εθνικής Εμβέλειας ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2011 στα πλαίσια του έργου AI4B (11ΣΥΝ\_6\_528).

# Περίληψη

Στη παρούσα διατριβή παρουσιάζεται η ανάπτυξη μιας συστημικής μεθοδολογίας για την αξιολόγηση και βελτιστοποίηση ολοκληρωμένων βιοδιυλιστηρίων. Η μεθοδολογία συνδυάζει τη χρήση γράφων, υπερδομών, μαθηματικών προτύπων βελτιστοποίησης καθώς και σημασιολογικά εργαλεία σε μορφή οντολογιών. Η συστημική προσέγγιση επιτρέπει τη γενίκευσή σε εφαρμογές και προβλήματα κλίμακας. Η γενίκευση παρουσιάζεται μέσα από την ανάλυση διαφορετικών πρώτων υλών, εναλλακτικών τεχνολογιών, ενεργειακών και χημικών προϊόντων. Εφαρμογές καταδεικνύονται σε προβλήματα της βιβλιογραφίας αλλά και σε πραγματικά προβλήματα καθώς η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για να στηρίξει την ανάλυση και τη διαμόρφωση πραγματικών μονάδων σε εξέλιξη.

Η διατριβή εισάγει την έννοια της δομικής μονάδας σύνθεσης στη μορφή μιας διμερούς γραφικής αναπαράστασης. Ο προτεινόμενος γράφος χρησιμοποιείται για να συνθέσει δυνητικά συστήματα βιοδιυλιστηρίων (υπερδομές) που στη συνέχεια αναπτύσσονται σε μαθηματικά πρότυπα βελτιστοποίησης. Η βελτιστοποίηση παίρνει τη μορφή προβλημάτων μικτού-ακέραιου γραμμικού και μη γραμμικού μαθηματικού προγραμματισμού. Η βελτιστοποίηση καταδεικνύει τη σημασία της ολιστικής προσέγγισης και παρουσιάζεται με τη χρήση εναλλακτικών κριτηρίων που αφορούν οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η ανάλυση μπορεί να αφορά απλές αντικειμενικές συναρτήσεις ή πολλαπλά κριτήρια επιλογής (πολύ-κριτηριακός προγραμματισμός).

Η διατριβή παρουσιάζει εφαρμογές βιο-διυλιστηρίων 2ης γενιάς και 3ης γενιάς, την ανάλυση νέων και εγκατεστημένων μονάδων, καθώς και προβλήματα σύνδεσης των βιοδιυλιστηρίων με συμβατικά χημικά συστήματα. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν 82 διαφορετικές χημείες και την παραγωγή 80 και πλέον ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Η ανάλυση προβλημάτων κλίμακας διευκολύνεται περαιτέρω με την εισαγωγή σημασιολογικών εργαλείων που χρησιμοποιούνται για την αυτόματη ανάπτυξη της μεθοδολογίας αλλά και τη σύνδεσή της με κατανεμημένες δεξαμενές δεδομένων.

# Abstract

The thesis outline the development of a systems methodology for the assessment and optimization of integrated biorefineries. The methodology uses combination of graphs, superstructures, mathematical optimizations models and semantic tools in the form of ontologies. The systematic approach renders generalization in high-throughput capacity. Generalization has been exploited to review large combinations of different feedstock, alternative technologies, energy and chemical products. Applications demonstrated literature and real biorefinery problems as the method has been used to support the analysis and configuration of real life units.

The thesis introduces a synthesis unit in the form of a bipartite graph representation. The proposed graph is used to develop potential biorefinery systems (superstructure); subsequently graph networks are formulated to optimization mathematical models. Optimization takes the form of mixed integer linear and non-linear problems. Optimization results demonstrate the importance of a holistic approach that is presented based on alternative economic and environmental criteria. The analysis involve simple objective functions or multiple selection criteria (multi-objective programming).

The thesis illustrates applications of 2nd and 3rd generation biorefineries, the analysis of new and existing units and the integration of biorefineries with conventional chemical systems. Illustrations include 82 different chemistries that lead to the production of more than 80 intermediate and final products. High-throughput analysis is further assisted by the introduction of semantic tools that are used to automate the development of methodology and link the distributed data pools.



# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	v
Περίληψη.....	vii
Περιεχόμενα.....	ix
Περιεχόμενα Σχημάτων.....	xiii
Περιεχόμενα Πινάκων.....	xv

## Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Βιοδυλιστήρια.....	2
1.3 Οικονομικές και εμπορικές διαστάσεις.....	3
1.4 Κίνητρα και προοπτικές.....	5
1.5 Δομή διατριβής.....	6

## Κεφάλαιο 2

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	8
2.1 Εισαγωγή.....	9
2.2 Σύνοψη.....	9
2.3 Σύνθεση κι ολοκλήρωση διεργασιών.....	11
2.4 Συνεισφορά διατριβής.....	12

## Κεφάλαιο 3

3. Αναπαράσταση προβλήματος.....	15
3.1 Εισαγωγή.....	16
3.2 Επίπεδα ανάλυσης και λήψης αποφάσεων.....	16
3.3 Αφαιρετικές μονάδες: γενικά στοιχεία.....	21
3.3.1 Μονάδες αφαιρετικού σχεδιασμού (ΜΑΣ) και διμερείς γράφοι.....	23
3.3.1.1 Διμερής κατευθυνόμενος γράφος (ΔΓ).....	24
3.3.2 Ανάπτυξη υπερδομών.....	25

## Κεφάλαιο 4

4. Πλαίσιο εφαρμογής και υπολογιστικά πρότυπα.....	30
4.1 Εισαγωγή.....	31
4.2 Πλαίσιο Ανάλυσης.....	31
4.3 Ορισμός Προβλήματος.....	32
4.3.1 Πλαίσιο εφαρμογής.....	32

4.3.2 Βάση αναφοράς και στόχοι .....	34
4.4 Δεδομένα .....	35
4.4.1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας .....	36
4.4.2 Περιβαλλοντικά κριτήρια .....	36
4.4.3 Υπολογισμός Κόστους.....	37
4.4.3.1 Μέθοδος κρίσιμων βημάτων (Τέιλορ) .....	39
4.4.3.2 Θερμοδυναμικές μέθοδοι .....	40

## Κεφάλαιο 5

5. Μαθηματική προτυποποίηση .....	42
5.1 Εισαγωγή .....	43
5.2 Πεδίο αναφοράς.....	43
5.3 Ισοζύγια γράφου ΜΑΣ.....	44
5.3.1 Ισοζύγια στις μεταβάσεις .....	45
5.3.2 Ισοζύγια στους κόμβους .....	46
5.4 Υπολογιστικά πρότυπα κόστους .....	47
5.5 Λογικοί περιορισμοί .....	47
5.6 Αντικειμενική συνάρτηση.....	48
5.7 Προσέγγιση προτύπου και υποθέσεις εργασίας.....	48

## Κεφάλαιο 6

6. Σύνθεση αλυσίδων με οικονομικά κριτήρια.....	50
6.1 Εισαγωγή .....	51
6.2 Φυσικό πρόβλημα και πλαίσιο εφαρμογής .....	52
6.2.1 Συμπαραγωγή αιθυλενίου & προπυλενογλυκόλης - Σ1.....	53
6.2.2 Σύστημα παραγωγής αμμωνίας και ακετόνης - Σ2.....	54
6.3 Δεδομένα .....	55
6.3.1 Αναπαράσταση του προβλήματος .....	57
6.4 Βελτιστοποίηση και αποτελέσματα.....	61
6.4.1 Παραγωγή αιθυλενίου και προπυλενογλυκόλης .....	61
6.4.1.1 Απλές διαδρομές.....	61
6.4.1.2 Σύνθετες διαδρομές .....	62
6.4.2 Σύστημα αμμωνίας και ακετόνης.....	65
6.4.2.1 Σύνθετες διαδρομές .....	65

## Κεφάλαιο 7

7. Πολυκριτηριακή ανάλυση .....	68
7.1 Εισαγωγή .....	69

7.2 Περιβαλλοντικά κριτήρια .....	69
7.3 Μεθοδολογική προσέγγιση.....	72
7.3.1 Υπολογισμός Παρέτο (Pareto analysis).....	74
7.3.2 Ανάλυση Πολλαπλής ουδού (Multiple threshold analysis).....	75
7.4 Εφαρμογές.....	76
7.4.1 Παράδειγμα 1 .....	77
7.4.2 Παράδειγμα 2.....	78
7.5 Συζήτηση .....	83

## Κεφάλαιο 8

8. Διαχείριση βιοδυλιστηριακών αποβλήτων .....	84
8.1 Εισαγωγή .....	85
8.2 Περιγραφή προβλήματος & μεθοδολογία.....	85
8.3 Κατηγοριοποίηση δεδομένων & ανάπτυξη υπολογιστικών προτύπων διαχείρισης.....	85
8.3.1 Υπολογιστικά πρότυπα διαχείρισης .....	86
8.3.2 Κατηγοριοποίηση και αντιστοίχιση .....	90
8.4 Διαμόρφωση υπερδομών.....	91
8.5 Μαθηματική προτυποποίηση .....	93
8.5.1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας .....	95
8.5.2 Περιορισμοί.....	95
8.5.2.1 Περιορισμοί σχεδιασμού .....	95
8.5.2.2 Λογικοί περιορισμοί .....	96
8.5.3 Υπολογιστικά πρότυπα κόστους .....	96
8.5.4 Αντικειμενική συνάρτηση .....	97
8.6 Παραδείγματα.....	98
8.6.1 Αποτελέσματα .....	99
8.6.1.1 Κεντρική και αποκεντρωμένη διαχείριση (ΜΛ1).....	100
8.6.1.2 Ολοκληρωμένη διαχείριση στερεών& αερίων παραπροϊόντων (ΜΛ2) .....	103
8.6.1.3 Επανασχεδιασμός (ΜΛ3) .....	106

## Κεφάλαιο 9

9. Ολοκλήρωση βιο-ανανεώσιμων συστημάτων με συμβατικές βιομηχανικές μονάδες.....	110
9.1 Εισαγωγή .....	111
9.1.1 Γενικά .....	111
9.1.2 Άμεση εφαρμογή (grassroot design).....	111
9.1.3 Εναλλακτική εφαρμογή (retrofit design) .....	112
9.2 Μεθοδολογία .....	114
9.2.1 Πλαίσιο μελέτης & γράφος συγκριτικής αναπαράστασης .....	114
9.2.2 Μαθηματική προτυποποίηση.....	116

9.2.2.1 Σύνολα – Μεταβλητές – Παράμετροι - Εξισώσεις .....	116
9.2.2.2 Δεδομένα προβλήματος .....	117
9.3 Υπολογιστικά πρότυπα σύγκρισης .....	117
9.3.1 Περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση .....	117
9.3.2 Οικονομικό όφελος .....	118
9.4 Συστήματα Επίδειξης.....	119
9.4.1 Παραγωγή αιθυλενίου .....	119
9.4.2 Παραγωγή αερίου σύνθεσης.....	120
9.5 Αποτελέσματα .....	120
9.5.1 Σύστημα επίδειξης: παραγωγή αιθυλενίου .....	123
9.5.1.1 Περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση .....	123
9.5.1.2 Οικονομικό όφελος .....	124
9.5.2 Σύστημα επίδειξης: παραγωγή αερίου σύνθεσης.....	125
9.5.2.1 Περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση .....	125
9.5.2.2 Οικονομικό όφελος .....	126

## Κεφάλαιο 10

10. Πλατφόρμα σύνθεσης βιοδιυλιστηρίων .....	127
10.1 Εισαγωγή.....	128
10.2 Σημσιολογικά πρότυπα και οντολογίες.....	129
10.2.1 Οντολογία γράφοι και υπερδομές .....	129
10.2.2 Οντολογία και υπερδομές.....	130
10.3 Υλοποίηση και ανάπτυξη πλατφόρμας .....	132
10.3.1 Οντολογίες.....	132
10.3.2 Βιβλιοθήκες δεδομένων .....	133
10.3.3 Εργαλεία αυτοματοποίησης.....	133
10.4 Πλατφόρμα.....	134
10.4.1 Σχεδιασμός λειτουργιών .....	134
10.4.2 Υλοποίηση .....	136

## Κεφάλαιο 11

11. Συμπεράσματα.....	141
11.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	142
11.2 Προοπτικές .....	143
11.3. Επίλογος .....	147

## Βιβλιογραφία

Βιβλιογραφία .....	145
--------------------	-----

## Παραρτήματα

Παράρτημα Α.....	151
Παράρτημα Β.....	157
Παράρτημα Γ.....	163
Παράρτημα Δ.....	167
Παράρτημα Ε.....	174

## Περιεχόμενα Σχημάτων

### Κεφάλαιο 2

Σχήμα 2.1 Δυνατότητες αξιοποίησης της βιομάζας.....	10
---	----

### Κεφάλαιο 3

Σχήμα 3.1 Αλυσίδα παραγωγής ενεργειακών και χημικών προϊόντων από βιομάζα.....	17
Σχήμα 3.2 Επίπεδα ανάλυσης μονάδων.....	19
Σχήμα 3.3 Παράδειγμα πολυεπίπεδης προσέγγισης αλυσίδας αξιοποίησης βιομάζας.....	20
Σχήμα 3.4 Δενδροειδής αναπαράσταση τεχνολογιών επεξεργασίας βιομάζας.....	22
Σχήμα 3.5 Εξαντλητική αναπαράσταση συνδέσεων.....	22
Σχήμα 3.6 Κοινά προϊόντα και μονοπάτια επεξεργασίας σε δενδροειδή αναπαράσταση.....	23
Σχήμα 3.7 Μονάδες Αφαιρετικού σχεδιασμού και οι συνδέσεις τους.....	24
Σχήμα 3.8 Αναπαράσταση αλυσίδας αξιοποίησης βιομάζας με χρήση γράφων ΔΓ.....	26
Σχήμα 3.9 Υπερδομή ΔΓ.....	27
Σχήμα 3.10 Αναπαράσταση ΔΓ παραγωγής ενός προϊόντος.....	27
Σχήμα 3.11 Η υπερδομή Δ βιοδιυλιστηρίου πολλαπλών προϊόντων.....	29

### Κεφάλαιο 4

Σχήμα 4.1 Μεθοδολογικό πλαίσιο ανάλυσης.....	32
Σχήμα 4.2 Πλαίσιο εφαρμογής.....	33
Σχήμα 4.3 Όριο ΜΑΣ και πλαίσιο εφαρμογής.....	33
Σχήμα 4.4 Στοιχεία για τον προσδιορισμό του μοντέλου μιας ΜΑΣ.....	35
Σχήμα 4.5 Ταξινόμηση εκτιμήσεων κόστους για βιομηχανικές διεργασίες, ΑΑΕ.....	38
Σχήμα 4.6 Κόστος επένδυσης και ενεργειακές απώλειες μονάδων.....	42

### Κεφάλαιο 5

Σχήμα 5.1 Αναπαράσταση ισοζυγίου μάζας γύρω από μια διεργασία Ι.....	45
Σχήμα 5.2 Αναπαράσταση ισοζυγίων μάζας γύρω από τους κόμβους r,g,p.....	46

## Κεφάλαιο 6

Σχήμα 6.1 Όριο ΠΑΣΠΑ του φυσικού συστήματος .....	52
Σχήμα 6.2 ΔΓ του ΒΔ1.....	58
Σχήμα 6.3 Η υπερδομή του ΒΔ1 .....	59
Σχήμα 6.4 Αναπαράσταση ΔΓ για το Σύστημα Ι (πάνω) και το Σύστημα ΙΙ (κάτω).....	60
Σχήμα 6.5 Πιθανές διαδρομές παραγωγής Αιθυλενίου .....	61
Σχήμα 6.6 Επιλογή βέλτιστων διαδρομών (Διαδρομή Α1, Α2, Α3, Α4).....	63
Σχήμα 6.7 Επιλογή βέλτιστων διαδρομών (Διαδρομή Β1, Β2, Β3, Β4) .....	67

## Κεφάλαιο 7

Σχήμα 7.1 Αλγόριθμος ανάπτυξης κατά Παρέτο.....	74
Σχήμα 7.2 Αλγόριθμος ανάπτυξης πολλαπλής ουδού.....	76
Σχήμα 7.3 Pareto front που προκύπτει από την πολυκριτηριακή βελτιστοποίηση συμπαραγωγής αμμωνίας και ακετόνης ΒΔ1 .....	78
Σχήμα 7.4 Δενδροειδής αναπαράσταση της αλυσίδας αξιοποίησης βιομάζας ΒΔ2 .....	81
Σχήμα 7.5 Αναπαράσταση της αλυσίδας αξίας με τις λύσεις διαλογής .....	82

## Κεφάλαιο 8

Σχήμα 8.1 Αλγόριθμος κατανομής υγρών αποβλήτων (ΑΚ-Υ1).....	88
Σχήμα 8.2 Αλγόριθμος κατανομής υγρών αποβλήτων (ΑΚ-Υ2).....	88
Σχήμα 8.3 Αλγόριθμος κατανομής στερεών αποβλήτων (ΑΚ-Σ) .....	89
Σχήμα 8.4 Αλγόριθμος κατανομής αερίων αποβλήτων (ΑΚ-Α) .....	89
Σχήμα 8.5 Αναπαράσταση ΔΓ διαχείρισης ρευμάτων αποβλήτων.....	92
Σχήμα 8.6 Υπερδομή αναπαράστασης Σχήματος 8.5.....	92
Σχήμα 8.7 Διαμόρφωση Μονάδων επεξεργασίας.....	93
Σχήμα 8.8 Ο γράφος ΔΓ διαχείρισης αποβλήτων βιοδυλιστηρίου πολλαπλών προϊόντων.....	98
Σχήμα 8.9 Υπερδομή διαχείρισης αποβλήτων βιοδυλιστηρίου πολλαπλών προϊόντων .....	99
Σχήμα 8.10 Αναπαράσταση ΔΓ - ΜΛ1 .....	10
Σχήμα 8.11Υπερδομή ΔΓ - ΜΛ1.....	101
Σχήμα 8.12 Αναπαράσταση ΔΓ βέλτιστης λύσης - ΜΛ1 (Αποκεντρωμένη διαχείριση για N=2).....	102
Σχήμα 8.13 Άριστη Λύση ΜΛ1 (N=3) .....	103
Σχήμα 8.14 Υπερδομή ΜΛ2 (στερεά) .....	105
Σχήμα 8.15 Υπερδομή ΜΛ3 (αέρια).....	106
Σχήμα 8.16 Άριστη Λύση ΜΛ3 (N=1) .....	107
Σχήμα 8.17 Άριστη Λύση ΜΛ3(N=2) .....	108

## Κεφάλαιο 9

Σχήμα 9.1 Ομοιότητες συμβατικών και μη δυλιστηρίων.....	112
---	-----

Σχήμα 9.2 Σενάρια επανασχεδιασμού των δυο διυλιστηρίων .....	113
Σχήμα 9.3 Συγκριτική εκτίμηση AKZ.....	114
Σχήμα 9.4 Αναπαράσταση διπλού γράφου .....	115
Σχήμα 9.5 Συγκριτικής αναπαράστασης παραγωγής 2 προϊόντων.....	116
Σχήμα 9.6 Διπλός γράφος παραγωγής 2 προϊόντων.....	116
Σχήμα 9.7 Υπερδομή ολοκλήρωσης των δυο διυλιστηρίων .....	122

## Κεφάλαιο 10

Σχήμα 10.1 Αντιστοιχία δομής ΔΓ με τα στοιχεία της οντολογίας.....	130
Σχήμα 10.2 Απεικόνιση των κατηγοριών μέσα από τον επεξεργαστή οντολογιών Protege .....	131
Σχήμα 10.3 Ιδιότητες που συνδέουν τις κατηγορίες.....	132
Σχήμα 10.4 Αλγόριθμος ερωτήσεων SPARQL για την εξαγωγή των υπερδομών .....	133
Σχήμα 10.5 Λειτουργία πλατφόρμας.....	134
Σχήμα 10.6 Ταξινόμηση οντολογίας (κατηγορίες, μέλη, ιδιότητες).....	136
Σχήμα 10.7 Διεπιφάνεια χρήστη για βιοδιυλιστηριακές εφαρμογές.....	138
Σχήμα 10.8 Παράδειγμα αναπαράστασης των αποτελεσμάτων της πλατφόρμας.....	139

## Περιεχόμενα Πινάκων

### Κεφάλαιο 1

Πίνακας 1.1 Κοινωνικό-οικονομικά οφέλη από τα βιοδιυλιστήρια αιθανόλης.....	4
---	---

### Κεφάλαιο 3

Πίνακας 3.1 Στοιχεία πρώτων υλών, ενδιάμεσων και τελικών χημικών προϊόντων .....	30
--	----

### Κεφάλαιο 4

Πίνακας 4.1 Κρίσιμα βήματα διεργασιών κατά Τέιλορ .....	40
---	----

### Κεφάλαιο 6

Πίνακας 6.1 Κλίμακες αναφοράς των διεργασιών του ΒΔ1 .....	55
Πίνακας 6.2 Τιμές πώλησης και αγοράς χημικών και ενέργειας .....	56
Πίνακας 6.3 Συμβολισμοί πρώτων υλών, ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων .....	57
Πίνακας 6.4 Συνοπτικά Αποτελέσματα για τη παραγωγή 100 kt•yr <sup>-1</sup> αιθυλενίου .....	62
Πίνακας 6.5 Στοιχεία και αποτελέσματα ανάλυσης εφοδιαστικής αλυσίδας (Σ1) .....	64
Πίνακας 6.6 Στοιχεία και αποτελέσματα ανάλυσης εφοδιαστικής αλυσίδας (Σ2) .....	67

## Κεφάλαιο 7

Πίνακας 7.1 Κατάταξη των προϊόντων με βάση το C5 .....	79
Πίνακας 7.2 Κατάταξη των προϊόντων με βάση τη Λιγνίνη .....	80
Πίνακας 7.3 Κατάταξη των προϊόντων με βάση το C6 .....	80

## Κεφάλαιο 8

Πίνακας 8.1 Επιλογές Τεχνολογιών επεξεργασίας.....	87
Πίνακας 8.2 Τυπικοί κανονισμοί για στερεά, υγρά και αέρια απόβλητα .....	90
Πίνακας 8.3 Ρεύματα αποβλήτων κάθε διεργασίας παραγωγής .....	91
Πίνακας 8.4 Σύνοψη αποτελεσμάτων – ΜΛ1 (N=2) .....	102
Πίνακας 8.5 Σύνοψη Αποτελεσμάτων – ΜΛ1 (N=3) .....	103
Πίνακας 8.6 Σύνοψη αποτελεσμάτων – ΜΛ2 (στερεά) .....	104
Πίνακας 8.7 Σύνοψη αποτελεσμάτων – ΜΛ2 (αέρια) .....	106
Πίνακας 8.8 Συγκριτική κατανομή κόστους - ΜΛ3 .....	107
Πίνακας 8.9 Συγκριτική κατανομή κόστους – ΜΛ3.....	109

## Κεφάλαιο 9

Πίνακας 9.1 Παρουσίαση Διεργασιών Παραγωγής Αιθυλενίου.....	119
Πίνακας 9.2 Παρουσίαση Διεργασιών για τη παραγωγή αερίου σύνθεσης .....	120
Πίνακας 9.3 Διεργασίες συμβατικού διυλιστηρίου .....	121
Πίνακας 9.4 Τιμές δείκτη I για την παραγωγή αιθυλενίου.....	123
Πίνακας 9.5 Οικονομικό όφελος για τη παραγωγή αιθυλενίου .....	124
Πίνακας 9.6 Τιμές δείκτη I παραγωγής αερίου σύνθεσης.....	125
Πίνακας 9.7 Οικονομικό Όφελος σε σύγκριση με την C1 συμβατική διεργασία .....	126
Πίνακας 9.8 Οικονομικό Όφελος σε σύγκριση με την C2 συμβατική διεργασία .....	126



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

## 1.1 Εισαγωγή

Το Κεφάλαιο 1 παρουσιάζει τον τομέα της αξιοποίησης βιομάζας, αναδεικνύοντας τις προοπτικές και τις ευκαιρίες που προκύπτουν από την ανάπτυξη των νέων βιομηχανικών μονάδων βιοδιυλιστηρίων. Στη συνέχεια παρατίθεται μια σύντομη επισκόπηση της δομής της διατριβής.

## 1.2 Βιοδιυλιστήρια

Βιοδιυλιστήρια χαρακτηρίζονται οι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται βιομάζα και παράγουν, παράλληλα, ενεργειακά και χημικά προϊόντα. Τα βιοδιυλιστήρια ανάλογα με τη πρώτη ύλη επεξεργασίας τους, κατηγοριοποιούνται σε:

- Βιοδιυλιστήρια πρώτης γενιάς (1ΓΒ) όπου η πρώτη ύλη μπορεί να ανταγωνίζεται εκείνες της τροφικής αλυσίδας (σιτάρι, ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι)
- Βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς (2ΓΒ) όπου η πρώτη ύλη είναι συμβατική αλλά δεν ανταγωνίζεται την τροφική αλυσίδα και συχνά διατίθεται ως υπόλειμμα (υπολείμματα αγροκαλλιιεργειών, ξυλείας)
- Βιοδιυλιστήρια τρίτης γενιάς (3ΓΒ) όπου η πρώτη ύλη δεν είναι συμβατική καθώς αποτελεί αποτέλεσμα της ανάγκης των βιοδιυλιστηρίων 2<sup>ης</sup> γενιάς να ανταποκριθούν καλύτερα στις περιβαλλοντικές τους αποδόσεις και επιδόσεις (άλγες, οργανικά απόβλητα).

Τα 1ΓΒ αξιοποιούν τη βιομάζα, εστιάζοντας στην παραγωγή βιοκαυσίμων μέσω βιοχημικών ή θερμοχημικών διεργασιών (Kokossis και Yang 2010). Τα 2ΓΒ στοχεύουν στην αύξηση της αποτελεσματικότητας των μονάδων, μέσα από την ολιστική αξιοποίηση της βιομάζας. Τα ολοκληρωμένα βιοδιυλιστήρια 2<sup>ης</sup> γενιάς μετατρέπουν ένα ευρύ φάσμα πρώτων υλών σε σύνθετα χαρτοφυλάκια προϊόντων υψηλής αξίας (παραγωγή καυσίμων, ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και χημικών προϊόντων). Η προσέγγιση αυτή, φέρει ομοιότητες με τα συμβατικά διυλιστήρια που διαχειρίζονται ολιστικά το πετρέλαιο (Kokossis και Yang 2010).

Τα ολοκληρωμένα βιοδιυλιστήρια προσφέρουν δυνατότητες (i) επεξεργασίας εναλλακτικών πρώτων υλών (διάφοροι τύποι υπολειμμάτων, αστικών αποβλήτων), (ii) συνδυασμών με άλλα είδη βιοδιυλιστηρίων και (iii) ενσωμάτωσης σε συμβατικές βιομηχανικές μονάδες. Η ολοκλήρωση επιτυγχάνεται σε επίπεδο ρευμάτων, διεργασιών ακόμα και σε επίπεδο αλυσίδας διεργασιών.

### 1.3 Οικονομικές και εμπορικές διαστάσεις

Για να παραμείνει ανταγωνιστική, η χημική βιομηχανία θα πρέπει να προχωρήσει σε μια σταδιακή μετάβαση από πετροχημικές πηγές προς πηγές με βάση τη βιομάζα, κατευθυνόμενη προς μια νέα βιο-οικονομία. Ο Austin (2009) προβλέπει ότι η παραγωγή χημικών με βάση τη βιομάζα (βιοκαύσιμα, πολυεστέρες, επιστρώσεις, προϊόντα οξείδωσης γλυκερόλη, ρητίνες, προβιοτικά και καλλυντικά) θα αποτελεί το 10% των 1.5 τρισ. δολαρίων της ετήσιας παγκόσμιας αγοράς. Πρόσφατη μελέτη από το Industrial Biotechnology Innovation & Growth Team του Ηνωμένου Βασιλείου δείχνει ότι η ζήτηση χημικών με βάση τη βιομάζα θα αποφέρει πωλήσεις κοντά στα 600 δισ. δολάρια μέχρι το 2025 (Biomass Magazine, 2012).

Οι οικονομικές επιπτώσεις από την ανάπτυξη των βιοδιυλιστηρίων αναλύονται στη μελέτη του 2011 από τη EuroBio. Σύμφωνα με τη μελέτη, οι νέες βιομηχανικές μονάδες 2<sup>ης</sup> γενιάς αναμένεται να μειώσουν την εξάρτηση από το πετρέλαιο, ιδιαίτερα στις χώρες υψηλού κινδύνου, τονώνοντας την οικονομική ανάπτυξη και οδηγώντας στην μείωση περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η «πράσινη ανάπτυξη» εκτιμάται στα 300-400 δισ. δολάρια, ενώ η δυνατότητα μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κυμαίνεται από 60% έως 100%. Ιδιαίτερη είναι η συνεισφορά των δημοσίων επενδύσεων, σε Ευρώπη και ΗΠΑ, οι οποίες συμβάλλουν στις εξελίξεις, τόσο σε εργαστηριακό, όσο και σε εμπορικό επίπεδο. Χαρακτηριστικά, η δημόσια στήριξη για την παραγωγή βιοαιθανόλης στις ΗΠΑ έχει ξεπεράσει τα 1,2 €Μ κατά τα τελευταία 5 χρόνια, μέσα από προγραμμάτων που περιλαμβάνουν επιδοτήσεις, φοροαπαλλαγές και εγγυήσεις δανείων. Άλλο ένα παράδειγμα είναι το πρόγραμμα Biomass Program που

προσφέρει 0,2 έως 0,3 \$M ετησίως για την υποστήριξη του σχεδιασμού και της εγκατάστασης μονάδων πιλοτικής κλίμακας.

Σε πρόσφατη μελέτη της EuroBio υποστηρίζεται πως στην Ευρωπαϊκή ένωση η στήριξη ξεπέρασε τα 200€Μ, εστιάζοντας σε παράλληλη παραγωγή καυσίμων και χημικών. Οι εξελίξεις στο χώρο περιλαμβάνουν πιλοτικές εγκαταστάσεις που παράλληλης παραγωγής χημικών και καυσίμων και ερευνητικά έργα (7ο Πρόγραμμα Πλαίσιο -FP7 ερευνητικά έργα βιοδιυλιστηρίων , Ορίζοντας 2020 - Horizon 2020: Bio-Based Industries) προς βελτίωση της ολοκλήρωσης και της αποτελεσματικότητας των μονάδων. Παρόμοιες επενδύσεις μεγάλης κλίμακας στην Κίνα μεν ετήσια παραγωγή 1,7 BG βιοαιθανόλης και στόχο την αντικατάσταση του 20% των εισαγωγών αργού πετρελαίου της από το 2020. Στη Βραζιλία αρκετά 2ης γενιάς βιοδιυλιστήρια με βάση υπολείμματα ζαχαροκάλαμου είναι ήδη σε λειτουργία. Στην Ινδία το τεράστιο δυναμικό παραμένει ακόμα ανεκμετάλλευτο. Μέχρι το 2020 προβλέπεται ότι μόνο στην Ευρώπη θα αναπτυχθούν 1000 μονάδες βιοδιυλιστηρίων προσφέροντας κέρδη και θέσεις εργασίας , όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 (EuroBio, 2011).

Πίνακας 1.1 Κοινωνικό-οικονομικά οφέλη από τα βιοδιυλιστήρια αιθανόλης

	<b>Revenues (€bn)</b>	<b>New jobs (.000)</b>	<b>Number of biorefineries</b>
UK	3,3	88	97
France	6,3	185	185
Spain	2,8	81	82
South Europe	2,7	75	79
North Europe	4,6	141	135
East Europe (EE)	2,8	83	81
East Europe (non-EU)	5,4	149	157
Scandinavian countries	4,4	130	130
Total	32,3	932	946

## 1.4 Κίνητρα και Προοπτικές

Οι δυνατότητες παραγωγής χημικών ουσιών από βιομάζα, δημιουργούν πολλούς βαθμούς ελευθερίας στις επιλογές παραγωγής και συμπαραγωγής προϊόντων. Σε σύγκριση με τη συμβατική πετροχημική Βιομηχανία, που βασίζεται σε καθορισμένες τεχνολογίες και αλυσίδες εφοδιασμού, στα βιοδιυλιστήρια οι τύποι βιομάζας, οι μετατροπές, οι τεχνολογίες, τα προϊόντα καθώς και περιβαλλοντικά και οικονομικά στοιχεία αποτελούν βαθμούς ελευθερίας. Σε ένα τέτοιο πεδίο, που η έμφαση της έρευνας είναι διάσπαρτη κατά μήκος μιας αλυσίδας αξιοποίησης βιομάζας (εισαγωγή νέων δεδομένων, τεχνολογιών μετατροπής, συνθηκών, τιμών, περιβαλλοντικών επιπτώσεων) η σύνθεση διεργασιών αποτελεί επιτακτική ανάγκη. Η σύνθεση προσφέρει δυνατότητες συστηματοποίησης λύσεων, ανάπτυξης μεθοδολογιών και εργαλείων στήριξης εφαρμογών υψηλής κλίμακας στηρίζοντας την εξέλιξη των μικρών μεμονωμένων πιλοτικών εφαρμογών σε ολοκληρωμένες μονάδες βιοδιυλιστηρίων (Dimian 2007, Klatt και Marquardt 2008, Kokossis και Yang 2010).

Η διατριβή παρουσιάζει την ανάπτυξη υπολογιστικών συστημάτων σύνθεσης και αξιοποίησης της βιομάζας σε βιοδιυλιστηριακές μονάδες. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν 82 διαφορετικές χημείες και την παραγωγή 80 και πλέον ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Τα προϊόντα αντανακλούν τα ενδιαφέροντα της βιομηχανίας βιομάζας και περιλαμβάνουν ενεργειακά και βιοανανεώσιμα χημικά προϊόντα, όπως πολυαμίδια, αμμωνία, βιοντίζελ, γλυκερίνη, προπυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυπροπυλένιο, αιθανόλη, αιθυλένιο, αρωματικά, ρητίνες, πολυπροπυλενογλυκόλη, πολυόλες, βανιλίνη.

## 1.5 Δομή Διατριβής

Η διατριβή παρουσιάζεται σε 11 κεφάλαια.

Στο **Κεφάλαιο 1** παρουσιάστηκαν οι δυνατότητες αξιοποίησης της βιομάζας, μέσω βιοδιυλιστηριακών μονάδων προς παραγωγή χημικών και καυσίμων. Στη συνέχεια γίνεται συζήτηση των κινήτρων και των στόχων της διατριβής.

Το **Κεφάλαιο 2** περιλαμβάνει την επισκόπηση της βιβλιογραφίας σε συγγενείς τομείς των βιοδιυλιστηρίων. Ακολουθεί η παρουσίαση της συνεισφοράς της διατριβής στην επιστημονική κοινότητα και των στόχων της.

Στο **Κεφάλαιο 3** παρουσιάζεται η μεθοδολογία σύνθεσης των βιοδιυλιστηριακών μονάδων, εξηγούνται οι έννοιες δομικών μονάδων σύνθεσης και παρουσιάζεται η αναπαράσταση των συνδέσεών τους μέσω γράφων.

Στο **Κεφάλαιο 4** αναπτύσσεται το πλαίσιο εφαρμογής της μεθόδου και περιγράφονται βασικά υπολογιστικά πρότυπα.

Στο **Κεφάλαιο 5** διαμορφώνεται το μαθηματικό πρότυπο βελτιστοποίησης και παρουσιάζεται ο τρόπος επίλυσης των προβλημάτων.

Στο **Κεφάλαιο 6** η μεθοδολογία εφαρμόζεται σε προβλήματα βιοδιυλιστηρίων πολλαπλής τροφοδοσίας, με σκοπό να παρουσιασθούν αναλυτικά τα βήματα σύνθεσης, η ανάπτυξη της υπερδομής και του μαθηματικού προτύπου.

Στο **Κεφάλαιο 7** οι μονάδες αξιολογούνται σε ένα ευρύτερο πλαίσιο, μέσα από πολυκριτηριακές αναλύσεις, με στόχο την εξασφάλιση οικονομικής και περιβαλλοντικής βιωσιμότητας.

Στο **Κεφάλαιο 8** η μεθοδολογία επεκτείνεται σε προβλήματα ολοκληρωμένης διαχείρισης αποβλήτων. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν εναλλακτικές τεχνολογίες διαχείρισης και επιλογές αποκεντρωμένης και συγκεντρωτικής διαχείρισης.

Το **Κεφάλαιο 9** αναφέρεται στις συνέργειες που προκύπτουν μεταξύ συμβατικών και βιοδιυλιστηριακών μονάδων. Εντοπίζονται οι ευκαιρίες ένταξης τεχνολογιών, μέσα στα πλαίσια ενός συγκεκριμένου δικτύου και αναζητείται η μεγιστοποίηση του οφέλους, από την αντικατάσταση μιας συμβατικής διεργασίας με μια βιο-ανανεώσιμη.

Στο **Κεφάλαιο 10** παρουσιάζεται η χρήση οντολογιών, σαν επέκταση κάθε προτύπου για την διαμόρφωση εργαλείων αυτόματης ανάπτυξης γράφων και προτύπων βελτιστοποίησης.

Το **Κεφάλαιο 11** συνοψίζει τα συμπεράσματα της διατριβής, αναφέρεται σε και μελλοντικές εργασίες που μπορούν να μελετηθούν.

## Κεφάλαιο 2

### Βιβλιογραφική Ανασκόπηση



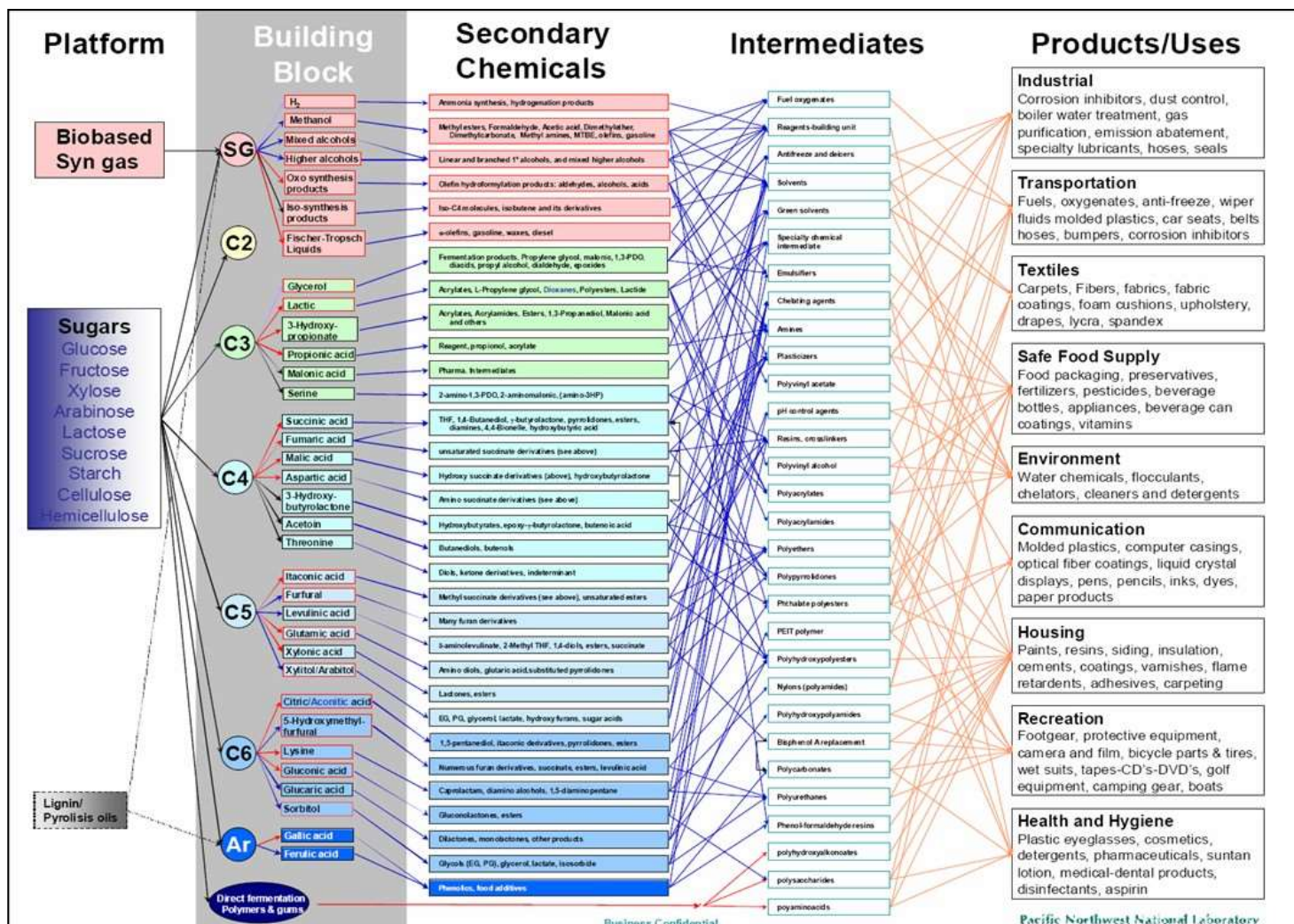
## 2.1 Εισαγωγή

Το Κεφάλαιο 2 παρουσιάζει τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των μελετών και εφαρμογών στο τομέα των βιοδιυλιστηρίων. Βιβλιογραφικές μελέτες περιλαμβάνουν υπολογιστικά πρότυπα προσομοίωσης, αναλύσεις περιβαλλοντικών επιπτώσεων και οικονομικές μελέτες. Η ανασκόπηση ολοκληρώνεται παρουσιάζοντας τις εφαρμογές σύνθεσης βιοδιυλιστηριακών μονάδων. Στη συνέχεια εξηγείται η επιστημονική συνεισφορά της διατριβής και ο σκοπός της.

## 2.2 Σύνοψη

Η αξιοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια εναλλακτική πρόταση παραγωγής χημικών και ενεργειακών προϊόντων. Οι βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας της αναδεικνύουν προοπτικές οικονομικής και περιβαλλοντικής βιωσιμότητας (Fernando et al. 2006, Clark 2007). Η παράλληλη παραγωγή χημικών προϊόντων και καυσίμων εμπλέκει ένα σημαντικό αριθμό εναλλακτικών τεχνολογικών επιλογών (Kaparaju et al. 2009, Laser et al. 2009, Lynd et al. 2009). Οι Werpy et al. (2004) και Holladay et al. (2007) παρουσιάζουν έναν εκτεταμένο κατάλογο ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων, αναδεικνύοντας τη συγγενείά τους με αυτά των συμβατικών μονάδων, αλλά και τις δυνατότητες ανάπτυξης μιας νέας αγοράς με βάση τη βιομάζα (Σχήμα 2.1).

Οι εναλλακτικές μορφές βιομάζας (Fitzpatrick et al. 2010, Bouaid et al. 2010, Mansoornejad et al. 2010, Pires et al. 2012), οι διαφορετικές τεχνολογίες προεπεξεργασίας της (Alriols et al. 2010, Yuliani et al. 2012, Lavoie et al. 2012) ή εξ ολοκλήρου αξιοποίησης της (Tay και Ng, 2011, Consonni et al. 2011, Moshkelani et al. 2012, Consonni et al. 2011) και η ταξινόμηση προϊόντων και τεχνολογιών (Huber 2006, Grossmann 2012, Fernando et al, 2006, Kamm et al. 2006,) καταδεικνύουν μια δυναμική περιοχή με ανάγκες συστηματικής αξιολόγησης επιλογών και δυνατότητες ολοκλήρωσης.



Σχήμα 2.1 Δυνατότητες αξιοποίησης της βιομάζας

Παρόλο που τα εργαλεία σύνθεσης είναι διαθέσιμα και προσφέρουν τεχνικές αξιολόγησης ενός πεδίου πριν τον λεπτομερή σχεδιασμό, το μεγαλύτερο μέρος της υφιστάμενης έρευνας έχει επικεντρωθεί σε επιμέρους διεργασίες ή μονάδες. Το αποτέλεσμα είναι ένα πλήθος βιβλιογραφικών αναφορών που εστιάζει σε τομείς όπως η μοντελοποίηση και η προσομοίωση (Haass et al. 2006, Cardona και Sanchez 2006, Piccolo και Bezzo 2008, Curtierrez et al. 2009), η τεχνο-οικονομική αξιολόγηση (Patel et al. 2006), η ολοκλήρωση και βελτιστοποίηση διεργασιών (Sanchez et al. 2006, Gassner και Marechal 2008, 2012) με έμφαση σε συμβατικές εφαρμογές ανάπτυξης διαγραμμάτων ροής και επαλήθευση πειραματικών αποτελεσμάτων. Αρκετές μελέτες περιλαμβάνουν αναλύσεις εφοδιαστικής αλυσίδας συνδυάζοντας υπολογιστικά πρότυπα βελτιστοποίησης με τη μεταφορά πρώτης ύλης (Chambost et al. 2011, Kim et al. 2011, Yue et al. 2014).

Η περιβαλλοντική βιωσιμότητα των βιοδιυλιστηρίων παρουσιάζεται μέσω αναλύσεων ανάλυσης κύκλο ζωής (Cherubini et al. 2009, Zhang 2011, Subhadra 2010). Κατηγορίες χαρακτηριστικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων και η χρήση της ενέργειας των διεργασιών παρέχονται αναλυτικά (E Martinez-Hernandez et al. 2013, Wang et al. 2013, Falano et al. 2014, Moshkelani et al. 2012). Μελέτες ανάλυσης κινδύνου, οικονομικές προσεγγίσεις (O'Keefe et al. 2012, Garcia et al. 2011, Kangas et al. 2011, Hytonen and Stuart 2011) και μεθοδολογίες οικονομικής αξιολόγησης (Tsagkari et al. 2016) εξετάζουν την οικονομική βιωσιμότητα των μεμονωμένων διεργασιών αγνοώντας τα οφέλη της σύνθεσης και της ολοκλήρωσης.

## 2.3 Σύνθεση και ολοκλήρωση διεργασιών

Η σύνθεση διεργασιών και συστημάτων προσφέρει τεχνικές που μπορούν να στηρίξουν τις τρέχουσες εξελίξεις στον τομέα (Kokossis και Yang 2010). Αρχικά οι μελέτες σύνθεσης επικεντρώνονται στην ολοκλήρωση συγκεκριμένων διεργασιών ή μονάδων. Με δεδομένα τις διαθέσιμες διεργασίες, τις διαφορετικές συνθήκες προεπεξεργασίας, ζύμωσης και σακχαροποίησης (συνθήκες τροφοδοσίας, χρήση οξέων, την επιλογή αντιδραστήρων, επιλογές και συνθήκες των ενδιάμεσων σταδίων, ολοκλήρωση αντιδράσεων και διαχωρισμού), οι διεργασίες διάσπασης της βιόμαζας αποτελούν μια πρώτη εφαρμογή της σύνθεσης. Ακολουθεί η αξιολόγηση εναλλακτικών αλυσίδες

παραγωγής ενός προϊόντος αλλά και την συμπαραγωγή περισσοτέρων (Zondervan et al. 2011, Pham και El-Halwagi, 2011, Martin και Grossman 2012, Douglas et al. 2012).

Στις μελέτες που ακολουθούν, η σύνθεση αλυσίδων βιοδιυλιστηριακών μονάδων βασίζεται σε υπερδομές, που μετατρέπονται σε μαθηματικά προβλήματα και αξιολογούνται μέσω μαθηματικής βελτιστοποίησης, χρησιμοποιώντας μη γραμμικά πρότυπα (MINLPs) (Martin και Grossmann 2013, Kelloway και Marvin et al. 2013, E. Zondervan et al. 2011) και / ή μεθόδους αποσύνθεσης (Bao et al. 2011, Pham και El-Halwagi 2012). Κάποιες εφαρμογές συσχετίζουν το σχεδιασμό μιας βιοδιυλιστηριακής μονάδας με τον σχεδιασμό του προϊόντος (M Hechinger et al. 2010, Chemmangattuvalappil και Ng 2013, Eason et al. 2014). Μέθοδοι στόχευσης, διαγράμματα καταρράκτη (Ng 2010, Tay και Ng 2011, Tay et al. 2011) και χρήση τριαδικών διαγραμμάτων C/O/H, βασίζονται σε αφαιρετικό σχεδιασμό για να προσεγγίσουν βιοδιυλιστηριακά προβλήματα και να απλοποιήσουν την πολυπλοκότητα πριν τη βελτιστοποίηση. Μοντέλα για τη σύντομη βελτιστοποίηση, μέσω ανάπτυξης διαδοχικής και διακλαδωμένης υπερδομής, είναι και αυτά διαθέσιμα (Zondervan et al. 2011, Bao et al. 2011, Ng et al. 2013).

Πρόσφατη μελέτη (Floudas et al. 2013), τονίζει το δυναμικό μιας πολυεπίπεδης προσέγγισης για την αντιμετώπιση πολύπλοκων και μεγάλων προβλημάτων στον τομέα. Χωρίς συμβιβασμούς στην αυστηρότητα της συστηματικής μεθοδολογίας, η πολυεπίπεδη προσέγγιση συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης διεργασιών με τα πρακτικά προβλήματα από την πραγματική ζωή της βιομηχανίας.

## 2.4 Συνεισφορά διατριβής

Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω εκτενείς μελέτες και μέθοδοι σύνθεσης διεργασιών βιοδιυλιστηρίων είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία. Οι μεθοδολογίες που παρουσιάστηκαν βασίζονται σε μια προσέγγιση «όλα προς όλα», όπου τα δίκτυα των διεργασιών διαμορφώνονται από όλους τους πιθανούς συνδυασμούς ρευμάτων και διεργασιών. Η προσέγγιση των προβλημάτων ωστόσο κρίνεται επαρκής σε περιπτώσεις λίγων ρευμάτων και διεργασιών, αλλά σε μεγαλύτερα προβλήματα οδηγεί στον ατέρμονο και εξαντλητικό υπολογισμό συνδέσεων, μεγαλώνοντας το βαθμό πολυπλοκότητας του προβλήματος.

Στόχος της διατριβής είναι η αξιοποίηση των τεχνικών της σύνθεσης διεργασιών και η ανάπτυξη μιας συστημικής γενικευμένης μεθοδολογίας. Η προσέγγιση παρουσιάζεται μέσω ενός δομικού γράφου, με ιδιότητες που θα επιτρέπουν την γενίκευση σε εφαρμογές υψηλής κλίμακας. Η επιστημονική συνεισφορά της παρούσας διατριβής παρουσιάζεται συγκεντρωτικά παρακάτω:

- Ανάπτυξη τεχνικών σύνθεσης διεργασιών προς επίτευξη συστημικής σύνθεσης μονοπατιών: Η μεθοδολογία σύνθεσης στηρίζεται στη δομημένη και συστημική σχέση μεταξύ των μονάδων τροφοδοσίας, διεργασιών και χημικών. Ο συγκεκριμένος τρόπος σύνδεσης των στοιχείων συμβάλλει στην γενίκευση των προβλημάτων σύνθεσης και επιτρέπει την εισαγωγή ιδιοτήτων και σχέσεων των ρευμάτων με τις διεργασίες, συμβάλλοντας έτσι στη μελέτη εφαρμογών υψηλής κλίμακας και αποφεύγοντας τον εξαντλητικό υπολογισμό πιθανοτήτων και συνδέσεων. Η συστημική σύνθεση και η γενίκευση, συμβάλλει στην ανάπτυξη και επέκταση της μεθοδολογίας σε μεγαλύτερα, αλλά και διαφορετικά προβλήματα (πχ. ρεύματα αποβλήτων, ολοκλήρωση με διαφορετικού τύπου διεργασίες)
- Στήριξη πολυκριτηριακών αποφάσεων: Η μαθηματική προτυποποίηση της σύνθεσης επιτρέπει την εισαγωγή ενός ή παραπάνω κριτηρίων αξιολόγησης των αλυσίδων σύνθεσης. Το κόστος, οι εκπομπές αερίων ρύπων, η κατανάλωση ενέργειας ή νερού μπορούν να μελετηθούν ταυτόχρονα, οδηγώντας σε αναλύσεις αποκλίσεων και στην επιλογή χαρτοφυλακίου βέλτιστων λύσεων.
- Σύνδεση με Ανάλυση Κύκλου Ζωής (AKZ): Η αξιολόγηση διεργασιών προς την επιλογή βέλτιστων προϊόντων οδηγεί στη διαμόρφωση λίστας κερδοφορίας. Ο συνδυασμός με στοιχεία AKZ διαμορφώνει νέες λίστες με προϊόντων που εξασφαλίζουν και οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα.
- Σύνδεση με γνωσιολογικά εργαλεία: Ο γενικευμένος τρόπος της σύνθεσης και αναπαράστασης των μονάδων του βιοδιυλιστηρίου προσφέρει δυνατότητες σύνδεσης με γνωσιολογικά εργαλεία όπως οι οντολογίες. Οι οντολογίες, κάνοντας χρήση της δομής της σύνθεσης και της φυσικής γλώσσας, οδηγούν στη διαμόρφωση ενός αυτοματοποιημένου τρόπου αριστοποίησης των μονάδων.
- Ανάπτυξη ολοκληρωμένου πλαισίου εφαρμογής: Η μεθοδολογία που έχει προταθεί συντελεί στη διαμόρφωση ενός ολοκληρωμένου πλαισίου μελέτης και αξιολόγησης βιοδιυλιστηριακών μονάδων διαφορετικής κλίμακας. Το πλαίσιο

μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πρώιμες μελέτες επενδύσεων ως εργαλείο στήριξης αποφάσεων.

Η προσέγγιση παρουσιάζεται μέσω δύο διαφορετικών βιοδιυλιστηρίων. Το πρώτο αξιοποιεί υπολείμματα καλαμποκιού, ξυλείας, αστικά απόβλητα και φυτικά έλαια, ενώ το δεύτερο βασίζεται στο διαχωρισμό λιγνοκυτταρινούχας πρώτης ύλης. Οι επόμενες ενότητες παρουσιάζουν την μεθοδολογία σύνθεσης και τις εφαρμογές της. Επιπλέον, συζητούνται, ανά περίπτωση τυχόν περιορισμοί όπου υπάρχουν.

# Κεφάλαιο 3

## Αναπαράσταση Προβλήματος

## 3.1 Εισαγωγή

Τα Κεφάλαια 3, 4 και 5 παρουσιάζουν τη μεθοδολογία σύνθεσης βιοδιυλιστηριακών διεργασιών. Στο Κεφάλαιο 3, εισάγεται η συστημική δομική μονάδα που χρησιμοποιείται για να συνθέσει δομές, υπερδομές και αναπαραστάσεις των προβλημάτων που διαμορφώνονται. Στη συνέχεια εξηγείται ο τρόπος σύνθεσης των μονάδων μέσα από τη συστημική προσέγγιση που υιοθετείται. Η συστημική προσέγγιση διασφαλίζει τη δυνατότητα γενίκευσης του προβλήματος και την περαιτέρω ανάπτυξη της μεθοδολογίας σε πρόβλημα βελτιστοποίησης. Στα Κεφάλαια 4 και 5 αναπτύσσεται το μαθηματικό πρότυπο και ο τρόπος επίλυσης του προβλήματος.

## 3.2 Επίπεδα Ανάλυσης και Λήψης Αποφάσεων

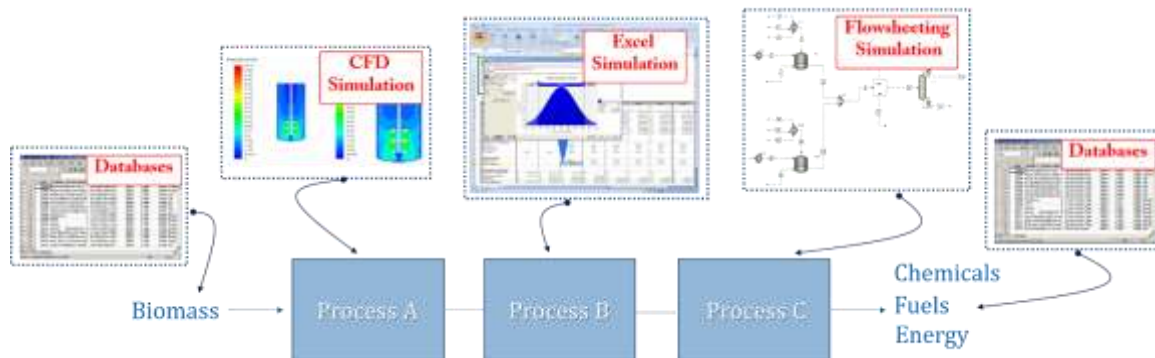
Η εξέταση ολόκληρης της αλυσίδας αξιοποίησης της βιομάζας ξεκινά από τις μονάδες προεπεξεργασίας της και τελειώνει με την παραγωγή χημικών και καυσίμων. Η αλυσίδα παραγωγής καθορίζεται από τις επιμέρους μονάδες-διεργασίες που συνδυάζονται για να ολοκληρώσουν την μετατροπή των πρώτων υλών σε προϊόντα.

Συνήθως, τα πρωτογενή δεδομένα προέρχονται από διαφορετικές πηγές (δεδομένα από εταιρείες, ερευνητικά κέντρα, πιλοτικές εφαρμογές) και η σύνθεση τους συνδυάζει στοιχεία με σημαντικό ποσοστό ανομοιογένειας. Έτσι, για παράδειγμα, μπορεί να έχουμε δεδομένα που σχετίζονται με μοντέλα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής που αφορούν μέρη των μονάδων (πχ. αντιδραστήρες), ολόκληρα ροοδιαγράμματα διεργασιών (πχ. ζύμωση αερίου σύνθεσης προς παραγωγή αιθανόλης), αλλά και δεδομένα σε φύλλα επεξεργασίας όπως το Excel (πχ. αποδόσεις, ροές ρευμάτων).

Στο Σχήμα 3.1 επιχειρείται η παρουσίαση ενός παραδείγματος ετερογένειας των δεδομένων. Η διεργασία συντίθεται από 3 επιμέρους διεργασίες που περιλαμβάνουν την επεξεργασία της βιομάζας και καταλήγουν στη παραγωγή χημικών και ενεργειακών προϊόντων. Οι διεργασίες, που συνθέτουν την αλυσίδα ενδέχεται να συνδυάζουν δεδομένα σε διαφορετικό επίπεδο λεπτομέρειας. Για παράδειγμα, στην πρώτη μονάδα (διεργασία A), η επεξεργασία μπορεί να περιγράφεται από ένα υπολογιστικό πρότυπο σε μορφή μοντέλων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) για αεριοποίηση. Η δεύτερη μονάδα (διεργασία B) επεξεργάζεται, μέσω της ζύμωσης, το αέριο σύνθεσης που εξέρχεται από τη πρώτη, με διαθέσιμα δεδομένα προσομοίωσης σε μορφή



υπολογιστικών φύλλων (Excel). Ακολουθεί η τελευταία διεργασία (διεργασία C), η οποία περιγράφεται από ένα λεπτομερές μοντέλο αφυδάτωσης αιθανόλης (ρεύμα εξόδου της B) προς παραγωγή αιθυλενίου. Οι διαθέσιμες πληροφορίες αφορούν κάθε μονάδα εξοπλισμού, τα ρεύματα (συστάσεις, τιμές, καθαρότητες) τα οποία μπορεί να είναι διαθέσιμα σε μορφή πινάκων.



Σχήμα 3.1 Αλυσίδα παραγωγής χημικών και προϊόντων από βιομάζα

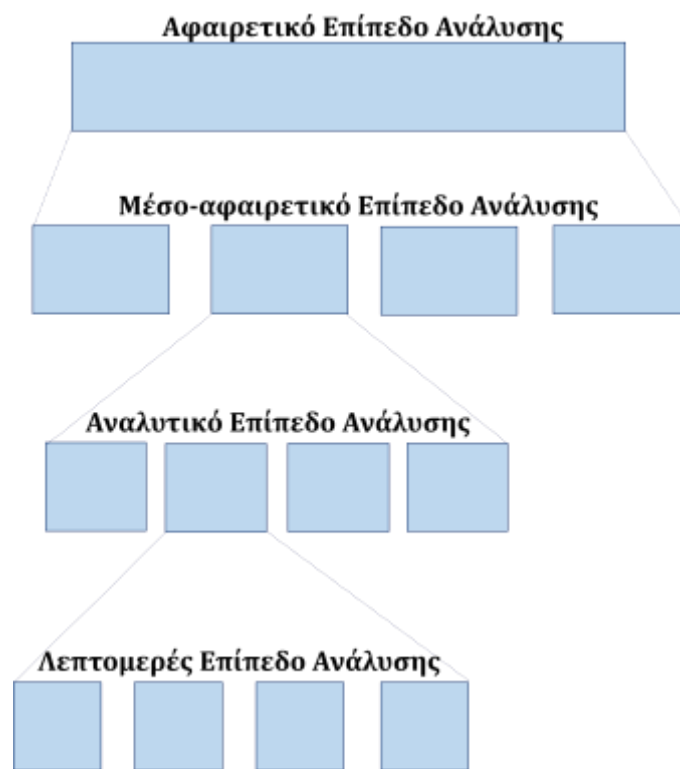
Το παράδειγμα αναφέρεται σε δεδομένα διαφορετικού επιπέδου λεπτομέρειας. Κατ' επέκταση διαφέρουν και τα επίπεδα ανάλυσης μεταξύ τους και μπορεί να λειτουργήσουν ως περισσότερο ή λιγότερο αφαιρετικά. Τα επίπεδα ανάλυσης υπαγορεύονται από τις εφαρμογές και την έκταση λεπτομέρειας της κάθε μελέτης. Συνίσταται ένα ιεραρχημένο σύστημα πολλαπλών επιπέδων όπου η αφαιρετική προσέγγιση κυριαρχεί στα πρώτα στάδια ενώ περιορίζεται σε επόμενα. Στο κάθε επίπεδο μία ή περισσότερες διεργασίες αποτελούν τη δομική μονάδα ανάλυσης. Ένα πολλαπλό σύστημα ιεράρχησης καταδεικνύεται στο Σχήμα 3.2. Το σύστημα υποθέτει 4 επίπεδα ιεράρχησης που περιλαμβάνουν :

- Ένα αφαιρετικό επίπεδο ανάλυσης, όπου η δομική μονάδα αναφέρεται σε ολόκληρο το σύστημα παραγωγής ή σε ολόκληρη την αλυσίδα εφοδιασμού.
- Ένα μέσο-αφαιρετικό επίπεδο ανάλυσης, όπου η δομική μονάδα αναφέρεται σε μεμονωμένες εργοστασιακές διεργασίες που παράγουν τελικά και ενδιάμεσα προϊόντα π.χ. μονάδα πυρόλυσης, αεριοποίησης, παραγωγής βιοαθανόλης.

- Ένα αναλυτικό επίπεδο ανάλυσης όπου η δομική μονάδα αναφέρεται σε μεμονωμένα τμήματα του εργοστασίου που περιέχουν ένα σύνολο εξοπλισμού π.χ. προεπεξεργασία, μετατροπή, διαχωρισμός.
- Ένα λεπτομερές επίπεδο ανάλυσης, όπου η δομική μονάδα αναφέρεται σε μεμονωμένα κομμάτια εξοπλισμού π.χ. αντιδραστήρας ζύμωσης, αεριοποιητής.

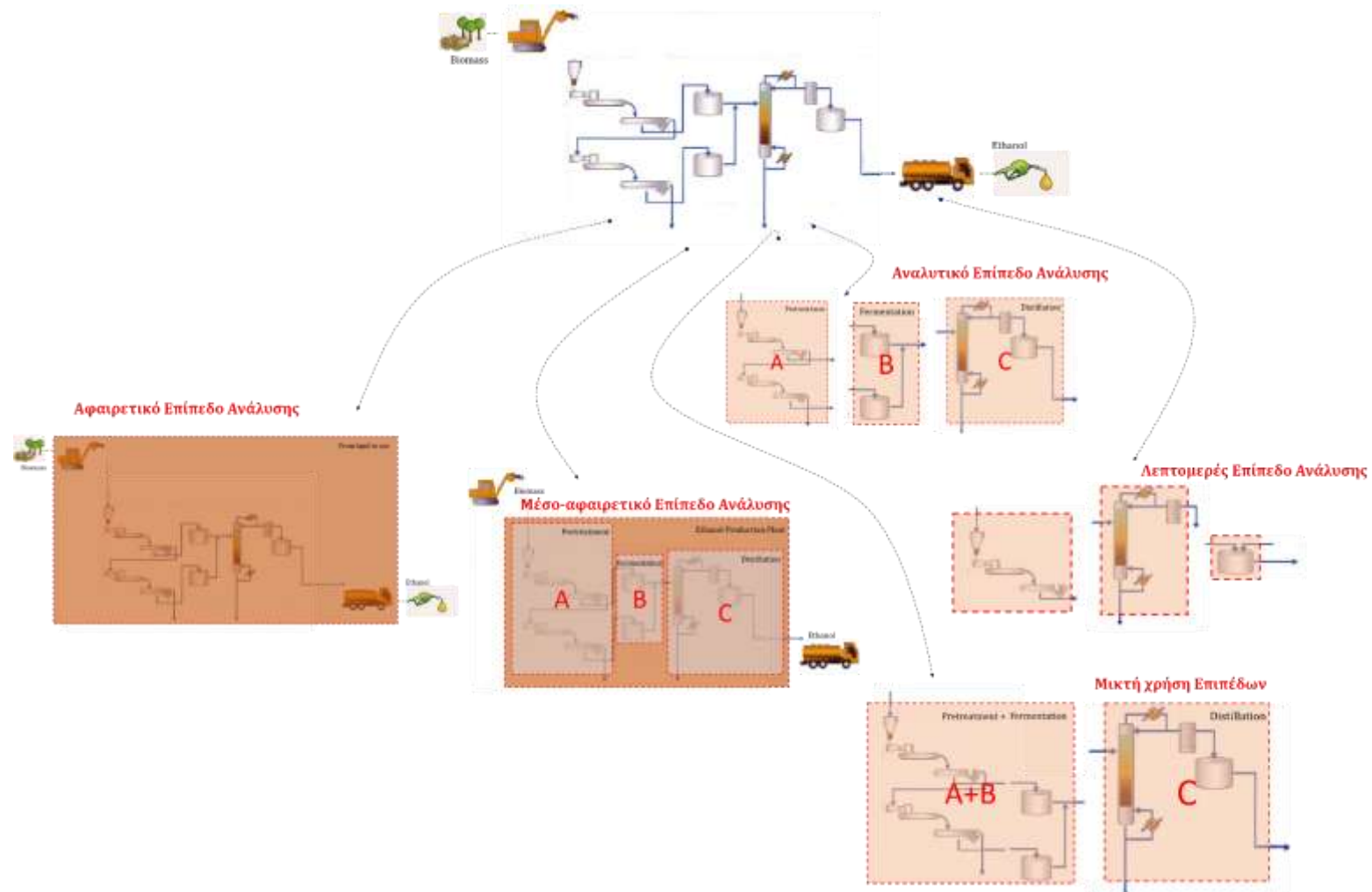
Βιβλιογραφικά παραδείγματα αφαιρετικού επιπέδου δίνονται από τους Patel et al. 2006, Mathews et al. 2011, Martin και Grossman 2012, Douglas et al. 2011. Μεσο-αναλυτική και αναλυτική προσέγγιση χρησιμοποίησαν οι Wooley et al. 1999 και οι Haaset al. 2006. Οι μελέτες σε επίπεδο αναλυτικό, προορίζονται για να διακρίνουν τις διαφορές μεταξύ τεχνολογιών επεξεργασίας με άλλες αποδόσεις και κόστη. Αντίθετα οι Blasi 2008, Bridgwater et al. 1999, Wurzenberger et al. 2002, εξετάζουν τις βιοδιεργασίες μέσα από ένα λεπτομερές επίπεδο ανάλυσης.

Είναι προφανές πως το ζητούμενο είναι η συστηματική αξιοποίηση όλων των διαθέσιμων πηγών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μια γενικευμένη προσέγγιση που να περιλαμβάνει την ολοκλήρωση και τον επιμερισμό των δεδομένων. Ο επιμερισμός ορίζει τη πορεία από τα αφαιρετικά προς τα λεπτομερή πρότυπα, όπου για τη μετάβαση από το ένα επίπεδο στο άλλο στοιχειοθετείτε πρόσθετη πληροφορία. Ως εκ τούτου, ο επιμερισμός τις περισσότερες φορές είναι ανέφικτος. Αντίθετα, η πορεία ολοκλήρωσης είναι εφικτή, καθώς σηματοδοτεί τη μετάβαση από αναλυτικά σε αφαιρετικά μοντέλα, όπου αυτό απαιτούνται λιγότερα δεδομένα.



Σχήμα 3.2 Επίπεδα ανάλυσης μονάδων

Η χρήση των επιπέδων μπορεί να είναι μεμονωμένη ή συνδυαστική (πολυεπίπεδη). Η συνδυαστική εφαρμογή ενσωματώνει χρήση διαφορετικών επιπέδων κατά μήκος μιας αλυσίδας. Το Σχήμα 3.3 παρουσιάζει τη συνολική διεργασία παραγωγής της αιθανόλης. Όλη η αλυσίδα παραγωγής, συμπεριλαμβανομένης και της τροφοδοσίας, αποτελεί το αφαιρετικό επίπεδο ανάλυσης και εξυπηρετεί έναν πιθανό σύντομο και πρόχειρο υπολογισμό ρευμάτων εισόδου και εξόδου. Σε μέσο-αφαιρετικό επίπεδο η ανάλυση στοχεύει στην εξέταση και σύγκριση μιας τεχνολογίας παραγωγής (πχ. βιοχημική επεξεργασία βιομάζας προς παραγωγή αιθανόλης ή θερμική επεξεργασία) ως προς την απόδοση, το κόστος και την καθαρότητα του προϊόντος. Λεπτομερή πρότυπα απαιτούνται για τη διεξοδική μελέτη του αντιδραστήρα παραγωγής αιθανόλης. Η χρήση πολλαπλών επιπέδων είναι εφικτή, όπως καταδεικνύεται από το Σχήμα. Οι μελέτες της διατριβής επικεντρώνονται σε αφαιρετικό και μέσο-αφαιρετικό επίπεδο ανάλυσης, καθώς στόχος είναι η ανάπτυξη μιας πρωταρχικής - αφαιρετικής προσέγγισης βιοδιυλιστηριακής σύνθεσης με τον ελάχιστο απαιτούμενο αριθμό δεδομένων.



Σχήμα 3.3 Παράδειγμα πολυεπίπεδης προσέγγισης αλυσίδας αξιολόγησης βιομάζας.

### 3.3 Αφαιρετικές μονάδες: γενικά στοιχεία

Η προσέγγιση απαιτεί τον ορισμό μιας αφαιρετικής μονάδας που επιτρέπει:

- τον καθορισμό της από ελάχιστα στοιχεία σύνθεσης
- ανεξαρτησία αναπαράστασης
- αρθρωτή δομή (modularity)

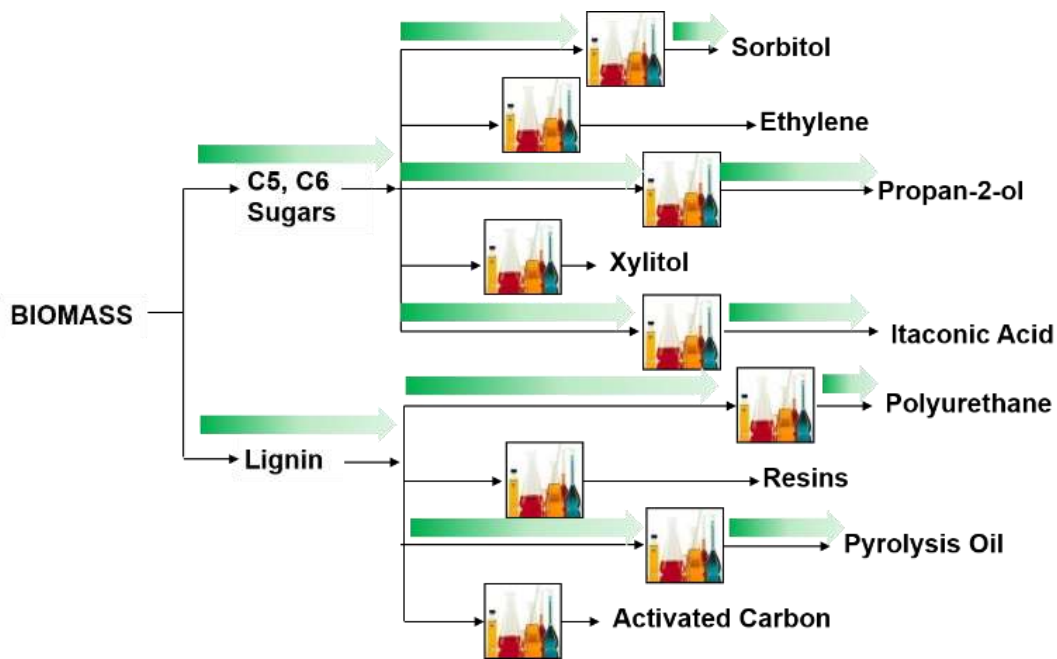
Οι συστοιχίες διεργασιών αποτελούνται από μονάδες μετατροπής, προϊόντα, πρώτες ύλες και ενδιάμεσα. Κάθε μονάδα μετατροπής διαθέτει 3 βασικά στοιχεία: (α) την πρώτη ύλη (βιομάζα), (β) κάποιο ενδιάμεσο χημικό προϊόν ή ένα τελικό προϊόν. Η παραπάνω τριάδα καθορίζει ροές εισόδου και εξόδου μιας μονάδας. Η διεργασία συνδέεται με την τριάδα μέσω ιδιοτήτων (έχει ως είσοδο, παράγει, έχει ως έξοδο κλπ). Για παράδειγμα, μια μονάδα έχει ως είσοδο ένα είδος βιομάζας, μια μονάδα έχει ως έξοδο ένα ενδιάμεσο χημικό προϊόν. Τα χαρακτηριστικά της τριάδας δημιουργούν τα παρακάτω σύνολα:

- είδη βιομάζας
- ενδιάμεσα χημικά
- τελικά προϊόντα

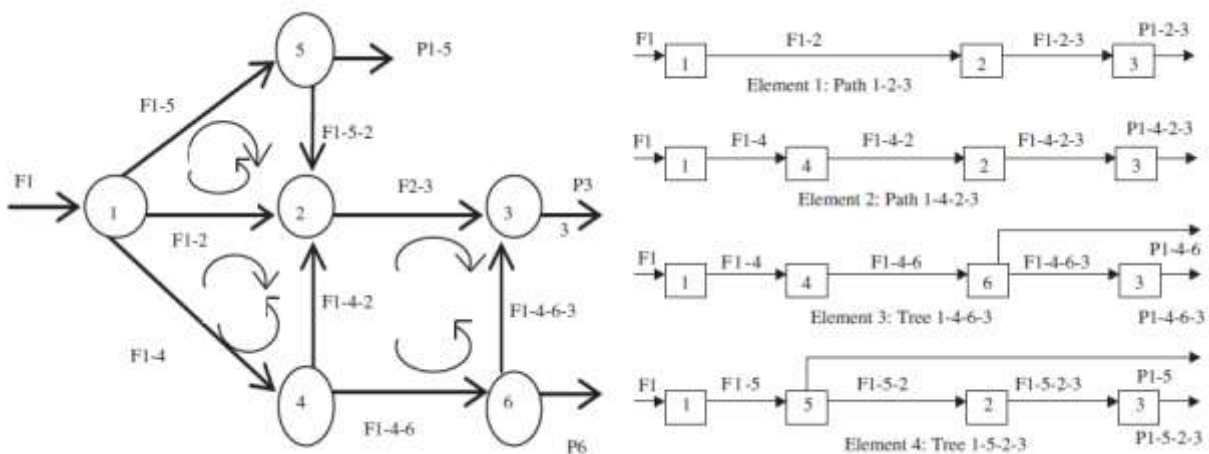
Οι διεργασίες που λαμβάνουν μέρος στην αλυσίδα κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την είσοδό του σε:

- διεργασίες επεξεργασίας βιομάζας
- διεργασίες επεξεργασίας χημικών

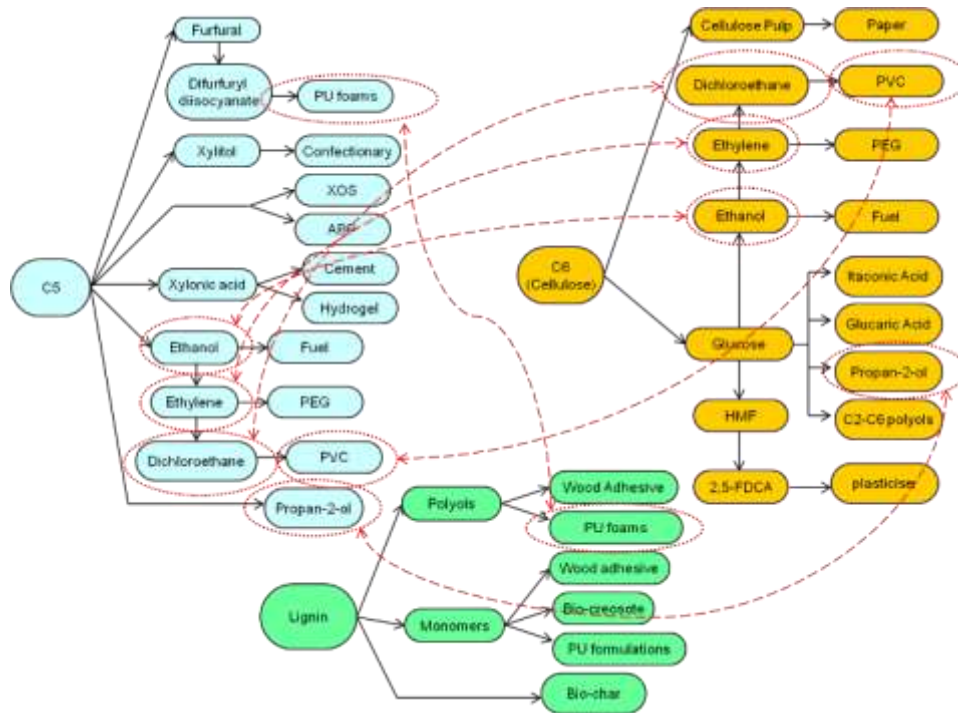
Οι συμβατικές αναπαραστάσεις τέτοιων μονάδων έχουν τη δενδροειδή μορφή του Σχήματος 3.4 ή την εξαντλητική αναπαράσταση του Σχήματος 3.5. Οι δεντρικές αναπαραστάσεις είναι απλές αλλά δεν εξυπηρετούν την αυτονομία της αναπαράστασης σε όρους σύνθεσης. Προσθήκη νέων όρων και μονάδων μπορεί να αναδιανείμει τη δεντρική αναπαράσταση. Για παράδειγμα, η εισαγωγή ενός ενδιάμεσου χημικού μπορεί να αλλάξει τη συνολική δομή της δεντρικής αναπαράστασης.



Σχήμα 3.4 Δενδροειδής αναπαράσταση νέων τεχνολογιών με βάση λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα



Σχήμα 3.5 Εξαντλητική αναπαράσταση συνδέσεων (Sadhukhan et al. 2008)  
 Το Σχήμα 3.6 παρουσιάζει ακόμα ένα παράδειγμα δενδροειδούς αναπαράστασης πραγματικού βιοδιυλιστήριου.

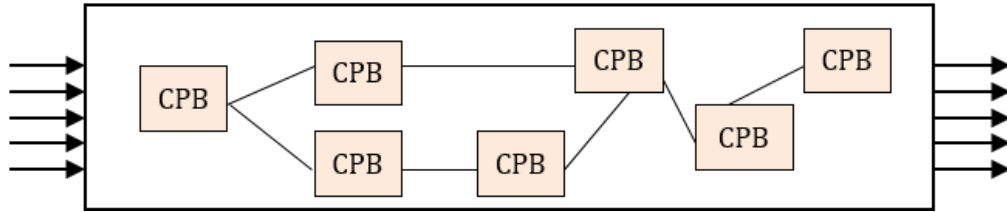


Σχήμα 3.6 Κοινά προϊόντα και μονοπάτια επεξεργασίας σε δενδροειδή αναπαράσταση

### 3.3.1 Μονάδες Αφαιρετικού Σχεδιασμού (ΜΑΣ) και διμερείς γράφοι

Με βάση της συζήτησης της προηγούμενης ενότητας αναζητείται μοναδιαία δομική μονάδα σύνθεσης που θα μπορεί να αυτονομηθεί σε προβλήματα σύνθεσης. Η Μονάδα αφαιρετικού Σχεδιασμού ΜΑΣ-(Compartmental Processing Blocks (CPB)) εισάγεται για αυτό ακριβώς το σκοπό και εκφράζει μια αφαιρετική προσέγγιση της που ορίζεται από συσχέτιση ρευμάτων εισόδου/ εξόδου και τη φύση της διεργασίας.

Η ΜΑΣ μπορεί να αναπαριστά μια ολόκληρη βιομηχανική εγκατάσταση (π.χ. πυρόλυση, αεριοποίηση), ένα τμήμα μιας μονάδας επεξεργασίας (π.χ. προ-επεξεργασία, μετατροπή, τον καθαρισμό/καθαρισμού), ή ένα κομμάτι του εξοπλισμού (π.χ. ζυμωτήριο, αεριοποιητή). Ο διαφορετικός τρόπος προσέγγισης (δλδ. έμφαση σε ολόκληρα τμήματα μονάδων ή ένα κομμάτι του εξοπλισμού) καθορίζει το επίπεδο ανάλυσης και παραμένει βαθμός ελευθερίας. Οι μονάδες ΜΑΣ μπορούν να συνδυαστούν επιλεκτικά σε απλές ή σύνθετες (ολοκληρωμένες) διαδρομές παραγωγής. Το Σχήμα 3.7 απεικονίζει τις συνδέσεις των μονάδων προς μια ολοκληρωμένη διαδρομή παραγωγής.



Σχήμα 3.7 Μονάδες Αφαιρετικού σχεδιασμού και οι συνδέσεις τους

### 3.3.1.1 Διμερής κατευθυνόμενος Γράφος (ΔΓ)

Για το σκοπό της διατριβής η ΜΑΣ ορίζεται σαν Διμερής κατευθυνόμενος Γράφος (ΔΓ) με διακριτά στοιχεία που αντιστοιχούν στις

- πρώτες ύλες,
- τα ενδιάμεσα και
- τα τελικά προϊόντα.

Έστω ότι:

- $R: \{r\}$  πρώτες ύλες (κόμβος εισόδου-intro nodes)
- $G: \{g\}$  ενδιάμεσα χημικά (χημικά πύλης- gate chemicals ή/και κόμβος πύλης- gate nodes)
- $P: \{p\}$  προϊόντα (τελικοί κόμβοι-κόμβοι προϊόντων)
- $L^R: \{l^R\}$ , τεχνολογίες που επεξεργάζονται πρώτη ύλη
- $L^G: \{l^G\}$ , τεχνολογίες που επεξεργάζονται ενδιάμεσα χημικά

τότε η ΜΑΣ ορίζεται ως ο γράφος :

$$BBR = (\tilde{M}, \tilde{T}, \tilde{P}, w)$$

- Το  $\tilde{M}$  αντιπροσωπεύει τις θέσεις-γραφήματα (διάγραμμα κόμβων), που αποτελούνται από ξεχωριστά σύνολα τα

$$\tilde{M} \equiv R \cup G \cup P$$

- Το  $\tilde{T}$  αντιπροσωπεύει το σύνολο των μεταβάσεων (διάγραμμα ράβδων) που αποτελούνται από σύνολα για κάθε μονάδα επεξεργασίας, ήτοι

$$\tilde{T} = L^R \cup L^G$$

Ωστόσο τα σύνολα  $L^R$  and  $L^G$  δεν είναι κατ'ανάγκη ασύνδετα.

- Το  $\tilde{P}$  αναλογεί σε τόξα ορισμένα μέσα από απεικονίσεις εφικτότητας,



$$\tilde{P} \in (R \times L^R) \cup (G \times L^G)$$

- Το  $w$  αφορά στους δείκτες βαρύτητας. Οι δείκτες βαρύτητας έχουν συσχετισθεί με τις δυαδικές μεταβλητές του μαθηματικού μοντέλου (Κεφάλαιο 5), όπου μπορεί κανείς ανάλογα να διαφοροποιεί το πρόβλημα ως προς κάποια συγκεκριμένη παράμετρο (πχ. ως προς κάποια συγκεκριμένη τεχνολογία πχ. αεριοποίηση, ή κάποιο προϊόν κλπ.).

Ο γράφος είναι διμερής, καθώς τα μονοπάτια ξεκινούν από έναν κόμβο και καταλήγουν σε άλλον (δεν υπάρχουν μονοπάτια που ξεκινούν και τελειώνουν στον ίδιο κόμβο). Το ΔΓ δεν αντιστοιχεί σε ένα πλήρες διμερές γράφημα (συνδέσεις όλων-με-όλα), που είναι η πιο συχνή μεθοδολογία ανάπτυξης υπερδομών που συναντάται στη βιβλιογραφία. Αντ' αυτού, περιέχει όλες τις ιδιότητες ενός πλέγματος Πέτρι (Petri net), προσφέροντας μια αναπαράσταση που περιλαμβάνει την επιλογή, την επανάληψη, και την ταυτόχρονη εκτέλεση.

### 3.3.2 Ανάπτυξη υπερδομών

Η υπερδομή αναπτύσσεται μέσα από κοινές εισόδους και εξόδους των διαθέσιμων γράφων. Έστω:

- $r_1 \in R$  δίνει είσοδο στη μονάδα διεργασιών  $l_1^R \in L^R$
- $g_1 \in G$  δίνει είσοδο στη μονάδα διεργασιών  $l_2^G \in L^G$
- $l_1^R \in L^R$  λαμβάνει εισόδους από τον κόμβο της τροφοδοσίας  $r_1 \in R$
- $l_2^G \in L^G$  λαμβάνει εισόδους από τους κόμβους του ενδιάμεσου χημικού  $g_1 \in G$
- $p_1 \in P$  λαμβάνει είσοδο από την μονάδα διεργασιών  $l_2^G \in L^G$

Τα κοινά στοιχεία εισόδου και εξόδου οδηγούν στη σύνθεση αλυσίδων όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8 Αναπαράσταση αλυσίδας αξιοποίησης βιομάζας με χρήση γράφων

Η αναπαράσταση μιας πολύπλοκης αλυσίδας αξιοποίησης αποτελείται από συνδυασμό γράφων. Οι συνδυασμοί των γράφων διαμορφώνουν ένα σύνολο συνδέσεων με

αποτέλεσμα μια υπερδομή. Στην υπερδομή τα τόξα μεταφράζονται σε ροές μάζας, οι κόμβοι σε απλές ή πολλαπλές εξόδους (πρώτες ύλες), απλές/ή πολλαπλές εισόδους (προϊόντα), ή σε μονές ή πολλαπλές εισόδους και εξόδους (χημικά πύλης).

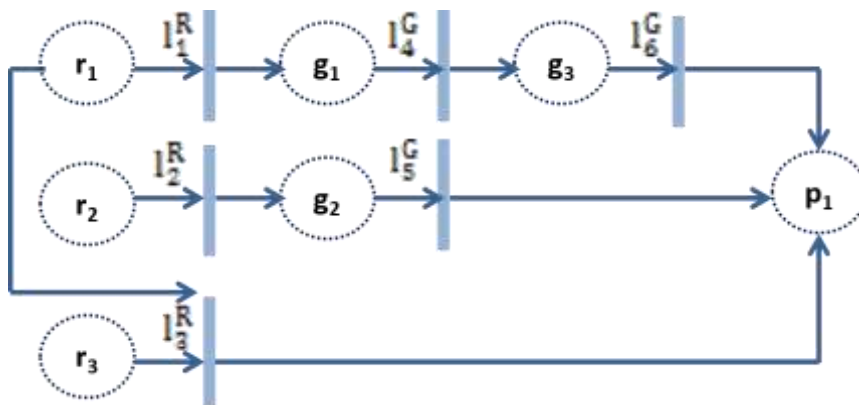
Λαμβάνοντας υπόψη τους κόμβους μετάβασης, συμβολίζουμε  $I(I^R)$ ,  $I(I^G)$  και  $O(I^R)$ ,  $O(I^G)$  τις εισόδους και εξόδους για κάθε μετάβαση  $I^R$  και  $I^G$  αντίστοιχα. Θεωρούμε ένα σύστημα 3 πρώτων υλών, 3 ενδιάμεσων χημικών, 1 προϊόντος και 6 διεργασιών, όπως φαίνεται στην παρακάτω αναπαράσταση:

$$R: \{r_1, r_2, r_3\}, G: \{g_1, g_2, g_3\}, P \{p_1\}, L^R \{l_1^R, l_2^R, l_3^R\}, L^G: \{l_1^G, l_2^G, l_3^G\}$$

Το σύνολο των μεταβάσεων δίνεται από:

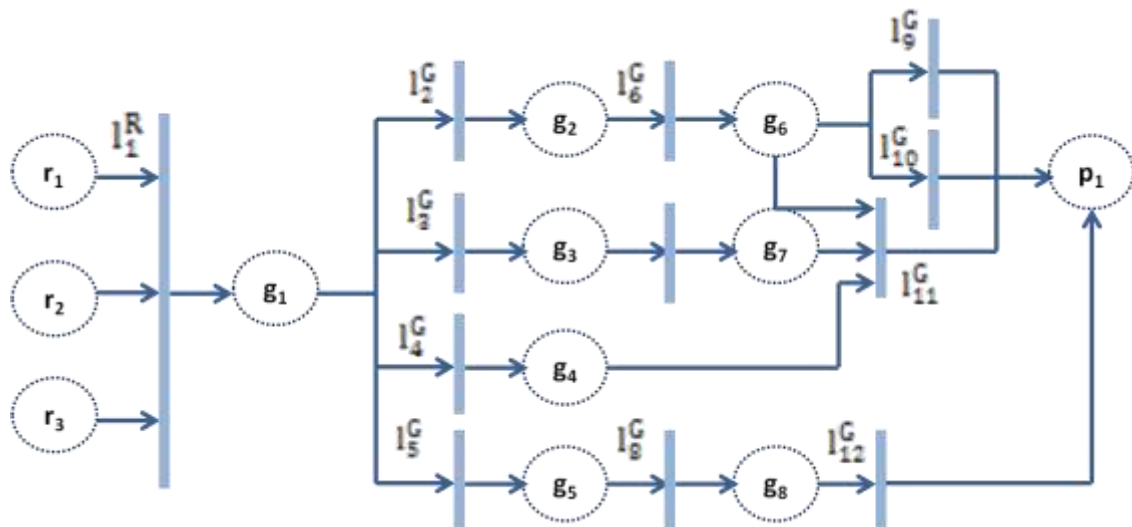
$$\tilde{T} = \tilde{T}^R \cup \tilde{T}^G = L^R \cup L^G = \{l_1^R, l_2^R, l_3^R\} \cup \{l_1^G, l_2^G, l_3^G\}$$

Η αναπαράσταση της υπερδομής των ΔΓ φαίνεται στο Σχήμα 3.9.



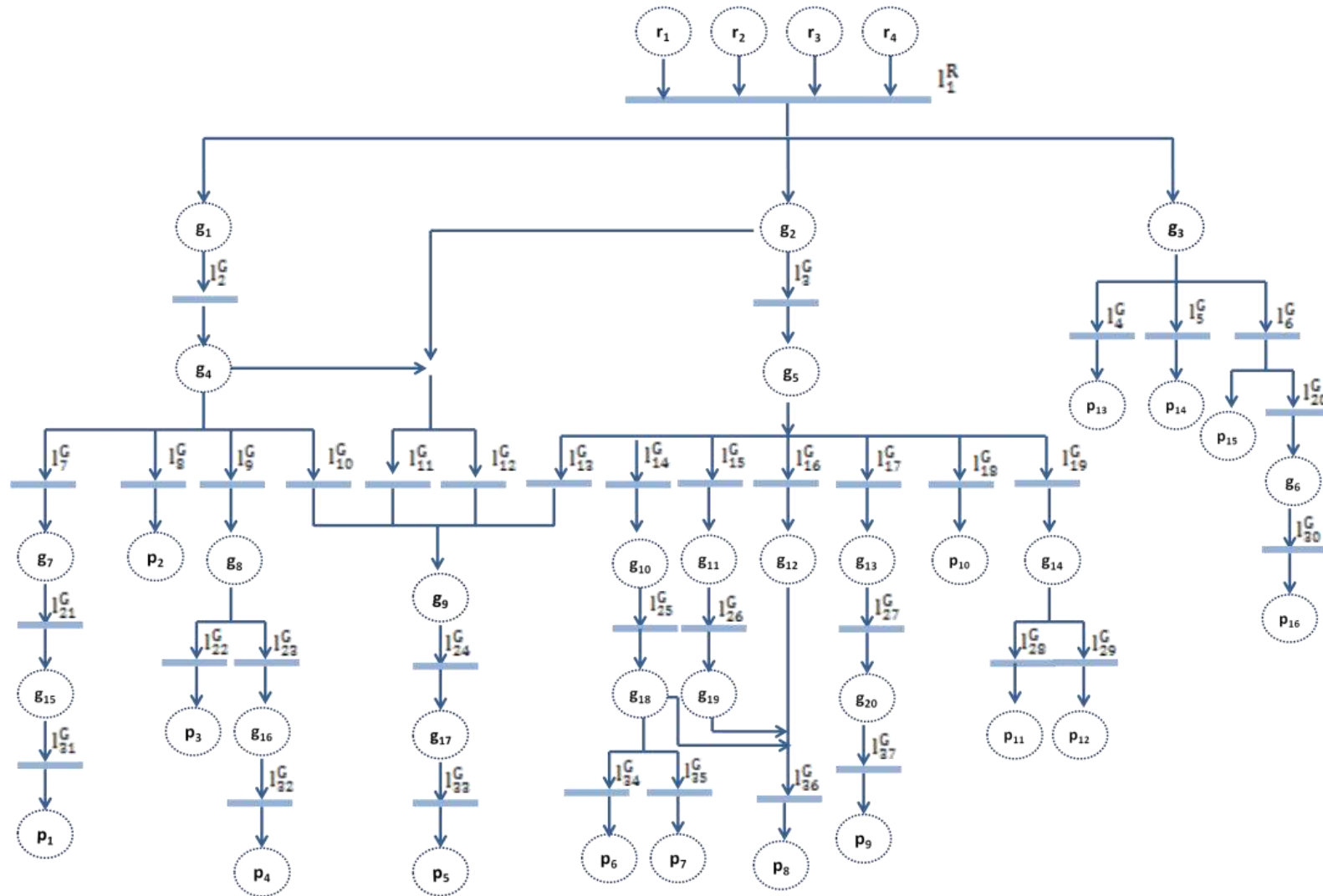
Σχήμα 3.9 Υπερδομή ΔΓ

Απλές διαδρομές παράγονται από απλές ακολουθίες (π.χ..  $r_1, l_1^R, g_1, l_4^G, g_3, l_6^G$ ), ενώ ολοκληρωμένα μονοπάτια προκύπτουν από κόμβους μετάβασης με πολλαπλά τόξα εισόδων και εξόδων (π.χ.  $r_1$  to  $l_1^R$ ,  $r_1$  to  $l_3^R$ ,  $l_3^R$  to  $p_1$ ,  $l_5^G$  to  $p_1$  and  $l_6^G$  to  $p_1$ ). Το Σχήμα 3.10 αναπαριστά τα ΔΓ που παράγουν το προϊόν  $p_1$  από 3 πρώτες ύλες,  $(r_1, r_2, r_3)$ , μέσω 8 ενδιάμεσων χημικών και 5 ολοκληρωμένων διαδρομών:  $l_1^R - l_2^G - l_6^G - l_9^G$ ,  $l_1^R - l_2^G - l_6^G - l_{10}^G$ ,  $l_1^R - l_3^G - l_7^G - l_{11}^G$ ;  $l_1^R - l_4^G - l_{11}^G$  και  $l_1^R - l_5^G - l_6^G - l_{12}^G$ .



Σχήμα 3.10 Αναπαράσταση ΔΓ παραγωγής ενός προϊόντος

Σαν τελευταίο παράδειγμα θα χρησιμοποιηθεί ένα βιοδιυλιστήριο πολλαπλών προϊόντων με είσοδο 4 τύπους βιομάζας (μαλακό ξύλο: άχυρο σίτου, ρυζιού και σκληρό ξύλο: λεύκα και σημύδας), αλυσίδες 37 χημικών τεχνολογιών, 20 ενδιάμεσα και 17 τελικά προϊόντα. Το βιοδιυλιστήριο περιλαμβάνει 3 διεργασίες με πολλαπλές τροφοδοσίες (διάσπαση βιομάζας με οργανικά οξέα-organosolv, διεργασία παράλληλης σακχαροποίησης και ζύμωσης-SSF, διεργασία ξεχωριστής υδρόλυσης κι ζύμωσης-SHF) και 4 ολοκληρωμένες διαδρομές προς παραγωγή αιθανόλης. Για τον γράφο του χρειάζονται 4 αναπαραστάσεις πρώτης ύλης ( $r_1$  με  $r_4$ ), 16 αναπαραστάσεις για τα ενδιάμεσα χημικά ( $g_4$  με  $g_{20}$ ) και 16 για τα τελικά χημικά προϊόντα ( $p_1$  με  $p_{16}$ ) Το ΔΓ της προ-επεξεργασίας ( $I_1^R$ ) διασπά την πρώτη ύλη σε 3 χημικά πύλης: σιρόπι C5 ( $g_1$ ), σιρόπι C6 ( $g_2$ ), και λιγνίνη ( $g_3$ ). 28 τεχνολογίες εφαρμόζονται περαιτέρω για την παραγωγή των παραπάνω ενδιάμεσων χημικών προϊόντων ( $I_2^G$  -  $I_{29}^G$ ). Ο Πίνακας 3.1 παρέχει τον πλήρη κατάλογο των πρώτων υλών, ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων που αποτελούν την αναπαράσταση μέσω ΔΓ της μελέτης περίπτωσης. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται η υπερδομή ΔΓ που προκύπτει.



Σχήμα 3.11 Η υπερδομή ΔΓ βιοδυσλιστηρίου πολλαπλών προϊόντων

Πίνακας 3.1 Στοιχεία πρώτων υλών, ενδιάμεσων και τελικών χημικών προϊόντων

<b>Raw Materials</b>			
wheat straw	r <sub>1</sub>	Poplar	r <sub>3</sub>
Rice	r <sub>2</sub>	Birch	r <sub>4</sub>
<b>Intermediate Chemicals</b>			
<b>Based on C5 Syrup</b>		<b>Based on C6 Syrup</b>	
Hemicellulose syrup (C5 Syrup)	g <sub>1</sub>	Cellulose syrup (sugars)	g <sub>2</sub>
Xylose	g <sub>4</sub>	Glucose	g <sub>5</sub>
Furfural	g <sub>7</sub>	Hydroxymethylfurfural (HMF)	g <sub>10</sub>
Di(furfurilamine) diamine	g <sub>15</sub>	2,5-Furandicarboxylic acid (2,5 FDCA)	g <sub>18</sub>
Xylonic acid	g <sub>8</sub>	Isosorbite	g <sub>19</sub>
1,2,4 Butanetriol	g <sub>16</sub>	Ethylene Glycol	g <sub>12</sub>
<b>Based on Lignin</b>		Glucarate	g <sub>13</sub>
Lignin	g <sub>3</sub>	Adipic Acid	g <sub>20</sub>
Biochar	g <sub>6</sub>	Itaconic Acid	g <sub>14</sub>
<b>Based on C6 Syrup and Xylose</b>			
Ethanol	g <sub>9</sub>	Ethylene	g <sub>17</sub>
<b>Products</b>			
Polyamide <sub>1</sub>	p <sub>1</sub>	2,5 FDCA+1,4 diaminobenzene (polyamide <sub>3</sub> )	p <sub>9</sub>
Xylitol	p <sub>2</sub>	Isopropanol	p <sub>10</sub>
Hydrogel	p <sub>3</sub>	Polyacrylate	p <sub>11</sub>
1,2,4 butanotrinitrate	p <sub>4</sub>	Polyester	p <sub>12</sub>
Bio-PVC	p <sub>5</sub>	Polyurethanes	p <sub>13</sub>
Poly (ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF)	p <sub>6</sub>	Phenol Formaldehyde Resins	p <sub>14</sub>
Polyamide <sub>2</sub>	p <sub>7</sub>	Pyrolysis Oil	p <sub>15</sub>
Poly (ethylene isosorbide 2,5-furandicarboxylate) (PEIF)	p <sub>8</sub>	Carbon Black	P <sub>16</sub>

## Κεφάλαιο 4

Πλαίσιο εφαρμογής και υπολογιστικά πρότυπα

## 4.1 Εισαγωγή

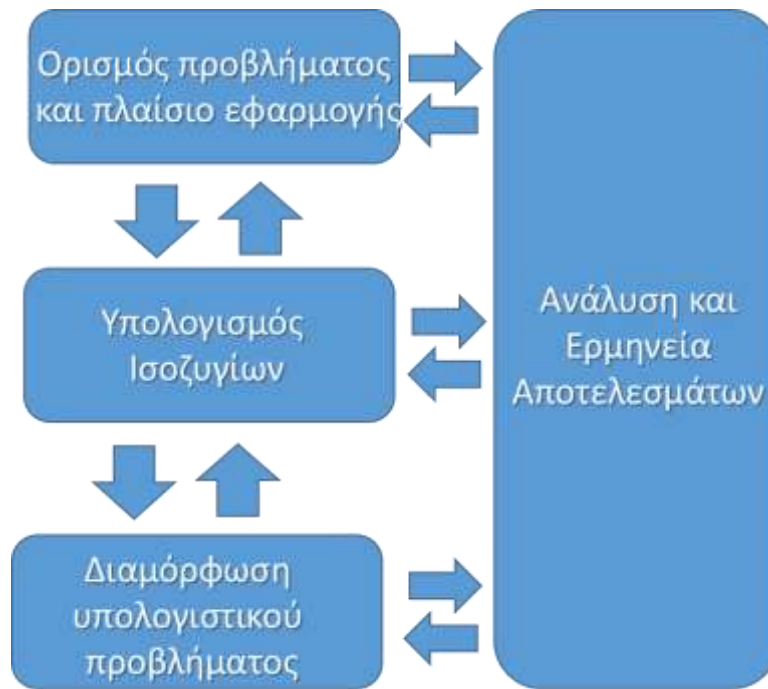
Στο Κεφάλαιο 4, αναπτύσσονται το πλαίσιο εφαρμογής της μεθόδου, καθώς και τα βασικά υπολογιστικά πρότυπα που συνθέτουν το πρόβλημα βελτιστοποίησης που διαμορφώνεται στο Κεφάλαιο 5. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται:

- Η διαδικασία διαμόρφωσης του προβλήματος
- Τα είδη των δεδομένων
- Το πλαίσιο υπολογισμών και υποθέσεις εργασίας για τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας
- Το πλαίσιο υπολογισμών και υποθέσεις εργασίας για τον υπολογισμό του κόστους

## 4.2 Πλαίσιο Ανάλυσης

Τα προτεινόμενα βήματα ανάλυσης παρουσιάζουν ομοιότητες με τα βήματα που εφαρμόζονται σε προβλήματα AKZ (ISO 14040, 14044, 14025). Ειδικότερα, το προτεινόμενο πλαίσιο ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1 και περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Προσδιορισμός σκοπού και πλαισίου εφαρμογής: καθορίζεται το πλαίσιο εφαρμογής και τα κριτήρια αξιολόγησης που απαιτούνται
- Ανάπτυξη ισοζυγίων: συλλογή δεδομένων που απαιτούνται για τον υπολογισμό ισοζυγίων μάζας, ενέργειας, κόστους.
- Διαμόρφωση υπολογιστικού προβλήματος: εκτίμηση επιπτώσεων μαθηματικών προτύπων βελτιστοποίησης του Κεφαλαίου 5.
- Ανάλυση και ερμηνεία αποτελεσμάτων: Παραδείγματα και συζήτηση Κεφαλαίων 6-10. Αναγνώριση σημαντικών σημείων της μελέτης Κεφάλαιο 11.



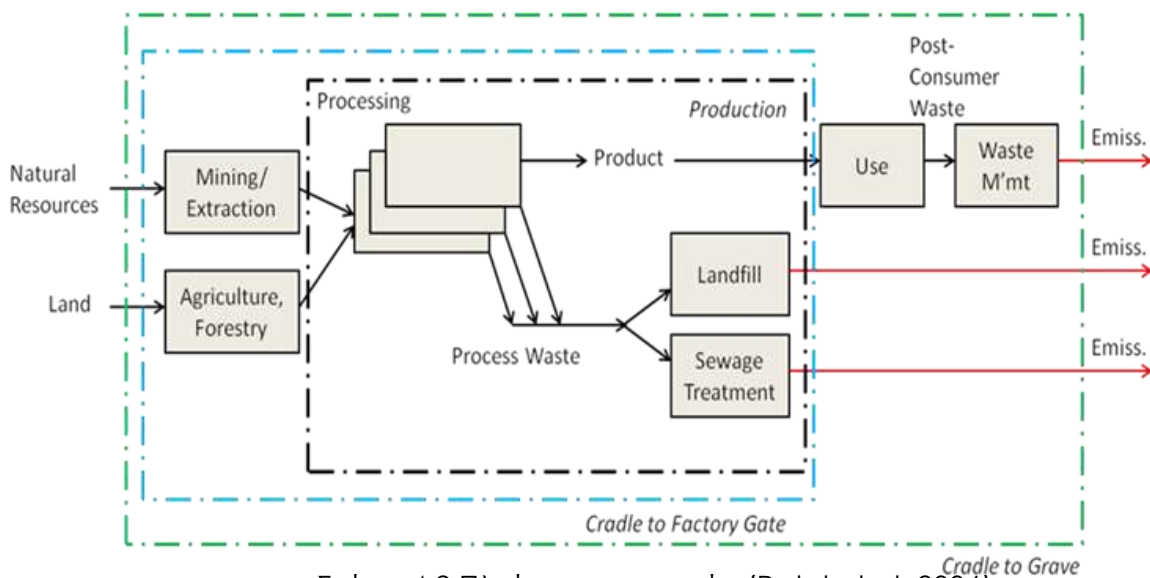
Σχήμα 4.1 Μεθοδολογικό πλαίσιο ανάλυσης

## 4.3 Ορισμός Προβλήματος

### 4.3.1 Πλαίσιο εφαρμογής

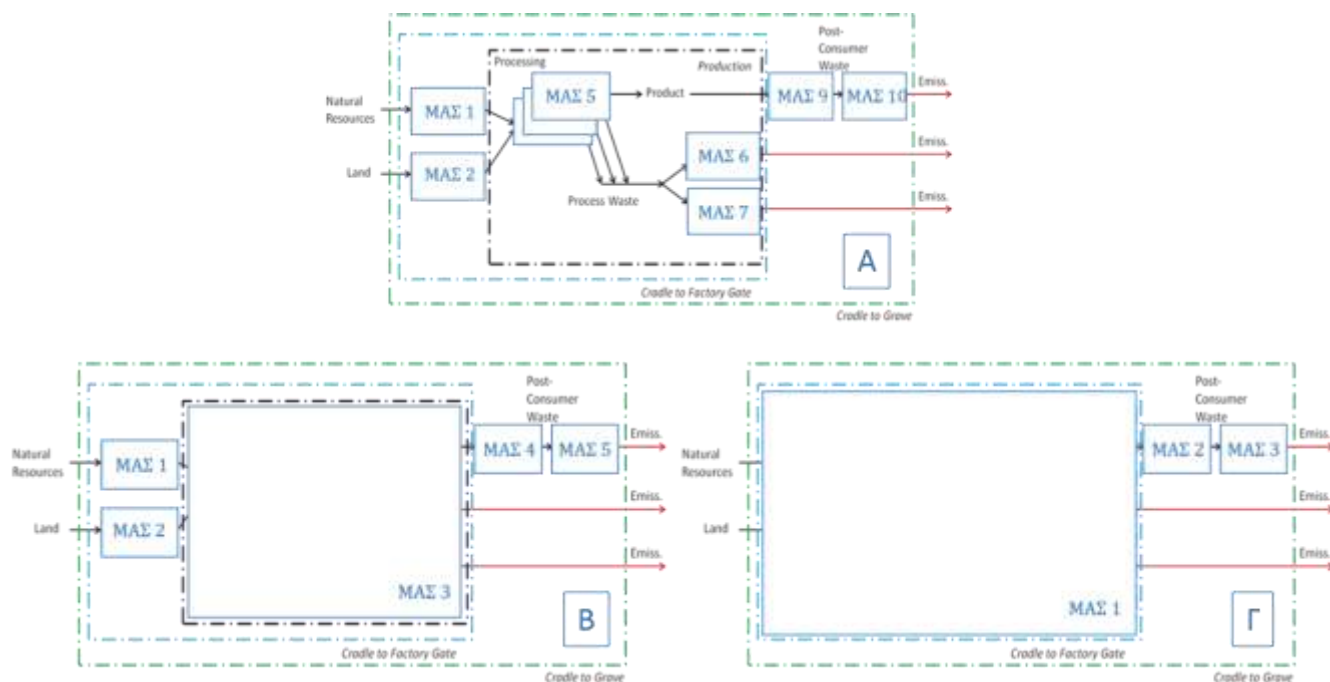
Πλαίσιο Εφαρμογής (ΠΕ) ορίζεται το σύνολο των διεργασιών που καθορίζουν τις εισόδους και εξόδους του συνολικού συστήματος. Ο ορισμός του ΠΕ και η περιγραφή των εισόδων- εξόδων εξυπηρετεί την οριοθέτηση του συστήματος, ώστε τα αποτελέσματα να (α) είναι συγκρίσιμα και να μπορούν να αναπαραχθούν, (β) ορίζουν επακριβώς το είδος των δεδομένων που απαιτούνται, και να (γ) προσδιορίζουν με ακρίβεια το σύστημα που αναλύεται κατά περίπτωση.





Σχήμα 4.2 Πλαίσιο εφαρμογής (Patel et al. 2006)

Με βάση την αναπαράσταση του Κεφαλαίου 3, το πλαίσιο ανάλυσης αντιστοιχεί ουσιαστικά στο σύνολο των ΜΑΣ που συμμετέχουν στις μετατροπές των εισροών (μάζας ή ενέργειας) και σχηματικά αποδίδεται στο Σχήμα 4.3 (Σχήμα 4.3 Β, Γ).



Σχήμα 4.3 Όρια ΜΑΣ και πλαίσιο εφαρμογής

Τρία βασικά εναλλακτικά, αλλά ιδιαίτερα διαδεδομένα, ΠΕ αντιστοιχούν στις περιπτώσεις της:

- Εξόρυξης Σε Απόθεση (ΕΣΑΠ - Cradle to grave): Η ΕΣΑΠ προβλέπει μια συνολική ανάλυση από την ακατέργαστη πρώτη ύλη μέχρι την απόθεση των προϊόντων στο έδαφος
- Εξόρυξης Σε Παραγωγή (ΕΣΠΑ- Cradle to factory gate): Η ΕΣΠΑ προβλέπει ανάλυση από την ακατέργαστη πρώτη ύλη μέχρι την διανομή των προϊόντων
- Παραγωγής Σε Έξοδο (ΠΑΣΕ- Production): προβλέπει ανάλυση από την διανομή των προϊόντων μέχρι την απόθεση των προϊόντων στο έδαφος

Η επιλογή του πλαισίου καθορίζεται από τον σκοπό της εκάστοτε μελέτης. Αρκετές μελέτες, εστιάζουν συχνά στην παραγωγή αγνοώντας τα υπόλοιπα στάδια που μπορεί όμως να έχουν σημαντικές οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Κάποιες φορές χρησιμοποιείται το όριο Παραγωγή σε Παραγωγή (ΠΑΣΠΑ) (gate to gate), για να υποδηλώσει την επαναχρησιμοποίηση των προϊόντων σαν πρώτη ύλη σε ένα διαφορετικό σύστημα παραγωγής. Παράδειγμα αποτελεί η παραγωγή ενδιάμεσων χημικών που είναι πρόδρομες χημικές ενώσεις πολλών τελικών προϊόντων. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να μελετηθεί ξεχωριστά το κάθε σύστημα αξιοποίησής τους.

Το πλαίσιο ΕΣΑΠ είναι κατάλληλο για ολιστική και συστημική προσέγγιση καινοτόμων τεχνολογιών. Το πλαίσιο ΕΣΠΑ, εξυπηρετεί περιπτώσεις σύγκρισης εναλλακτικών πρώτων υλών ή τεχνολογιών αξιοποίησης τους, προς παραγωγή ίδιων ή ταυτόσημων προϊόντα (π.χ. αιθανόλη με βάση τη ζάχαρη από ζαχαροκάλαμο και την αιθανόλη με βάση λιγνοκυτταρινούχα πρώτη ύλη). Το πλαίσιο ΠΑΣΕ ενδείκνυται σε συγκρίσεις επιδόσεων εναλλακτικών συστημάτων παραγωγής που αξιοποιούν ταυτόσημες πρώτες ύλες, αλλά παράγουν διαφορετικά προϊόντα.

#### 4.3.2 Βάση αναφοράς και στόχοι

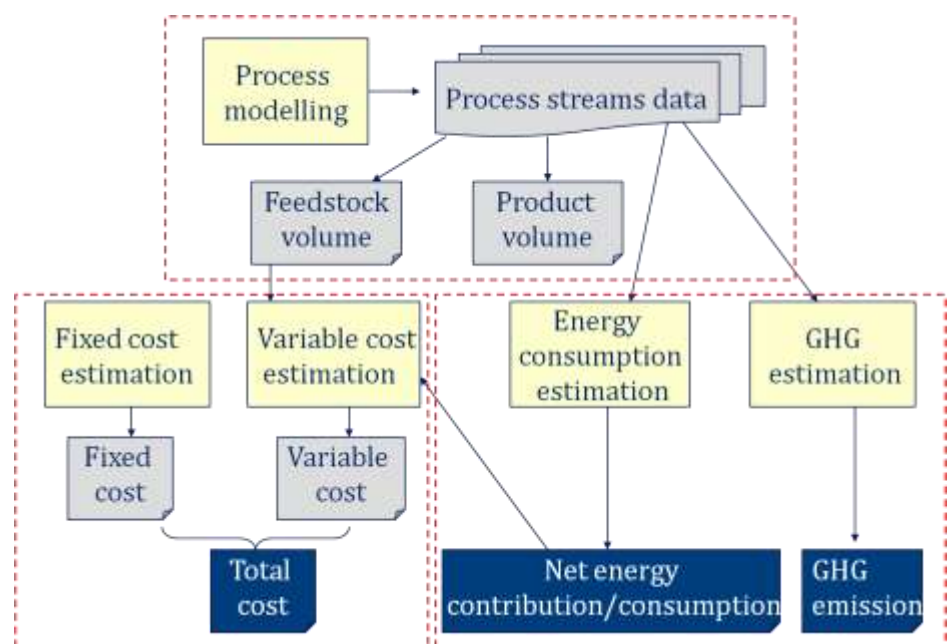
Ο ορισμός μιας βάσης αναφοράς (BA), συνήθως εκφράζεται σε όρους παραγωγής προϊόντος ή σε αξιοποίηση πρώτης ύλης και χρησιμεύει σαν ποσοτικό σημείο αναφοράς στο υπολογιστικό πλαίσιο που ορίζεται στο πρόβλημα. Η επιλογή της λειτουργικής μονάδας αποτελεί βάση αποτίμησης της αντικειμενικής συνάρτησης και ένα κοινό παρονομαστή ολοκλήρωσης δεδομένων για τις διεργασίες που συμμετέχουν στην ανάλυση. Στην AKZ ο ορισμός μιας BA είναι απαραίτητος για τον υπολογισμό των στόχων. Στις περιπτώσεις σύνθεσης που πραγματεύεται η διατριβή ο ορισμός της BA

αποτελεί απαραίτητη δράση μόνο σε ειδικές κατηγορίες αντικειμενικών συναρτήσεων όπως το κόστος ή η εξοικονόμηση ενέργειας όπου πρέπει να οριστεί κάποια συγκεκριμένη ποσότητα αναφοράς (πχ. ένα κατώτατο όριο αποδεκτού κόστους για να αποκλειστούν μηδενικές τιμές). Αντίθετα δεν είναι απαραίτητος όταν ο στόχος είναι η μεγιστοποίηση του κέρδους ή κάποιου περιβαλλοντικού κριτηρίου.

## 4.4 Δεδομένα

Το Σχήμα 4.4 παρουσιάζει τα δεδομένα που απαιτούνται για τον καθορισμό μιας ΜΑΣ τα οποία είναι:

- Πρωτογενή δεδομένα: βασικά δεδομένα ρευμάτων (ροές, συστάσεις, ενθαλπίες) και των διεργασιών (αποδόσεις, θερμοκρασίες)
- Περιβαλλοντικά δεδομένα: ενεργειακές ανάγκες, εκπομπές περιβαλλοντικών ρύπων
- Οικονομικά δεδομένα: λειτουργικά και πάγια κόστη



Σχήμα 4.4 Στοιχεία για τον προσδιορισμό του μοντέλου μιας ΜΑΣ

#### 4.4.1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας

Η εκτίμηση των ισοζυγίων περιλαμβάνει μάζα και ενέργεια. Για τα ισοζύγια μιας ΜΑΣ (ροές προϊόντων, βοηθητικά ρεύματα, χημικά) ο υπολογισμός πραγματοποιείται βάσει ενός ρεύματος αναφοράς. Συνήθως, το ρεύμα αναφοράς είναι ένα βασικό ρεύμα τροφοδοσίας (πχ. βιομάζα). Η διατύπωση των ισοζυγίων παρουσιάζεται στη μαθηματική προτυποποίηση του Κεφαλαίου 7.

Στα ισοζύγια ενέργειας για τις συσχετίσεις ενεργειακών ροών διαφορετικού είδους (ενέργεια καύσης, ηλεκτρική ενέργεια, θερμός ατμός) εισάγεται η έννοια ενεργειακών ισοδυνάμων που βασίζονται σε βιβλιογραφική προσέγγιση των Patel et al. (2006). Οι υποθέσεις εργασίας περιλαμβάνουν:

- Όλες οι διεργασίες χρησιμοποιούν ατμό μέσης πίεσης
- Η ενέργεια καύσης υπολογίζεται σε όρους χαμηλής θερμογόνου δύναμης (ΧΘΔ-LHV).

$$E_{eq} = \nu_i \cdot E_i \quad (4.1)$$

όπου

$$\nu_i = 1/0.396, \text{ i= electricity}$$

$$\nu_i = 1/0.796, \text{ i= steam}$$

το  $E_{eq}$  είναι το ισοδύναμο ενέργειας σε GJ και το  $E_i$  αντιπροσωπεύει τα είδη ενέργειας που καταναλώνονται ή παράγονται.

#### 4.4.2 Περιβαλλοντικά Κριτήρια

Οι κατηγορίες επιπτώσεων που υπολογίζονται είναι:

- Εξάντληση πόρων
- Μεταβολές στη χρήση γης
- Θόρυβος
- Κλιματική αλλαγή
- Μείωση της στοιβάδας του όζοντος
- Όξυνση
- Ευτροφισμός

- Φωτοχημική οξείδωση
- Τοξικότητα στον άνθρωπο
- Τοξικότητα στα οικοσυστήματα

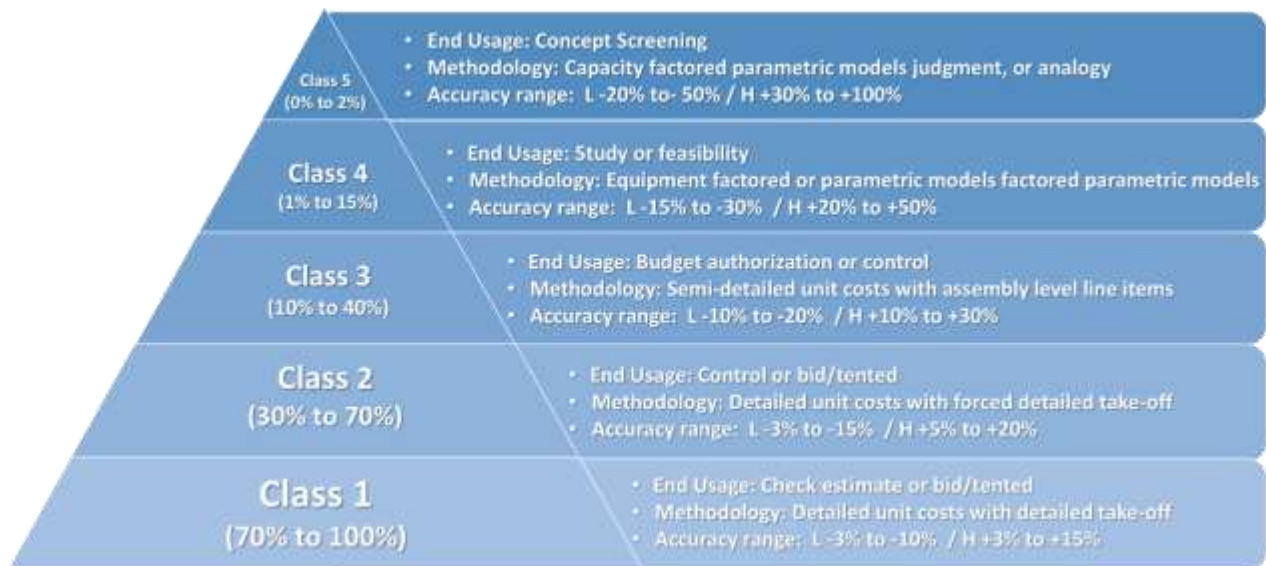
Ο υπολογισμός των δεικτών περιβαλλοντικής επιβάρυνσης υπολογίζεται με τη μέθοδο CML 2 (Guinee et al., 2002), όπως αυτή παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 7.

### 4.4.3 Υπολογισμός κόστους

Με βάση το Σύνδεσμο Προώθησης Μηχανολογικής Κοστολόγησης (Association for the Advancement of Cost Engineering - AACE), υπάρχουν 5 κατηγορίες κόστους όπως παρουσιάζονται Σχήματος. 4.3. Η κάθε κατηγορία αντιστοιχεί σε διαφορετικά επίπεδα οικονομικής ανάλυσης και ακρίβειας. Συγκεκριμένα:

- Στη βάση της πυραμίδας βρίσκεται η Κατηγορία 1 που αντιστοιχεί σε αναλυτικές κοστολογήσεις ανάλογες με εκείνες που απαιτούνται σε στάδια τελικής υλοποίησης έργου.
- Η κατηγορία 5 αφορά σε προκαταρκτικές μελέτες που εκπονούνται σε πρώιμο επίπεδο επισκόπησης και απαιτούν την ελάχιστη δυνατή πληροφορία για το πρόβλημα.
- Το επίπεδο 4 αντιστοιχεί σε μελέτες σκοπιμότητας και μαζί το επίπεδο 3 χρησιμεύει σε μελέτες έγκρισης προϋπολογισμού και απαιτούν δεδομένα όπως διαγράμματα ροής και στοιχεία εξοπλισμού.
- Το επίπεδα 2 και το 1 αφορούν περιπτώσεις όπου έχει αποφασιστεί η λειτουργία της μονάδας και ξεκινάει η αναλυτική κοστολόγηση του εξοπλισμού.

Με βάση τη συζήτηση του Κεφαλαίου 3 οι προσδόκιμες επιλογές αφορούν στις Κατηγορίες 4 και η 5, όπου υπάρχει ο μεγάλος βαθμός ελευθερίας και ο σκοπός είναι μια γρήγορη εκτίμηση.



Σχήμα 4.5 Ταξινόμηση εκτιμήσεων κόστους για βιομηχανικές διεργασίες, AACE

Οι Tsagkari et al. (2016) καταδεικνύουν τα πλεονεκτήματα των αναλύσεων στις Κατηγορίες 4 και 5. Οι διαθέσιμες μέθοδοι περιλαμβάνουν:

- Εκθετικές συναρτήσεις που συσχετίζουν το κόστος με οικονομίες κλίμακας. Το κόστος μια νέας μονάδας υπολογίζεται με βάση τα διαθέσιμα δεδομένα κόστους παρόμοιας μονάδας.
- Τεχνικές που βασίζονται σε συντελεστές κόστους σχετικούς με τις κατηγορίες των κεφαλαιουχικών δαπανών
- Τεχνικές που βασίζονται στα κρίσιμα βήματα της μετατροπής και προτείνει διαφορετικούς συντελεστές επιβάρυνσης για κάθε κρίσιμο βήμα.
- Τεχνικές που βασίζονται σε θερμοδυναμικές συσχετίσεις κόστους επένδυσης με απώλειες ενέργειας στις διεργασίες μετατροπής της πρώτης ύλης σε προϊόντα.

Η πλειοψηφία των μεθόδων αξιοποιεί τα περιορισμένα στοιχεία εμπορικών μονάδων που όμως είναι λίγες και συχνά αναφέρονται σε δεδομένα που δεν είναι διαθέσιμα στο ευρύ κοινό. Οι Tsagkari et al. (2016) παρουσιάζουν μια γενική επισκόπηση τόσο των μεθόδων όσο και της ακρίβειας που έχουν στην πρόβλεψη κόστους. Η μελέτη προκρίνει τις τεχνικές των κρίσιμων βημάτων και εκείνες που βασίζονται στη θερμοδυναμική.

#### 4.4.3.1 Μέθοδος κρίσιμων βημάτων (Τέιλορ)

Ο Τέιλορ (Taylor 1977) εισάγει την έννοια των *κρίσιμων βημάτων* ως τις κύριες διεργασίες που συνθέτουν την συνολική μετατροπή πρώτης ύλης σε προϊόντα. Τέτοια βήματα περιλαμβάνουν αντιδράσεις, κύριους διαχωρισμούς, αναμίξεις, συμπίεσεις. Οι διεργασίες που συνθέτουν το εύρος των κρίσιμων βημάτων κατά Τέιλορ δίνεται στον Πίνακα 4.1. Για κάθε βήμα αντιστοιχούν παράμετροι αξιολόγησης που σχετίζονται με λειτουργικές συνθήκες:

- Σχετική παροχή
- Χρόνος αντίδρασης
- Χρόνος αποθήκευσης
- Ελάχιστη/ Μέγιστη θερμοκρασία
- Ελάχιστη/ Μέγιστη πίεση
- Αριθμός παράλληλων ρευμάτων
- Υλικά κατασκευής
- Ειδικές παράμετροι

Για την κοστολόγηση ακολουθούνται τα εξής βήματα:

- Προσδιορισμός κρίσιμων βημάτων
- Υπολογισμός παραμέτρων
- Υπολογισμός επιβάρυνσης κατά διεργασία
- Προσδιορισμός κόστους

Η μέθοδος βασίζεται στο συσχετισμό του κόστους του εξοπλισμού ISBN (ΜΕ) με τη δυναμικότητα της μονάδας  $F_{in}$  (kt/y) και με ένα δείκτη πολυπλοκότητας  $k$  των βημάτων  $N$  της διεργασίας. Η τιμή του  $k$  κυμαίνεται από 0,042 σε 0,494 ΜΕ/kt. Η εξίσωση υπολογισμού περιγράφεται από τη σχέση:

$$ISBN = \theta \sum_{n=1}^N (1.3)^{cs} F_{in}^{0.39} \quad (4.2)$$

Ο συσχετισμός του κόστους εξοπλισμού  $C^{cap}$  με το κόστος κεφαλαίου ακολουθεί τη σχέση 4.3. Τα δεδομένα προσαρμόζονται σε κοινό νόμισμα και ετήσια βάση (2009-2010).

$$C^{cap} = 1.63 \cdot ISBN \quad (4.3)$$

Η μέθοδος εφαρμόζεται σε διεργασίες δυναμικότητας 0.3-250 kt/y. Δεν θεωρείται κατάλληλη για διεργασίες με περιορισμένα βήματα όπως και σε διεργασίες επεξεργασίας στερεών καθώς η παλινδρόμηση που οδηγεί στους συντελεστές Τέιλορ στερείται ανάλογων αναφορών. Παραδείγματα εφαρμογής της μεθόδου παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 4.1 Κρίσιμα βήματα διεργασιών κατά Taylor

---

### Σημαντικά βήματα μιας διεργασίας

---

Χημική αντίδραση

Εξουδετέρωση ή προσθήκη οξέος

Αποθήκευση

- Τροφοδοσίας προϊόντος
- Ανακύκλωσης ενδιάμεσου
- Λυμάτων

Φίλτρο, φυγόκεντρος διαχωριστήρας, κόσκινο

Απόσταξη, εξάτμιση, κλασματοποίηση, απογύμνωση

Κρυσταλλοποίηση ή καταβύθιση

Συμπίεση

Ατμοποίηση

Άλεσμα

Έκπλυση ή απορρόφηση

Διαλυτοποίηση, ανάμιξη και κραματοποίηση (μόνο ως ξεχωριστό βήμα)

Συμπύκνωση, όταν πρόκειται για διαχωρισμό συστατικού από ένα αέριο ρεύμα

Διαχωρισμός φάσεων

Εκχύλιση

---

#### 4.4.3.2 Θερμοδυναμικές μέθοδοι

Η μεθοδολογία βασίζεται στην υπόθεση εργασίας ότι το κύριο στοιχείο που επιβαρύνει το κόστος συσχετίζεται με την ενέργεια, είτε άμεσα (ενθαλπία) είτε έμμεσα (ελεύθερη ενέργεια). Επιδιώκεται έτσι η συσχέτιση της απώλειας ενέργειας με το συνολικό κόστος,



μέσα από παλινδρόμηση η οποία μελετήθηκε πρώτα από τον Λανγκ (Lange 2001). Ο Λανγκ υπολόγισε παραμέτρους κόστους μέσω της εκθετικής σχέσης 4.4.

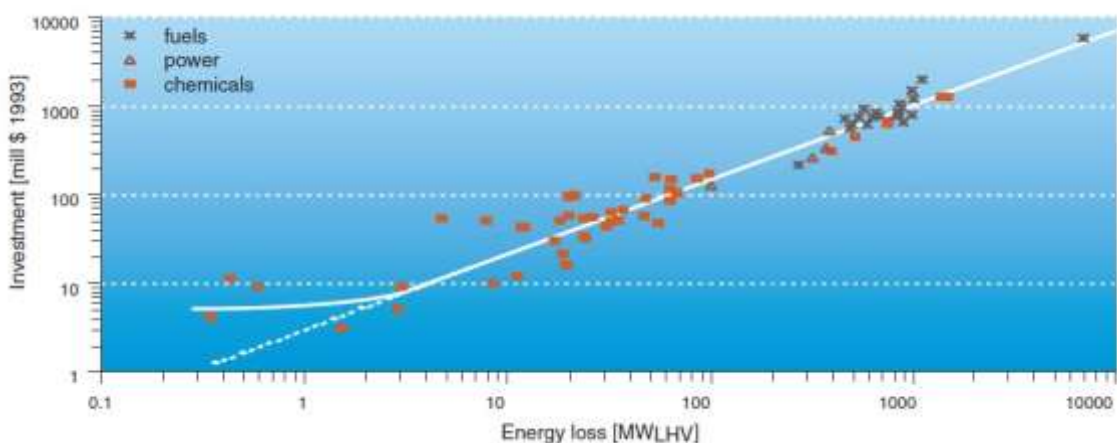
$$IC = m(E^{loss})^n \quad (4.4)$$

όπου IC είναι το κόστος επένδυσης, m, n παράμετροι παλινδρόμησης και  $E^{loss}$  η απώλεια ενέργειας που υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$E^{loss} = (LHV^{fd} + LHV^{fl})F^{in} - LHV^p F^{out} \quad (4.5)$$

με  $LHV^{fd}$ ,  $LHV^{fl}$  και  $LHV^p$  να υποδηλώνουν την χαμηλή θερμογόνο δύναμη των καυσίμων, των ρευμάτων εισόδου και εξόδου (σε MJ/kg). Τα  $F^{in}$  και  $F^{out}$  αντιπροσωπεύουν τις τιμές των ροών εισόδου και εξόδου (σε kg/hr). Για τους υπολογισμούς της ΧΘΔ απαιτείται η γνώση των αντιδρώντων και προϊόντων, οι συνθέσεις εισόδου και εξόδου, και οι απαιτήσεις ενέργειας για κάθε διεργασία. Στο Παράρτημα Β περιγράφονται παραδείγματα εφαρμογής της μεθοδολογίας.

Δείγματα της παλινδρόμησης αποτέλεσαν συμβατικές χημικές διεργασίες. Η σχέση μεταξύ απώλειας ενέργειας και κόστους επένδυσης δίνεται από το Σχήμα 4.6 (συσχετίσεις για  $m = 3,0$  και  $n = 0,84$  με συντελεστή διακύμανσης  $R^2 0,94$ ). Η πρόβλεψη του κόστους αποκλίνει για θερμικά ουδέτερες διεργασίες ή για διεργασίες με μικρές ενεργειακές ανάγκες. Οι συσχετίσεις είναι πιο ακριβείς σε διεργασίες μεγάλης κλίμακας, ενώ σε μικρές τα μοντέλα δεν επαρκούν.



Σχήμα 4.6 Κόστος επένδυσης και ενεργειακές απώλειες μονάδων επεξεργασίας

# Κεφάλαιο 5

Μαθηματική Προτυποποίηση

## 5.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάστηκε σχηματικά η υπερδομή που απαρτίζεται από τους γράφους ΜΑΣ με βαθμούς ελευθερίας τους ίδιους τους γράφους και τις ροές τους. Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάστηκαν τα υπολογιστικά πρότυπα με τα βασικά ισοζύγια μάζας και ενέργειας που τα συνοδεύουν. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η μεταφορά της υπερδομής σε πρόβλημα βελτιστοποίησης. Συγκεκριμένα, περιγράφεται το πεδίο ορισμού του προβλήματος, οι παράμετροι, οι συνεχείς και διακριτές μεταβλητές, οι εξισώσεις και οι λογικοί περιορισμοί, καθώς και η αντικειμενική συνάρτηση. Η προτυποποίηση οδηγεί σε πρόβλημα Μικτού Ακεραίου Γραμμικού Προγραμματισμού (MILP).

## 5.2 Πεδίο Αναφοράς

Το πεδίο αναφοράς του προβλήματος περιλαμβάνει τα εξής σύνολα:

$R: \{r|r \text{ πρώτη ύλη}\}$

$G: \{g|g \text{ ενδιάμεσα χημικά}\}$

$P: \{p|p \text{ προϊόντα}\}$

$L_R: \{I^R | I^R \text{ τεχνολογίες που επεξεργάζονται τις πρώτες ύλες}\}$

$L_G: \{I^G | I^G \text{ τεχνολογίες που επεξεργάζονται ενδιάμεσα χημικά}\}$

Με βάση αυτά ορίζονται σύνολα συνεχών και διακριτών μεταβλητών. Οι συνεχείς μεταβλητές περιλαμβάνουν:

$Rm_r^{total}$ : συνολική ποσότητα πρώτης ύλης  $r$

$Rm_{r,l}^{out}$ : πρώτη ύλη  $r$  που εισάγεται στη διεργασία  $l$

$Pr_p^{total}$ : προϊόν  $p$  που παράγεται από όλες τις διεργασίες

$Pr_{p,l}^{in}$ : προϊόν  $p$  που εξάγεται από τη διεργασία  $l$

$Gc_g^{total}$ : ενδιάμεσο χημικό  $g$  που προκύπτει από όλες τις διεργασίες

$Gc_{g,l}^{in}, Gc_{g,l}^{out}$ : ενδιάμεσο χημικό  $g$  από τη διεργασία  $l$  / ενδιάμεσο χημικό  $g$  στη διεργασία  $l$

$f_l^{in}, f_l^{out}$ : εισερχόμενη ροή στη διεργασία  $l$  / εξερχόμενη ροή από τη διεργασία  $l$

$m_r$ : περιεχόμενο υγρασίας (σε ποσοστό επί της μάζας) της τροφοδοσίας  $r$

$E_l$ : ενεργειακές ανάγκες της διεργασίας  $l$

$C_l^{fixed}, C_t^{fixed}$ : κόστος (σε ετήσια βάση) της διεργασίας  $l$ / του βιοδιυλιστηρίου [M\$ per year]

$C_l^{energy}, C_t^{energy}$ : κόστος ενέργειας της διεργασίας  $l$ / συνολικό κόστος ενέργειας [M\$ per year]

$C_l^{feed}, C_t^{feed}$ : κόστος τροφοδοσίας της διεργασίας  $l$ / συνολικό κόστος τροφοδοσίας [M\$ per year]

$c^v$ : μεταβλητό κόστος μεταφοράς της βιομάζας σε [\$/tonne/km]

$c^f$ : πάγιο κόστος μεταφοράς [\$/year]

$RV_l, RV^{total}$ : έσοδα της διεργασίας  $l$ / συνολικά έσοδα βιοδιυλιστηρίου [M\$ per year]

Οι ακέραιες μεταβλητές είναι δυαδικές και σχετίζονται με την ύπαρξη της μονάδας ΜΑΣ στην υπερδομή.

$y_l$ : ακέραια μεταβλητή που συνδέεται με την ύπαρξη διεργασίας  $l$

Οι παράμετροι του προβλήματος παραμένουν σταθερές και περιλαμβάνουν μετατροπές, χαρακτηριστικά ενέργειας, κόστους και τιμολόγησης του προβλήματος.

$x_{p,l}, x_{g,l}$ : μετατροπή σε προϊόν  $p$  και ενδιάμεσο  $g$  μέσω της διεργασίας  $l$

$e_l$ : παράμετροι στις εξίσωση ενέργειας

$a_l/b_l$ : παράμετροι στις εξίσωσης κόστους

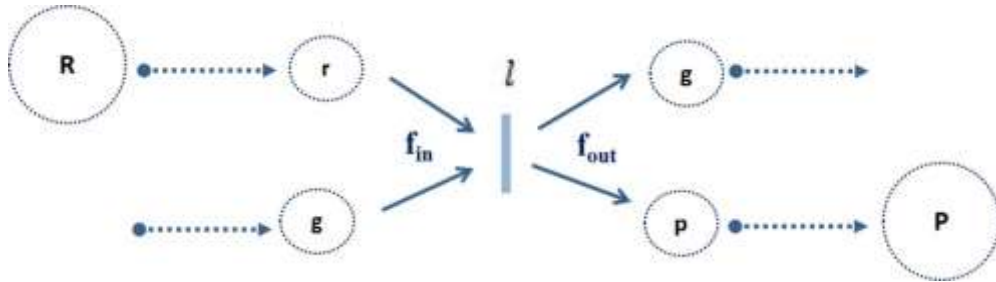
$F^{cap}$ : όρια δυναμικότητας

$p_e, p_{feed}, p_p$ : τιμή ενέργειας, τιμή τροφοδοσίας, τιμή προϊόντος

## 5.3 Ισοζύγια Γράφου ΜΑΣ

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η αναπαράσταση των δομικών μονάδων του γράφου της διεργασίας  $l$ . Ο γράφος αποτελείται από κόμβους πρώτης ύλης  $r$ , ενδιάμεσων χημικών  $g$

και τελικών προϊόντων  $p$ . Οι ροές μάζας,  $f_l^{in}$  και  $f_l^{out}$  αποτελούν την είσοδο και την έξοδο της διεργασίας  $l$ . Όπως φαίνεται από το Σχήμα, σαν είσοδο σε μια διεργασία του δικτύου σύνθεσης μπορούμε να έχουμε είτε ένα ρεύμα βιομάζας  $r$  ή ένα ενδιάμεσο χημικό πύλης  $g$ . Σαν έξοδο μιας διεργασίας  $l$ , θεωρείται είτε ένα χημικό πύλης  $g$  ή ένα τελικό προϊόν  $p$  το οποίο εισέρχεται σε ένα κεντρικό σύνολο προϊόντος  $P$ .



Σχήμα 5.1 Αναπαράσταση ισοζυγίου μάζας γύρω από μια διεργασία  $l$

Με βάση τα παραπάνω, τα ισοζύγια μιας διεργασίας δίνονται από τις Εξισώσεις 5.1 και 5.2.

$$f_l^{in} = Rm_{r,l}^{out} + Gc_{g,l}^{out} \quad \forall r \in R, \forall g \in G \quad (5.1)$$

$$f_l^{out} = Pr_{p,l}^{in} + Gc_{g,l}^{in} \quad \forall g \in G, \forall p \in P \quad (5.2)$$

Το ισοζύγιο ενέργειας υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.3.

$$E_l = e_l \cdot f_l^{out} \quad (5.3)$$

### 5.3.1 Ισοζύγια στις μεταβάσεις

Τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για μια διεργασία παρουσιάστηκαν από τις εξισώσεις 5.1, 5.2, 5.3. Για μια συστοιχία διεργασιών, τα ισοζύγια υπολογίζονται από:

$$f_l^{in} = \sum_{l \in L} Rm_{r,l}^{out} + \sum_{l \in L} Gc_{g,l}^{out} \quad \forall r \in R, \forall g \in G \quad (5.4)$$

$$f_l^{out} = \sum_{l \in L} Pr_{p,l}^{in} + \sum_{l \in L} Gc_{g,l}^{in} \quad \forall g \in G, \forall p \in P \quad (5.5)$$

$$E_l = \sum_{l \in L} e_l f_l^{out} \quad (5.6)$$

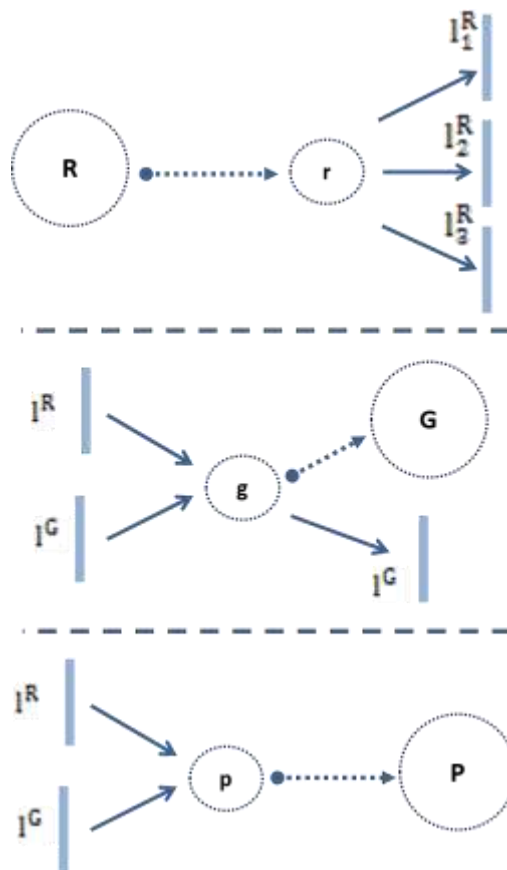
### 5.3. 2 Ισοζύγια στους κόμβους

Στο κάθε κόμβο του γράφου (πρώτη ύλη, ενδιάμεσα χημικά, τελικά προϊόντα) διαμορφώνεται ένα ισοζύγιο μάζας (Σχήμα 5.2). Για την πρώτη ύλη, το ισοζύγιο δίνεται από την εξίσωση 5.7. Το ισοζύγιο στους κόμβους πύλης δίνεται από την εξίσωση 5.8 και το ισοζύγιο στον τελικό κόμβο ή κόμβο προϊόντος δίνεται από την εξίσωση 5.9.

$$Rm_r^{total} = \sum_{l \in L} Rm_{r,l}^{out} \quad \forall r \in R \quad (5.7)$$

$$Gc_g^{total} = \sum_{l \in L} Gc_{g,l}^{in} = \sum_{l \in L} Gc_{g,l}^{out} \quad \forall g \in G \quad (5.8)$$

$$Pr_p^{total} = \sum_{l \in L} Pr_{p,l}^{in} + \sum_{l \in L} Gc_{g,l}^{in} \quad \forall g \in G, \forall p \in P \quad (5.9)$$



Σχήμα 5.2 Αναπαράσταση ισοζυγίων μάζας γύρω από τους κόμβους r,g,p

## 5.4 Υπολογιστικά πρότυπα κόστους

Το κόστος της επένδυσης αποτελεί συνάρτηση της ροής εισόδου στη μονάδα. Η σχέση αυτή είναι εκθετική, ωστόσο είναι εφικτή η γραμμικοποίησή της με τη χρήση ακέραιων μεταβλητών (SOS) ώστε:

$$C_l^{fixed} = h(f_l^{in}) \cong \sum_{y_l} (a_l \cdot f_l^{out} + b_l \cdot y_l) \quad (5.10)$$

$$C_t^{fixed} = \sum_{l \in L} C_l^{fixed} \quad (5.11)$$

Οι εξισώσεις 5.12 με 5.18 περιγράφουν τον υπολογισμό του κόστους ενέργειας, πρώτων υλών, μεταφοράς και κέρδους.

$$C_l^{energy} = E_l \cdot p_e \quad \forall l \in L \quad (5.12)$$

$$C_t^{energy} = \sum_{l \in L} C_l^{energy} \quad (5.13)$$

$$C_l^{feed} = f_l^{in} \cdot p_{feed} \quad \forall l \in L \quad (5.14)$$

$$C_t^{feed} = \sum_{l \in L} C_l^{feed} \quad (5.15)$$

$$C_r^{trans} = (c^v \cdot c^f \cdot d) \cdot Rm_r^{total} \cdot \frac{100}{100 - m_r} \quad \forall r \in R \quad (5.16)$$

$$RV_l = Pr_{pl}^{in} \cdot p_p \quad \forall l \in L, \forall p \in P \quad (5.17)$$

$$RV^{total} = \sum_{l \in L} RV_l \quad (5.18)$$

## 5.5 Λογικοί Περιορισμοί

Οι ακέραιες μεταβλητές συμμετέχουν σε λογικούς περιορισμούς. Χρησιμοποιούνται για να συσχετίσουν α) ακέραιες και συνεχείς μεταβλητές, καθώς και β) στην προτυποποίηση λογικών περιορισμών. Στην προτεινόμενη υπερδομή, οι ακέραιες μεταβλητές σχετίζονται με τις συνεχείς μεταβλητές που αφορούν στις εισόδους του γράφου. Υποθέτοντας άνω όρια στις εισόδους ( $F^{cap}$ ) οι λογικοί περιορισμοί παίρνουν τη μορφή:

$$f_l^{in} - y_l \cdot F^{cap} \leq 0 \quad \forall l \in L \quad (5.19)$$

## 5.6 Αντικειμενική συνάρτηση

Η αντικειμενική συνάρτηση αναπαριστά το οικονομικό δυναμικό και παίρνει τη μορφή:

$$EP^{total} = \sum (RV^{total} - C_t^{fixed} + C_t^{energy} + C_t^{feed} + C_t^{trans}) \quad (5.20)$$

Το οικονομικό δυναμικό αποτελείται από τη διαφορά εσόδων και εξόδων. Τα κέρδη προκύπτουν από την πώληση προϊόντων και ενέργειας. Τα κόστη περιλαμβάνουν τα κόστη εγκατάστασης, ενέργειας, τροφοδοσίας και μεταφοράς (όπου αυτό έχει συνυπολογιστεί).

## 5.7 Προσέγγιση προτύπου και υποθέσεις εργασίας

Στη προσέγγιση του προτύπου θεωρείται ότι:

- Τα μοντέλα κόστους των διεργασιών βιοδιυλιστηρίων σχετίζονται γραμμικά με τη δυναμικότητα.
- Γραμμικές σχέσεις κόστους με μοναδιαία μεταβλητή γραμμικοποίησης στην 5.10. Επέκταση με μεγαλύτερη προσέγγιση είναι εύκολη καθώς γραμμικοποιήσεις με περισσότερες μεταβλητές είναι εξίσου εφικτές.
- Το MILP λύνεται με GAMS/CPLEX.
- Σταθερές μετατροπές. Μεταβαλλόμενες μετατροπές εισάγουν μη-γραμμικούς όρους που οδηγούν σε MINLP. Οι μη γραμμικότητες όμως έχουν πολυωνυμικό χαρακτήρα και μπορούν να αντιμετωπισθούν στα πλαίσια διαθέσιμου λογισμικού
- Η σταθερά της 5.10 υπολογίζεται με βάση μια ελάχιστη παροχή μέσα από τη διεργασία και να διασφαλισθούν ρεαλιστικές επιλογές και συνδυασμοί λύσεων. Σαν υπόθεση εργασίας, η ελάχιστη παροχή θεωρείται το 10% της μέγιστης παροχής των διεργασιών της αλυσίδας.
- Σταθερό και κοινό χρόνο αποπληρωμής τα 10 χρόνια.



Το μαθηματικό πρότυπο υποθέτει:

- Σταθερές μετατροπές. Μεταβαλλόμενες μετατροπές εισάγουν μη-γραμμικούς όρους που οδηγούν σε MINLP. Οι μη γραμμικότητες όμως έχουν πολυωνυμικό χαρακτήρα και μπορούν να αντιμετωπισθούν στα πλαίσια διαθέσιμου λογισμικού
- Η σταθερά της 5.10 υπολογίζεται με βάση μια ελάχιστη παροχή μέσα από τη διεργασία και να διασφαλισθούν ρεαλιστικές επιλογές και συνδυασμοί λύσεων. Σαν υπόθεση εργασίας, η ελάχιστη παροχή θεωρείται το 10% της μέγιστης παροχής των διεργασιών της αλυσίδας.
- Σταθερό και κοινό χρόνο αποπληρωμής τα 10 χρόνια.

## Κεφάλαιο 6

Σύνθεση αλυσίδων με οικονομικά κριτήρια

## 6.1 Εισαγωγή

Στα επόμενα δύο κεφάλαια η μεθοδολογία σύνθεσης εφαρμόζεται σε δύο βιοδιυλιστήρια πολλαπλής τροφοδοσίας με πρώτες ύλες που περιλαμβάνουν:

- Υπολείμματα αγροκαλλιεργειών,
- υπολείμματα ξυλείας,
- αστικά απόβλητα φυτικά έλαια,
- λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Οι μονάδες επεξεργασίας αποτελούνται από:

- βιοχημικές: ζύμωση, αναερόβια χώνευση, μετεστεροποίηση
- θερμικές: άμεση, έμμεση αεριοποίηση, πυρόλυση
- συμβατικές διεργασίες: σύνθεση, πολυμερισμός, αναμόρφωση

Ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα περιλαμβάνουν:

- Βασικά Χημικά (commodities): καύσιμα, βιοντίζελ, αιθανόλη, αμμωνία, αιθυλένιο, προπυλένιο, βιοαέριο
- Εξειδικευμένα Χημικά (specialties): πρόσθετα, κόλλες, ρητίνες, ελαστομερή, λιπαντικά, πολυμερή, αντιοξειδωτικά, κόλλες.

Στόχος των εφαρμογών είναι να καταδειχθεί η μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Πιο συγκεκριμένα,

- i. να παρουσιασθούν αναλυτικά τα βήματα σύνθεσης
- ii. να εξηγηθεί η ανάπτυξη της υπερδομής και του μαθηματικού προτύπου
- iii. παρουσιαστούν βέλτιστες λύσεις και να επιδειχθούν εναλλακτικές τεχνικές εφαρμογής
- iv. να επιδειχθεί το είδος των εφαρμογών που είναι δυνατόν να αναλυθούν από την μέθοδο

Τα προβλήματα ακολουθούν το πρότυπο ανάλυσης που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4.

Αρχικά περιγράφεται το φυσικό πρόβλημα και προσδιορίζεται το πλαίσιο εφαρμογής. Ακολουθεί η περιγραφή των δεδομένων και η διαμόρφωση γράφων και υπερδομών. Στη συνέχεια το πρόβλημα διατυπώνεται μέσω του μαθηματικού προτύπου, όπως

παρουσιάστηκε στο Κεφαλαίο 5, σε πρόβλημα προγραμματισμού. Η βελτιστοποίηση γίνεται με αντικειμενική συνάρτηση το οικονομικό δυναμικό. Η εφαρμογή της μεθοδολογία συνοδεύεται από συστήματα επίδειξης.

## 6.2 Φυσικό πρόβλημα & πλαίσιο εφαρμογής

Το φυσικό σύστημα επεξεργάζεται 4 διαφορετικών τύπων πρώτης ύλης:

- υπολείμματα αγροκαλλιιεργειών (Corn Stover),
- υπολείμματα ξυλείας (Wood Chips),
- αστικά απόβλητα (Municipal Waste) και
- φυτικά έλαια (Plant Oil).

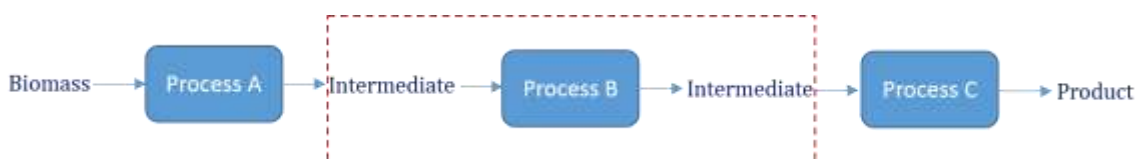
Τα μονοπάτια παραγωγής οδηγούν σε

- ενδιάμεσα χημικά: αιθανόλη, αέριο σύνθεσης, βιοαέριο, γλυκερίνη, μεθανόλη, προπυλένιο και
- τελικά προϊόντα: ακετόνη, βουτανόλη, αιθυλένιο, προπυλενογλυκόλη, αμμωνία, μικτές αλκοόλες και βιοντίζελ.

Η μελέτη του βιοδιυλιστήριου (ΒΔ1) περιλαμβάνει

- 7 διεργασίες βιοδιυλιστηρίου και
- 12 συμβατικές πετροχημικές διεργασίες.

Το όριο ΠΑΣΠΑ του συστήματος που υιοθετείται εξασφαλίζει τον συνυπολογισμό των ενδιάμεσων χημικών ως τελικά προϊόντα.



Σχήμα 6.1 Όριο ΠΑΣΠΑ του φυσικού συστήματος

Το φυσικό σύστημα χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση 2 προβλημάτων. Το πρώτο αφορά τη συμπαραγωγή αιθυλίου και προπυλενογλυκόλης ενώ το δεύτερο στοχεύει στη παραγωγή αμμωνίας και ακετόνης.

## 6.2.1 Συμπααραγωγή αιθυλενίου & προπυλενογλυκόλης - Σ1

Το πρόβλημα αναζητά τις καλύτερες διεργασίες που απαιτούνται για τη συμπααραγωγή αιθυλενίου και προπυλενογλυκόλης. Οι όροι αξιολόγησης περιλαμβάνουν την κατανάλωση πρώτης ύλης, οικονομικά στοιχεία (ετήσιο κόστος λειτουργίας, κόστος κεφαλαίου, περίοδος αποπληρωμής), τη χρήση ενέργειας (ατμού, ηλεκτρικής ενέργειας και των καυσίμων) και τις εκπομπές CO<sub>2</sub> κάθε διαδρομής. Σαν υπόθεση εργασίας ορίζεται η παραγωγή 100 kt yr<sup>-1</sup> αιθυλενίου. Η σύνθεση αναζητά συνδυασμούς διεργασιών στις οποίες:

- το αιθυλένιο παράγεται από αιθανόλη
- η αιθανόλη παράγεται από βιομάζα είτε βιολογικά (μέσω της ζύμωσης) είτε θερμοχημικά από το αέριο σύνθεσης (αεριοποίηση βιομάζας που ακολουθείται από ζύμωση)
- η προπυλενογλυκόλη παράγεται από γλυκερίνη που αποτελεί παραπροϊόν παραγωγής βιοντίζελ

Το αιθυλένιο και η προπυλενογλυκόλη εξετάζονται καθώς αποτελούν πρώτη ύλη για πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, και ίνες PPT (propanediol terephthalate). Στο παράδειγμα χρησιμοποιούνται σαν τελικά προϊόντα.

Το πρόβλημα περιλαμβάνει:

- *Απλές διαδρομές με στόχο την σύγκριση:*
  - (i) σύγκριση βιοχημικών και θερμικών μονοπατιών
  - (ii) πρώτων υλών (επιλογές ανάμεσα σε υπολείμματα καλαμποκιού και ξυλείας).
- *Σύνθετες διαδρομές με στόχο την εξέταση:*
  - (i) Ολοκληρωμένων μονοπάτια προς παραγωγή αιθυλενίου και προπυλενογλυκόλης. Υπόθεση του παραδείγματος είναι η παράγωγή αιθυλενίου και προπυλενογλυκόλης και 15 και 5 kt·yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα.
  - (ii) Περιορισμένης διαθεσιμότητας πρώτης ύλης με περιορισμό διαθεσιμότητας των υπολειμμάτων καλαμποκιού και φυτικού ελαίου σε 100 kt yr<sup>-1</sup>.

(iii) Η επίδραση στην εφοδιαστική αλυσίδα που μεταφράζεται σε όρους μαθηματικών περιορισμών στο πρόβλημα της βελτιστοποίησης. Στην αντικειμενική συνάρτηση προστίθεται ο όρος του κόστους μεταφοράς, όπως αυτό παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 5.

Δεκαέξι από τις προαναφερθείσες διεργασίες σχετίζονται με το συγκεκριμένο πρόβλημα ( $I_1^R - I_7^R, I_8^G - I_{11}^G, I_{12}^G - I_{16}^G$ ).

## 6.2.2 Σύστημα παραγωγής αμμωνίας και ακετόνης - Σ2

Στο δεύτερο πρόβλημα ορίζεται η παραγωγή αμμωνίας και ακετόνης σαν προαπαιτούμενο και αναζητείται το χαρτοφυλάκιο των παραπροϊόντων που εξυπηρετεί καλύτερα την παραγωγή τους. Η σύνθεση της διεργασίας συνδυάζει τις εξής προοπτικές

- Βιολογικά, η ακετόνη μπορεί να παραχθεί μέσω ζύμωσης (ABE Fermentation) με παράλληλη παραγωγή βουτανόλης και αιθανόλης.
- Η αμμωνία, μπορεί να παραχθεί από αέριο σύνθεσης που παράγεται μέσω βιομάζας.

Η αμμωνία και η ακετόνη επιλέγονται γιατί αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα. Συγκεκριμένα η αμμωνία αποτελεί τόσο προϊόν όσο και ένα ενδιάμεσο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων (ουρία, αμμώνιο νιτρικά κλπ), ρητινών, ινών, και πολυουρεθανών. Η ακετόνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τελικό προϊόν ή να μετατραπεί περαιτέρω σε άλλα χρήσιμα χημικά, όπως η ισοπροπανόλη και το προπυλένιο.

Τα πρόβλημα περιλαμβάνει *σύνθετες διαδρομές* που σχετίζονται με

- (i) Ολοκληρωμένα μονοπάτια παραγωγής αμμωνίας και ακετόνης. Υπόθεση εργασίας είναι η κάλυψη  $10 \text{ kt}\cdot\text{yr}^{-1}$  της παραγωγή της ακετόνης ( $p_2$ ) και της αμμωνίας ( $p_5$ )
- (ii) Περιορισμένη διαθεσιμότητας πρώτης ύλης με περιορισμό σε  $150 \text{ kt}\cdot\text{yr}^{-1}$  των προμήθειων των υπολειμμάτων καλαμποκιού και ξυλείας
- (iii) Η επίδραση στην εφοδιαστική αλυσίδα.

## 6.3 Δεδομένα

Τα δεδομένα του προβλήματος περιλαμβάνουν

- τις αποδόσεις των διεργασιών,
- τις τιμές προϊόντων και χημικών και
- οικονομικά στοιχεία των διεργασιών

Οι διεργασίες του βιοδιυλιστηρίου και οι δυναμικότητες τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Οι τιμές για τα υλικά, τα προϊόντα, και τα ενδιάμεσα καταγράφονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.1 Διεργασίες και κλίμακες αναφοράς των διεργασιών του ΒΔ1

	Description	Scale of reference plant (1000 t/yr main feed)
$I_1^R$	Biomass fermentation to ethanol – corn stover	144
$I_2^R$	ABE fermentation	198
$I_3^R$	Biomass fermentation to ethanol – wood chips	187
$I_4^R$	Biomass gasification – direct	994
$I_5^R$	Biomass gasification – indirect	397
$I_6^R$	Anaerobic Digestion (AD)	346
$I_7^R$	Transesterification	181
$I_8^G$	Biogas (CH <sub>4</sub> ) reforming to syn-gas	200
$I_9^G$	Syn-gas fermentation to ethanol	125
$I_{10}^G$	Mixed alcohol synthesis from syn-gas	406
$I_{11}^G$	Reforming to ammonia	406
$I_{12}^G$	Methanol synthesis from syn-gas	406
$I_{13}^G$	Ethanol dehydration to ethylene	64
$I_{14}^G$	Glycerol to biogas (CH <sub>4</sub> )	346
$I_{15}^G$	Glycerol to propylene glycol	34
$I_{16}^G$	Methanol to olefins (MTO)	259
$I_{17}^G$	Propylene to propylene glycol	55
$I_{18}^G$	Propylene to acetone	61
$I_{19}^G$	Propylene to n-butanol	64

Πίνακας 6.2 Τιμές πώλησης και αγοράς χημικών και ενέργειας

<b>1. MATERIALS</b>			
<b>1.1 BIOMASS</b>			
<b>FEEDSTOCK</b>	<b>PRICE (£/t)</b>		
Corn Stover	21,70	MSW	40,00
Wood Chips	60,00	Plant Oil	711,85
<b>1.2 CHEMICALS</b>			
	<b>PRICE (£/t)</b>		
Diammomiium Phosphate	128,53	Urea	325,60
Lime (Ca(OH) <sub>2</sub> )	50,91	Acetic Acid	404,80
Sulpuric Acid	26,71	Ammonia	96,82
Corn Steep Liquor	31,72	Lo-Cat Chemicals	1800,00
NaOH	74,28	CO <sub>2</sub>	30,00
H <sub>2</sub>	1348,76	CH <sub>3</sub> ONa	880,00
N <sub>2</sub>	39,00	Cl <sub>2</sub>	272,36
HCl	92,85	KOH	180,00
Ethanol	368,91	Glycerol	158,20
Ethanol from corn	1082,51	Biodiesel	147,11
Methanol	151,90	Biogas (AD)	20,00*
Methanol from bio syngas	189,46	Syngas	317,99
Ethylene	1077,16	iso_Butanol	1190,00
Propylene	489,09	Propylene Glycol	1250,00
Acetone	1000,00	n-propanol	1180,00
Butanol	1200,00	isopropanol	1200,00
ethylene glycol	900,00	1-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	900,00
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	595,00	Acetol	880,00
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	417,31	DPG	880,00
t-Butanol	438,18	TPG	880,00
TETPG	880,00	Chloroacetone	880,00
Propanal	880,00	Chloropropanal	880,00
<b>1.3 CATALYSTS</b>			
	<b>PRICE (£/t)</b>		
Cellulase	1223,56	Syndol Catalyst	1800,00
Biomass(cells)	20,00		
<b>1.4 WATER</b>			
	<b>PRICE (£/t)</b>		
BFW	3,00	Raw Water	0,20
Demin Water	2,00		
<b>2. ENERGY</b>			
	<b>PRICE (£/t or GJ*)</b>		
Steam LP	10,02	Electricity	12,52*
Steam MP	10,02	Fuel gas	3,34*
Steam HP	10,02		
<b>3. SERVICES</b>			
	<b>PRICE (£/t)</b>		
Cooling water treatment	0,04	Waste Disposal	25,00
Waste water treatment	0,50		



### 6.3.1 Αναπαράσταση του προβλήματος

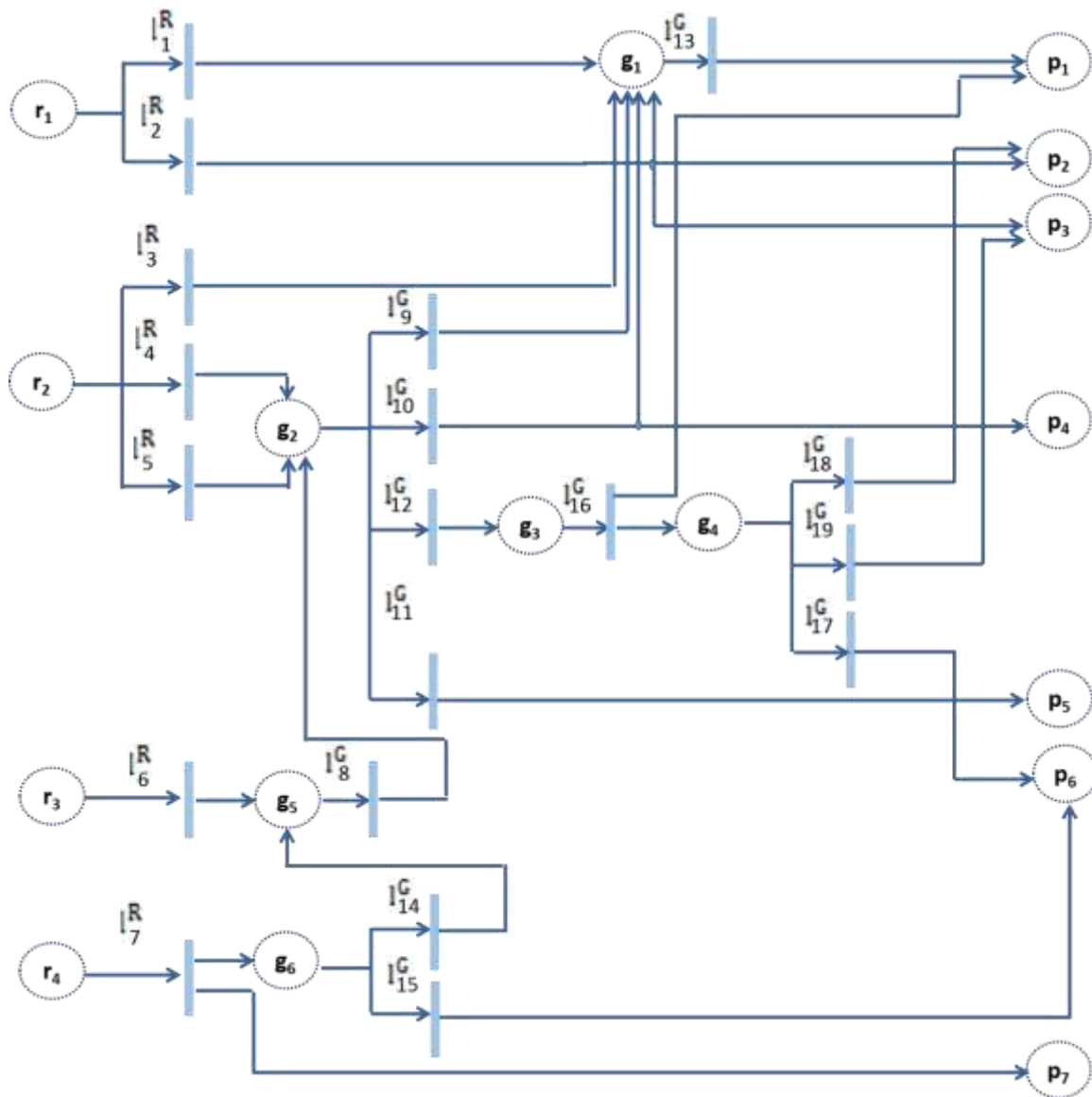
Οι γράφοι απαιτούν πληροφορίες για τα σύνολα R, G και P. Ο Πίνακας 6.3 παρουσιάζει τα στοιχεία του κάθε συνόλου και συγκεκριμένα:

- το R: {r1, r2, r3, r4}
- το G: {g1, g2, g3, g4, g5, g6}
- το P: {p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7}

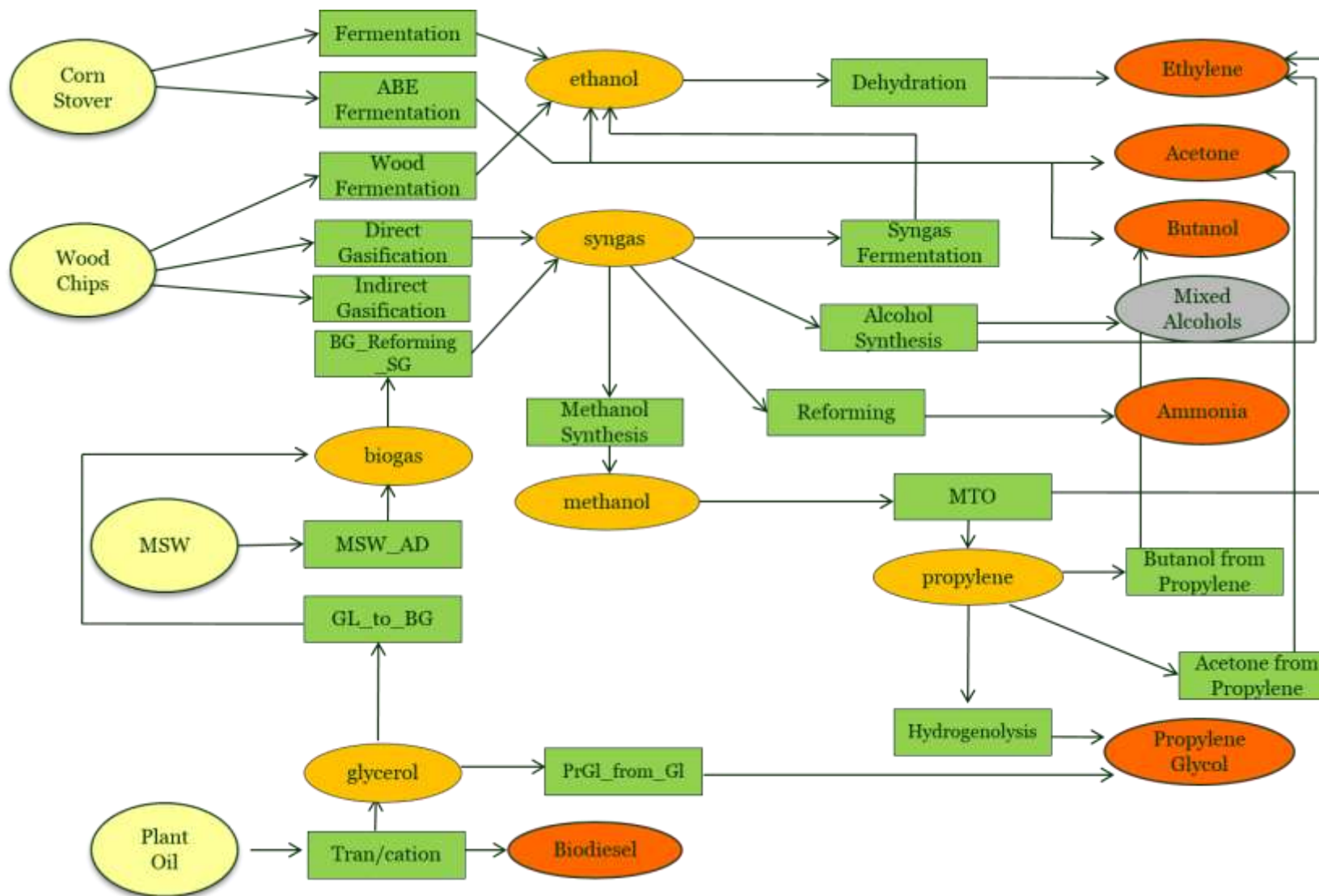
Πίνακας 6.3 Συμβολισμοί πρώτων υλών, ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων

<b>Raw Materials</b>			
corn stover	r1	municipal solid waste	r3
wood chips	r2	plant oil	r4
<b>Intermediate Chemicals</b>			
Ethanol	g1	Syngas	g2
Methanol	g3	Propylene	g4
Biogas	g5	Glycerol	g6
<b>Products</b>			
Ethylene	p1	Acetone	p2
Butanol	p3	mixed alcohols	p4
Ammonia	p5	propylene glycol	p6
biodiesel	p7		

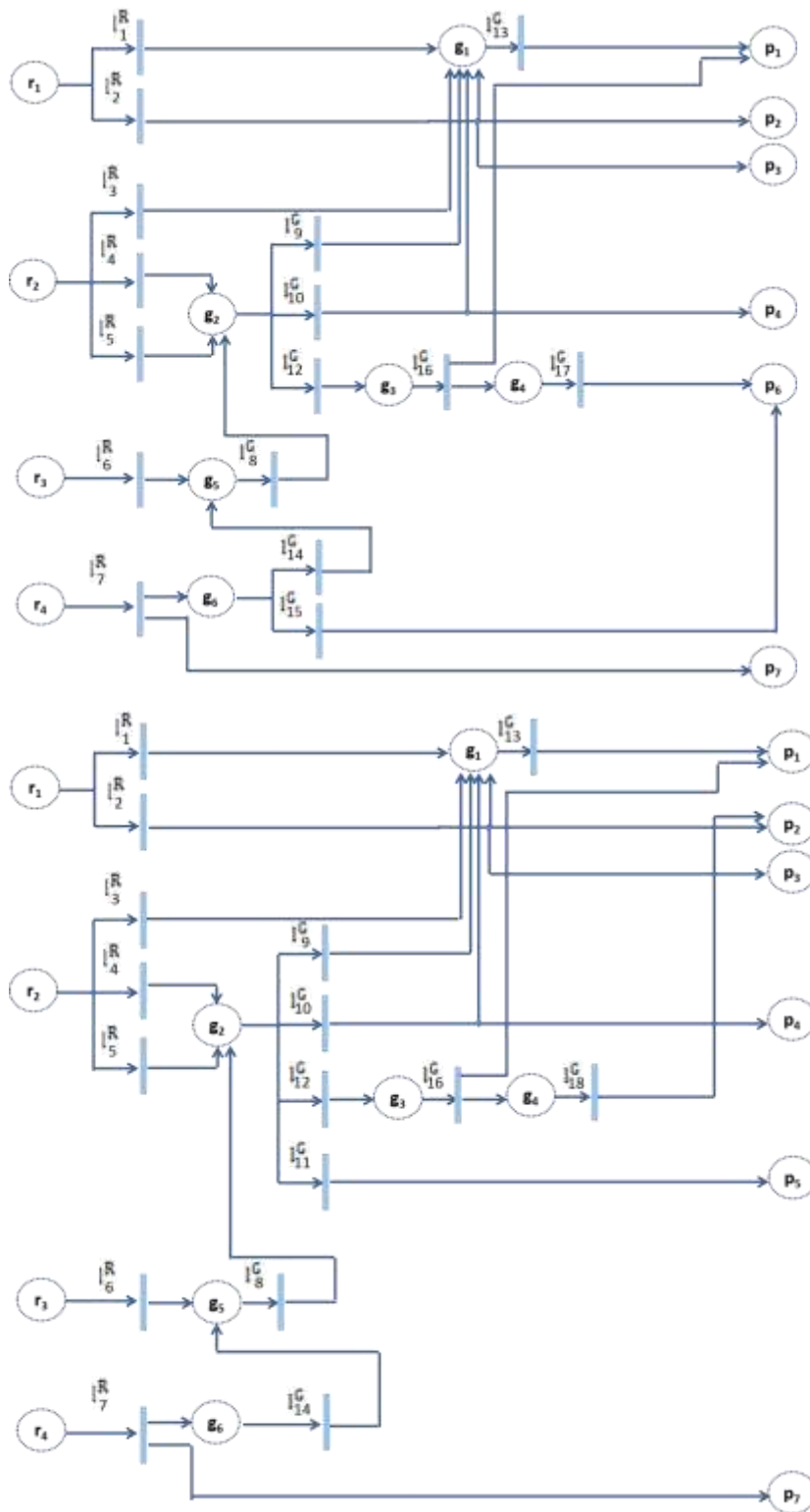
Ο ΔΓ που ξεκινάει από τις διεργασίες επεξεργασίας της βιομάζας ( $I_1^R - I_7^R$ ), διασπά την πρώτη ύλη στα ενδιάμεσα χημικά ( $g_1$  με  $g_6$ ) και, μέσω περαιτέρω χημικών ( $I_8^G - I_{19}^G$ ) που εφαρμόζονται, παράγονται τα τελικά χημικά προϊόντα ( $p_1 - p_7$ ). Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται ο γράφος του βιοδιυλιστηρίου, ενώ το Σχήμα 6.3 δείχνει την παρουσίαση των γράφων σε μορφή υπερδομής. Με τον ίδιο πραγματοποιείται και η σύνθεση των γράφων των συστημάτων Σ1 και Σ2 που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.2 ΔΓ του ΒΔ1



Σχήμα 6.3 Η υπερδομή του ΒΔ1



Σχήμα 6.4 Αναπαράσταση ΔΓ για το Σύστημα I (πάνω) και το Σύστημα II (κάτω)

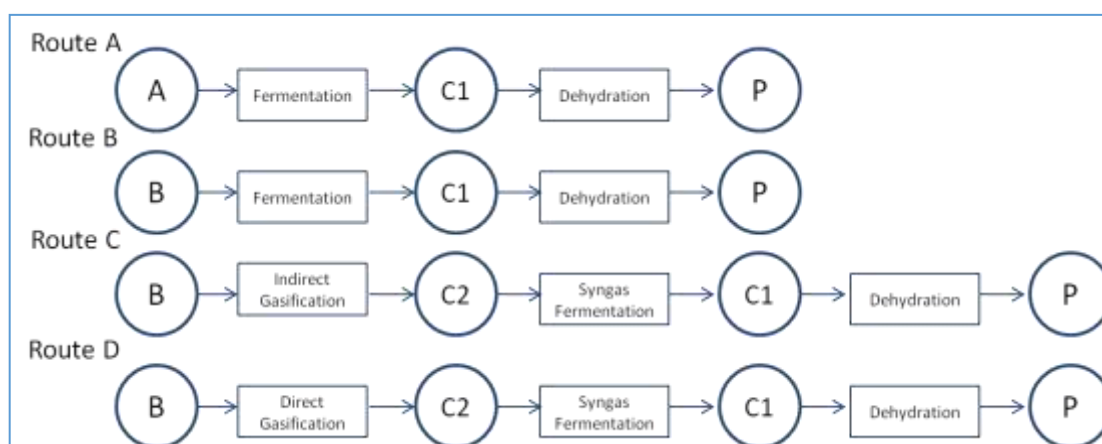
## 6.4 Βελτιστοποίηση και αποτελέσματα

Η μαθηματική προτυποποίηση οδηγεί σε πρόβλημα Μικτού Ακεραίου Γραμμικού Προγραμματισμού (MILP) με αντικειμενική συνάρτηση το κόστος. Το πρόβλημα έχει 250 και 300 εξισώσεις στην κάθε περίπτωση με 450.-520 συνεχείς και 100-120 δυαδικές μεταβλητές. Η επίλυση χρησιμοποίησε το GAMS/ CPLEX και τα αποτελέσματα λήφθηκαν σε 0.09 sec σε υπολογιστή (Intel i5 2.80 GHz processor).

### 6.4.1 Παραγωγή αιθυλενίου και προπυλενογλυκόλης

#### 6.4.2.1 Απλές διαδρομές

Η αξιολόγηση πέντε βασικών διαδρομών συνοψίζεται στον Πίνακα 6.4. Η άμεση ζύμωση των υπολειμμάτων καλαμποκιού-corn stover (A) και η ζύμωση των υπολειμμάτων ξυλείας- wood chips προς αέριο σύνθεσης (Δ) φαίνεται να είναι οικονομικά πιο βιώσιμες. Σε σύγκριση με το (A), η άμεση ζύμωση των υπολειμμάτων ξυλείας έχει σημαντικά χειρότερη οικονομία, που οφείλεται κυρίως στην αύξηση της τιμής των πρώτων υλών. Εκτός από τα οικονομικά, ο Πίνακας 6.4 επιτρέπει επίσης τη σύγκριση αυτών των γραμμών παραγωγής, με βάση τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και την ενεργειακή κατανάλωση.



Σχήμα 6.5 Πιθανές διαδρομές παραγωγής Αιθυλενίου

[A: corn stover, B: wood chips, P: ethylene, C1: ethanol, C2: syngas]

Πίνακας 6.4 Συνοπτικά Αποτελέσματα για τη παραγωγή 100 kt·yr<sup>-1</sup> Αιθυλενίου

Route	A	B	C	D
Consumption of Feedstock (t·yr <sup>-1</sup> )	690000	900000	640000	500000
Total Capital Investment (M€)	735	874	704	603
Total Annual Operating Cost (M€)	53	70	78	61
Payback Period (yr)	14	141	23	13
Steam Consumption (t·yr <sup>-1</sup> )	120217	120613	1021183	1022137
Electricity Consumption (MWh·yr <sup>-1</sup> )	-53796	-74788	-99605	24829
Fuel Consumption (MWh·yr <sup>-1</sup> )	22236	22310	-746601	-747298
CO <sub>2</sub> Emissions (t·yr <sup>-1</sup> )	544591	313598	917938	555696

#### 6.4.1.2 Σύνθετες διαδρομές

(i) Ολοκληρωμένα μονοπάτια προς παραγωγή αιθυλενίου & προπυλενογλυκόλης

Η βελτιστοποίηση καταδεικνύει σαν λύση τη Διαδρομή A1 (ΔA1), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.6. Οι επιλεγμένες πρώτες ύλες τροφοδοσίας περιλαμβάνουν:

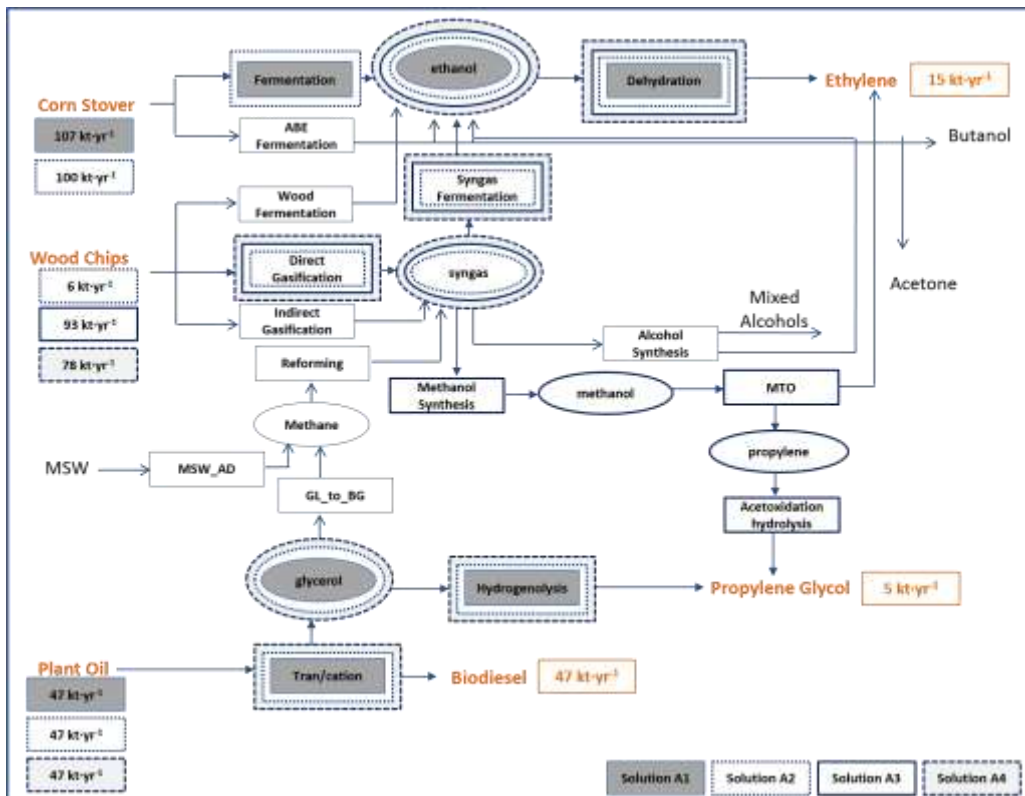
- υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover) ( $r_1$ ) και
- φυτικά έλαια (plant oil) ( $r_4$ )

Τα υπολείμματα καλαμποκιού

- οδηγούνται σε ζυμωτήρα ( $I_1^R$ ) προς παραγωγή αιθανόλης,
- η αιθανόλη αφυδατώνεται προς παραγωγή αιθυλενίου ( $I_{13}^G$ )

Τα φυτικά έλαια

- μετατρέπονται σε βιοντίζελ και γλυκερίνη μέσω της μετεστεροποίησης ( $I_7^R$ )
- η γλυκερίνη μετατρέπεται περαιτέρω σε προπυλενογλυκόλη ( $I_{15}^G$ )



Σχήμα 6.6 Επιλογή βέλτιστων διαδρομών (Διαδρομή A1, A2, A3, A4)

## (ii) Περιορισμοί διαθεσιμότητας

Ο στόχος της μελέτης είναι να προσδιοριστεί η επίδραση της διαθεσιμότητας της πρώτης ύλης στην επιλογή βέλτιστης διαδρομής. Οι περιορισμοί παρουσιάζονται στην ενότητα 6.2.1. Η βελτιστοποίηση καταδεικνύει σαν λύση τις διεργασίες του ΔΑ2 που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6. Οι επιλεγμένες πρώτες ύλες τροφοδοσίας περιλαμβάνουν:

- υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover) ( $r_1$ ) και
- υπολείμματα ξυλείας (woodchips) ( $r_2$ )
- φυτικά έλαια (plant oil) ( $r_4$ )

Τα υπολείμματα καλαμποκιού

- οδηγούνται σε ζυμωτήρα ( $I_1^R$ ) προς παραγωγή αιθανόλης,
- η αιθανόλη αφυδατώνεται προς παραγωγή αιθυλένιου ( $I_{13}^G$ )

### Τα υπολείμματα ξυλείας

- οδηγούνται στην αεριοποίηση ( $I_4^R$ ) προς παραγωγή αερίου σύνθεσης
- το αέριο σύνθεσης μέσω της ζύμωσης ( $I_9^G$ ) παράγει επιπλέον ποσότητα αιθανόλης
- η αιθανόλη αφυδατώνεται προς παραγωγή αιθυλένιου ( $I_{13}^G$ )

### Τα φυτικά έλαια

- μετατρέπονται σε βιοντίζελ και γλυκερίνη μέσω της μετεστεροποίησης ( $I_7^R$ )
- η γλυκερίνη μετατρέπεται περαιτέρω σε προπυλενογλυκόλη ( $I_{15}^G$ )

### (iii) Εφοδιαστική Αλυσίδα

Η εφαρμογή μελετά την επίδραση της απόστασης στην αξιολόγηση των αλυσίδων. Για την επίλυση του προβλήματος θεωρήθηκαν 4 επίπεδα απόστασης της πρώτης ύλης όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5 (ΜΛ-1 στο ΜΛ-5).

Πίνακας 6.5 Στοιχεία και αποτελέσματα για την ανάλυση εφοδιαστικής αλυσίδας (Σ1)

Επίπεδα Απόστασης	Μελέτες περίπτωσης				
	ΜΛ-1	ΜΛ-2	ΜΛ-3	ΜΛ-4	ΜΛ-5
1	CS <sup>a</sup>	WD <sup>b</sup>	MSW <sup>c</sup>	MSW <sup>c</sup>	PO <sup>d</sup>
2	PO <sup>d</sup>	PO <sup>d</sup>	PO <sup>d</sup>	PO <sup>d</sup>	MSW <sup>c</sup>
3	WD <sup>b</sup>	CS <sup>a</sup>	CS <sup>a</sup>	WD <sup>b</sup>	WD <sup>b</sup>
4	MSW <sup>c</sup>	MSW <sup>c</sup>	WD <sup>b</sup>	CS <sup>a</sup>	CS <sup>a</sup>
<b>Βέλτιστη διαδρομή</b>	<b>ΔΑ1</b>	<b>ΔΑ3</b>	<b>ΔΑ1</b>	<b>ΔΑ3</b>	<b>ΔΑ4</b>

<sup>a</sup> Corn Stover <sup>b</sup> Wood Chip <sup>c</sup> Municipal Solid Waste <sup>d</sup> Plant Oil

Οι λύσεις βελτιστοποίησης κάθε σεναρίου παρουσιάζονται στο Πίνακα 6.4. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι:

- Η χρήση των υπολειμμάτων καλαμποκιού προτιμάται από τα υπολείμματα ξυλείας όταν είναι σε μια πιο κοντινή θέση (από ΜΛ-1 και ΜΛ-3). Η αιθανόλη παράγεται μονάχα μέσω της ζύμωσης υπολειμμάτων καλαμποκιού (ΔΑ1).



- Όταν τα υπολείμματα ξύλου βρίσκονται πιο κοντά από αυτά του καλαμποκιού (από το ΜΛ-2 και ΜΛ-4), τα δύο επιθυμητά προϊόντα παράγονται με βάση το αέριο σύνθεσης που προκύπτει από αεριοποίηση της βιομάζας (ΔΑ3)
- Όταν το φυτικό έλαιο βρίσκεται σε κοντινή θέση (ΜΛ-5), το αιθυλένιο παράγεται από υπολείμματα ξύλου (μέσω άμεσης αεριοποίησης, ζύμωσης αερίου σύνθεσης και αφυδάτωσης) και η προπυλενογλυκόλης μέσω της διεργασίας μετεστεροποίησης (ΔΑ4).

## 6.4.2 Σύστημα αμμωνίας και ακετόνης

### 6.4.2.1 Σύνθετες διαδρομές

(i) Αξιολόγηση των παραπροϊόντων & ανάπτυξη ολοκληρωμένων διαδρομών.

Η βελτιστοποίηση της υπερδομής δίνει σαν λύση τη Διαδρομή Β1 (ΔΒ1), που δίνεται στο Σχήμα 6.7. Οι επιλεγμένες πρώτες ύλες τροφοδοσίας περιλαμβάνουν:

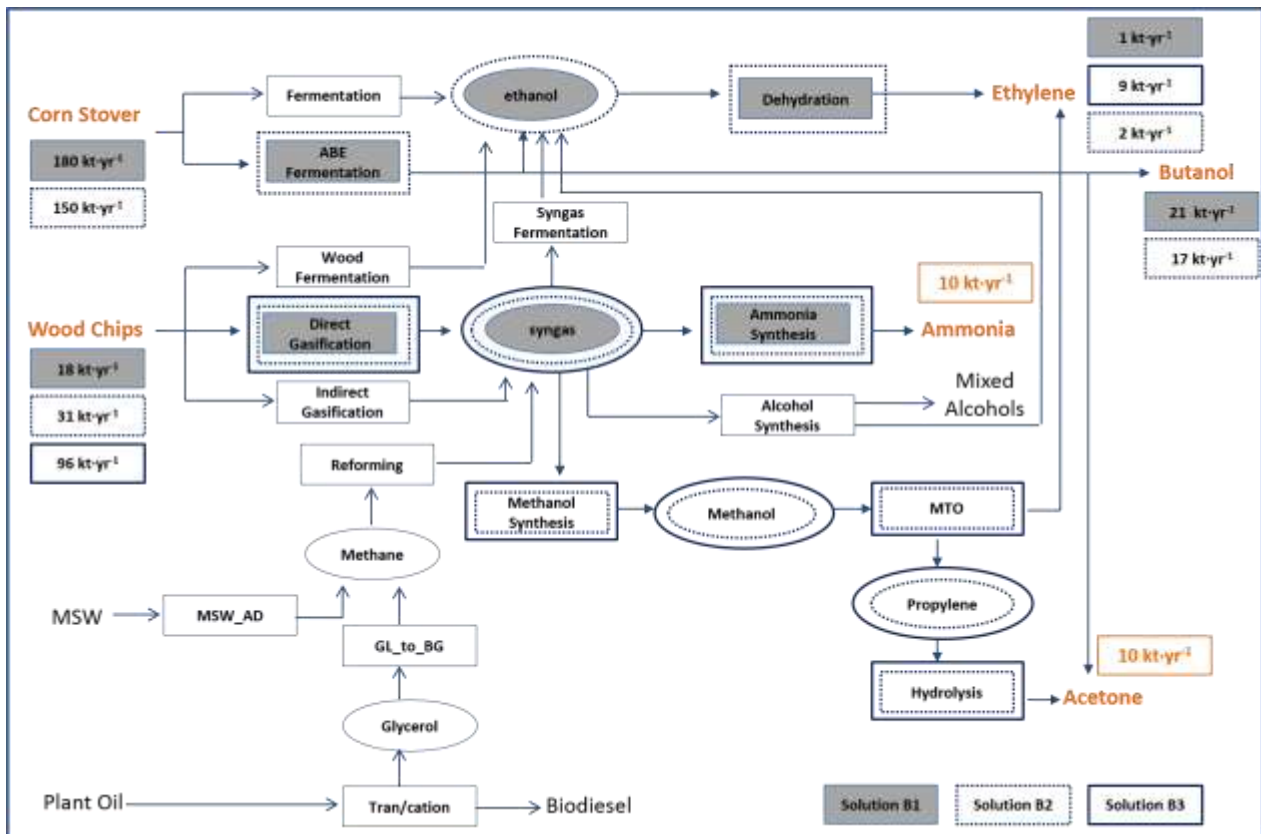
- υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover) ( $r_1$ ) και
- υπολείμματα ξυλείας (woodchipl) ( $r_2$ )

Τα υπολείμματα καλαμποκιού

- οδηγούνται σε ΑΒΕ ζύμωση ( $I_2^R$ ) προς παραγωγή ακετόνης, βουτανόλης και αιθανόλης
- η αιθανόλη (που δεν θεωρείται τελικό προϊόν) αφυδατώνεται προς παραγωγή αιθυλενίου ( $I_{13}^G$ )

Τα υπολείμματα ξυλείας

- οδηγούνται στην αεριοποίηση ( $I_4^R$ ) προς παραγωγή αερίου σύνθεσης
- το αέριο σύνθεσης μέσω αναμόρφωσης ( $I_{11}^G$ ) παράγει αμμωνία



Σχήμα 6.7 Επιλογή βέλτιστων διαδρομών (Διαδρομή B1, B2, B3, B4)

(ii) Περιορισμοί διαθεσιμότητα βιομάζας

Σύμφωνα με τους νέους περιορισμούς που περιγράφονται στην ενότητα 6.2.2, η βελτιστοποίηση των διαδρομών οδηγεί στη λύση ΔB2, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.7. Οι επιλεγμένες πρώτες ύλες τροφοδοσίας περιλαμβάνουν:

- υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover) ( $r_1$ ) και
- υπολείμματα ξυλείας (woodchip) ( $r_2$ )

Τα υπολείμματα καλαμποκιού

- οδηγούνται σε ABE ζύμωση ( $I_2^R$ ) προς παραγωγή ακετόνης, βουτανόλης και αιθανόλης
- η αιθανόλη (που δεν θεωρείται τελικό προϊόν) αφυδατώνεται προς παραγωγή αιθυλένιου ( $I_{13}^G$ )

Τα υπολείμματα ξυλείας

- οδηγούνται στην αεριοποίηση ( $I_4^R$ ) προς παραγωγή αερίου σύνθεσης

- το αέριο σύνθεσης μέσω αναμόρφωσης ( $I_{11}^G$ ) παράγει αμμωνία
- το αέριο σύνθεσης μετατρέπεται σε μεθανόλη ( $I_{12}^G$ ),
- η μεθανόλη μέσω MTO ( $I_{16}^G$ ) παράγει προπυλένιο και αιθυλένιο σαν παραπροϊόν
- το προπυλένιο μετατρέπεται σε ακετόνη ( $I_{18}^G$ )

(iii) Εφοδιαστική αλυσίδα

Στο Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται σενάρια που αφορούν επίπεδα απόστασης της βιομάζας και την επίδρασή τους στην λύση βελτιστοποίησης. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν πως:

- Όταν τα υπολείμματα καλαμποκιού βρίσκονται πιο κοντά από ότι τα υπολείμματα ξυλείας (ΜΛ-1 και ΜΛ-5), προκύπτει η λύση ΔΒ1, κάνοντας χρήση και των δύο.
- Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις (ΜΛ-2, ΜΛ-3, ΜΛ-4), συνιστάται η λύση ΔΒ3 όπου και τα δύο προϊόντα βασίζονται σε αέριο σύνθεσης προερχόμενο από υπολείμματα ξύλου. Σε αντίθεση, τα υπολείμματα καλαμποκιού δεν επιλέγονται.
- Η χρήση αστικών αποβλήτων (MSW) δεν επιλέγεται και εδώ (ΜΛ-4, ΜΛ-5), καθώς ο αριθμός των διεργασιών που απαιτείται για να την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος αυξάνει σημαντικά το κόστος εγκατάστασης και καθιστά την επιλογή της πρώτης ύλης οικονομικά ανέφικτη.

Πίνακας 6.6 Στοιχεία και αποτελέσματα ανάλυσης εφοδιαστικής αλυσίδας (Σ2)

Επίπεδα Απόστασης	Μελέτες Περίπτωσης				
	ΜΛ-1	ΜΛ-2	ΜΛ-3	ΜΛ-4	ΜΛ-5
1	CS <sup>a</sup>	WD <sup>b</sup>	WD <sup>b</sup>	MSW <sup>c</sup>	MSW <sup>c</sup>
2	WD <sup>b</sup>	CS <sup>a</sup>	MSW <sup>c</sup>	WD <sup>b</sup>	CS <sup>a</sup>
3	MSW <sup>c</sup>	MSW <sup>c</sup>	CS <sup>a</sup>	CS <sup>a</sup>	WD <sup>b</sup>
4	PO <sup>d</sup>	PO <sup>d</sup>	PO <sup>d</sup>	PO <sup>d</sup>	PO <sup>d</sup>
<b>Βέλτιστη διαδρομή</b>	<b>ΔΒ1</b>	<b>ΔΒ3</b>	<b>ΔΒ3</b>	<b>ΔΒ3</b>	<b>ΔΒ1</b>

<sup>a</sup> Corn Stover <sup>b</sup> Wood Chip <sup>c</sup> Municipal Solid Waste <sup>d</sup> Plant Oil

# Κεφάλαιο 7

## Πολυκριτηριακή Ανάλυση

## 7.1 Εισαγωγή

Στα προηγούμενα Κεφάλαια η αξιολόγηση βιοδυλιστηριακών μονάδων παρουσιάστηκε με τη χρήση μιας απλής αντικειμενικής συνάρτησης. Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζεται ένα ευρύτερο πλαίσιο ανάλυσης με περισσότερα κριτήρια, προσφέροντας μια προοπτική αξιολόγησης που περιλαμβάνει, εκτός από την οικονομική βιωσιμότητα της μονάδας, επιπτώσεις και οφέλη σε εκπομπές αερίων και γενικότερα στο περιβάλλον. Τα πρόσθετα κριτήρια ταξινομούνται σε κατηγορίες που έχουν επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία, τα στοιχεία οικοσυστήματος, σε ορυκτά κοιτάσματα και πόρους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται δύο ενότητες 7.2 και 7.3. Η πρώτη συζητά κατηγορίες περιβαλλοντικών κριτηρίων, ενώ η δεύτερη παρουσιάζει τη μεθοδολογική προσέγγιση των πρόσθετων περιορισμών.

## 7.2 Περιβαλλοντικά Κριτήρια

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η CML 2 (Guinee et al. 2002), η οποία καταγράφει κατηγορίες περιβαλλοντικών κριτηρίων με άμεσες μετρήσιμες επιπτώσεις μια σύντομη επισκόπηση του καθενός δίνεται παρακάτω.

- *Εξάντληση αβιοτικών πόρων (Abiotic resource depletion)*: αντιπροσωπεύει την εξάντληση ορυκτών καυσίμων, μετάλλων και ορυκτών. Η συνολική επίπτωση δίνεται :

$$ADP = \sum_{j=1}^J ADP_j \cdot B_j \quad (\text{kg Sb eq}) \quad (7.1)$$

όπου  $B_j$  είναι η ποσότητα του πόρου που εξαντλείται πχ ορυκτά καύσιμα, μέταλλα κτλ.,  $ADP_j$  είναι οι συντελεστές που εκφράζουν την ένταση εξάντλησης του πόρου.

- *Τοξικότητα στον άνθρωπο (Human Toxicity Potential)*: υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη την απελευθέρωση τοξικών ουσιών για τον άνθρωπο, σε τρία μέσα, στο νερό, στον αέρα και στο έδαφος.

$$HTP = \sum_{j=1}^J HTP_{jA} \cdot B_{jA} + \sum_{j=1}^J HTP_{jW} \cdot B_{jW} + \sum_{j=1}^J HTP_{js} \cdot B_{js} \quad (\text{kg 14 DBeq}) \quad (7.2)$$

όπου  $HTP_{jA}$ ,  $HTP_{jB}$ ,  $HTP_{js}$  είναι οι συντελεστές κατηγοριοποίησης ρυπαντών στον αέρα, στους υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος αντίστοιχα, όπου  $B_{jA}$ ,

$B_jW$ ,  $B_jS$ , είναι η ποσότητα της τοξικής ουσίας που απελευθερώνεται στο αντίστοιχο μέσο (αέρας, νερό, έδαφος). Βάση αναφοράς το 1,4 διχλώρο-βενζόλιο.

- *Καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος της στρατόσφαιρας (stratospheric ozone depletion potential)*: υποδεικνύει την πιθανότητα εκπομπών των CFCs αλογονούχων υδρογονανθράκων που καταστρέφουν τα στρώματα του όζοντος.

$$ODP = \sum_{j=1}^J ODP_j \cdot B_j \quad (\text{kg CFC 11 eq}) \quad (7.3)$$

όπου  $B_j$  είναι η ποσότητα του αερίου  $j$  υπεύθυνου για το φαινόμενο,  $ODP_j$  είναι οι συντελεστές που εκφράζουν την ένταση εξάντλησης του πόρου

- *Επιπτώσεις χρήσης γης (Land use impacts)*:

$$ILU = A \cdot t \quad (\text{m}^2 \text{ year}) \quad (7.4)$$

όπου  $A$  είναι η χρησιμοποιούμενη έκταση γης για χρονικό διάστημα  $t$

- *Οικοτοξικότητα (Ecotoxicity)*: υπολογίζεται για το νερό, το έδαφος και τον αέρα (δείκτης  $i$ )

$$ETP_n = \sum_j^J \sum_{i=1}^I ETP_{i,j} \cdot B_{i,j} \quad (\text{kg 1,4 DB eq}) \quad (7.5)$$

όπου  $B_{i,j}$  είναι η ποσότητα του ρύπου  $j$  υπεύθυνου για το φαινόμενο, ο δείκτης  $n$  ( $n=1-5$ ) αναφέρεται στην τοξικότητα του πόσιμου νερού, των θαλάσσιων υδάτων, σε αποθέσεις πόσιμου και θαλασσινού νερού και στην τοξικότητα του εδάφους. Οι δείκτες  $j$  αναφέρονται στη διάχυση των συστατικών σε στερεά, υγρά και αέρια. Βάση των υπολογισμών είναι το 1,4 διχλωροβενζόλιο.

- *Φωτοχημική οξειδωση (Photochemical oxidants creation potential)*: σχετίζεται με το δυναμικό των πτητικών οργανικών ενώσεων και των οξειδίων του αζώτου να συμβάλουν στη παραγωγή φωτοχημικού νέφους

$$POCP = \sum_{j=1}^J POCP_j \cdot B_j \quad (\text{kg ethylene eq}) \quad (7.6)$$

όπου  $B_j$  είναι η ποσότητα του ρύπου  $j$  υπεύθυνου για το φαινόμενο,  $POCP_j$  είναι οι συντελεστές κατηγοριοποίησης. Βάση υπολογισμών είναι το αιθυλένιο.

- *Οξίνιση (Acidification)*: βασίζεται στη συνεισφορά των SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> και της αμμωνίας σε πιθανή εναπόθεση οξέος.

$$AP = \sum_{j=1}^J AP_j \cdot B_j \quad (\text{kg SO}_2 \text{ eq}) \quad (7.7)$$

όπου  $B_j$  είναι η ποσότητα του ρύπου  $j$  υπεύθυνου για το φαινόμενο,  $AP_j$  εκφράζει την σχετική συνεισφορά του αερίου  $j$  στο φαινόμενο της οξίνισης.

- *Ευτροφισμός (Eutrophication)*: ορίζει την πιθανότητα υπέρμετρης αύξησης της συγκέντρωσης θρεπτικών στοιχείων

$$EP = \sum_{j=1}^J EP_j \cdot B_j \quad (\text{kg PO}^{-3}_4 \text{ eq}) \quad (7.8)$$

όπου  $B_j$  είναι η ποσότητα του ρύπου  $j$  υπεύθυνου για το φαινόμενο πχ N, NO<sub>x</sub>, NH<sub>4</sub>, kg PO<sup>-3</sup><sub>4</sub>, COD,  $EP_j$  εκφράζει την σχετική συνεισφορά του ρύπου  $j$  στο φαινόμενο ευτροφισμού.

- *Κλιματικές αλλαγές (Climate change)*: αντιπροσωπεύει τη πιθανότητα συνεισφοράς στο φαινόμενο του θερμοκηπίου διαφορετικών αερίων (green gas house emissions –GHG) όπως του CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>

$$GWP = \sum_{j=1}^J GWP_j \cdot B_j \quad (\text{kg CO}_{2\text{eq}}) \quad (7.9)$$

όπου  $B_j$  είναι ο ρύπος υπεύθυνος για την κλιματική αλλαγή,  $GWP$  είναι οι συντελεστές για τους διάφορους ρύπους που εκφράζουν τη σχετική τους ένταση ως προς το ρύπο αναφοράς που είναι το CO<sub>2</sub>eq. Η κατηγορία αυτή των επιπτώσεων μπορεί να εκφραστεί σε: βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις (20 και 50 έτη) και σε μακροπρόθεσμες (100 και 500 έτη).

## 7.3 Μεθοδολογική προσέγγιση

Οι πρόσθετες μαθηματικές εξισώσεις ενσωματώνουν τις επιπτώσεις που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα μέσω των εξισώσεων 7.1-7.9. Στα μέχρι τώρα παραδείγματα το πρόβλημα αριστοποίησης μιας αντικειμενικής συνάρτησης είχε τη μορφή (S1)

$$\left. \begin{array}{l} \min_{x,y} f(x,y) \\ \text{st. } h(x,y) = 0 \\ g(x,y) \leq 0 \\ x \in X, y \in Y \end{array} \right\} (S1)$$

όπου  $f(x,y)$  η αντικειμενική συνάρτηση 5.20 του Κεφαλαίου 5,  $h(x,y)$  οι περιορισμοί που προκύπτουν από τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας 5.4, 5.5, 5.8, 5.9 και  $g(x,y)$  οι λογικοί περιορισμοί 5.19. Καθώς τα πρόσθετα κριτήρια εισάγονται στο μαθηματικό πρότυπο, το σύστημα (S1) παίρνει

- είτε τη μορφή

$$\left. \begin{array}{l} \min_{x,y} f(x,y) \\ \text{st. } h(x,y) = 0 \\ g(x,y) \leq 0 \\ h'_i(x,y) \leq h_w \\ x \in X, y \in Y, i \in I \end{array} \right\} (S2)$$

όπου το  $h'$  συμμετέχει ως περιορισμός και  $i$  τα διαφορετικά κριτήρια

- είτε αντικαθιστώντας τις αντικειμενικές συναρτήσεις τη μορφή  $S_3$ , όπου  $h'_i(x,y)$  είναι η νέα αντικειμενική συνάρτηση

$$\left. \begin{array}{l} \min_{x,y} h'_i(x,y) \\ \text{st. } f(x,y) < f_w \\ h(x,y) = 0 \\ g(x,y) \leq 0 \\ x \in X, y \in Y, i \in I \end{array} \right\} (S3)$$



Εναλλακτικά, τα διαφορετικά κριτήρια μπορεί να συντάξουν μια ενιαία αντικειμενική συνάρτηση με συντελεστές βαρύτητας που ορίζονται από το χρήστη, όπως παρουσιάζεται από το πρότυπο S4:

$$\left. \begin{array}{l} \min_{x,y} \quad \bar{w}_1 f(x,y) + \bar{w}_2 h'_i(x,y) \\ \text{st. } h(x,y) = 0 \\ g(x,y) \leq 0 \\ x \in X, y \in Y, i \in I \end{array} \right\} (S4)$$

Η ενότητα παρουσιάζει δύο εναλλακτικές τεχνικές διαχείρισης πολλαπλών κριτηρίων που συνοδεύονται από παραδείγματα. Το πρώτο κριτήριο, όπως έχει παρουσιαστεί αφορά οικονομική αξιολόγηση του βιοδιωλιστηρίου (κόστους, κέρδος, οικονομικό δυναμικό). Ως δεύτερο κριτήριο χρησιμοποιείται η συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η συνεισφορά αξιολογείται με βάση την 7.9. Κατά τον υπολογισμό του περιβαλλοντικού αποτυπώματος εξετάζονται

- άμεσες (ΠΑΣΠΑ - gate to gate), και
- έμμεσες εκπομπές αερίων ( ΠΑΣΕ - gate to grave).

Οι υπολογισμοί των εκπομπών γίνονται με βάση τη σχέση 7.9 όπου αναλυτικά περιγράφεται από τις εξισώσεις 7.10 και 7.11

$$M^d = \sum_l (f_l \cdot m_l) \quad (7.10)$$

όπου  $M^d$  είναι οι άμεσες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου που προκύπτουν από την διεργασία και είναι εκφρασμένο σε ισοδύναμα kg CO<sub>2</sub>,  $m_l$  είναι ο λόγος του ισοδύναμου CO<sub>2</sub> προς τη συνολική ποσότητα ροής των εκπομπών μιας ΜΑΣ. Το  $h'$  παίρνει τη μορφή

$$M^{ind} = \sum_a (f_a \cdot m_a) + \sum_w (f_w \cdot m_w) + \sum_r (f_r \cdot m_r) + \sum_p (f_p \cdot m_p) \quad (7.11)$$

όπου  $M^{ind}$  είναι οι έμμεσες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου που σχετίζονται με τα ρεύματα εισόδου και εξόδου της διεργασίας και εκφράζονται σε ισοδύναμα kg CO<sub>2</sub>.  $m_r, m_p, m_a, m_w$  είναι ο λόγος του ισοδύναμου CO<sub>2</sub> προς τις ποσότητες της πρώτης ύλης

του προϊόντος  $p$ , των βοηθητικών παροχών και των αποβλήτων και  $f_r, f_l, f_p, f_a, f_w$  είναι οι αντίστοιχες ποσότητες.

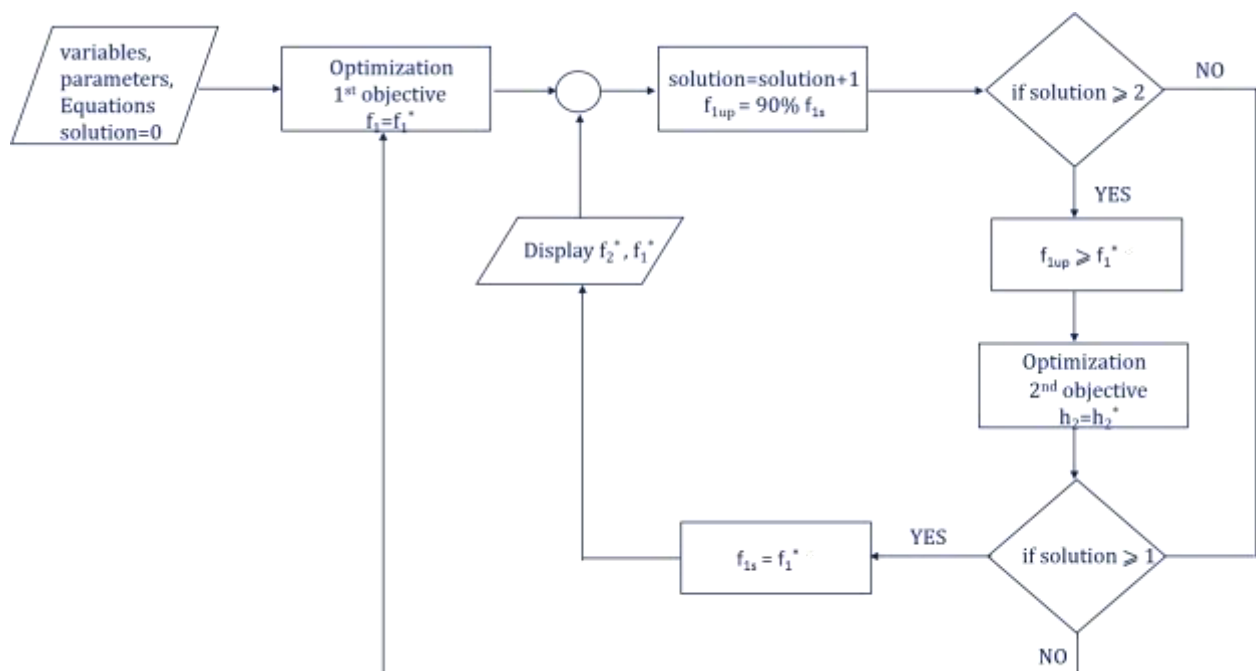
### 7.3.1 Υπολογισμός Παρέτο (Pareto Analysis)

Η ανάλυση Παρέτο ισοδυναμεί με τον προγραμματισμό στόχων με προτεραιότητες (preemptive programming). Η βασική ιδέα είναι ο υπολογισμός λύσεων Παρέτο μέσα από επαναληπτική επίλυση του προβλήματος  $S_2$ . Σε κάθε λύση ορίζεται το  $w = \Delta f^*$  και βελτιστοποιείται η  $h'$  με βάση το νέο περιορισμό  $S_3$ . Ο αλγόριθμος παίρνει τη μορφή:

- (i) Επίλυση ( $S_2$ ) για να προσδιοριστούν τα  $f^*, x^*, y^*$
- (ii) Αναθεώρηση  $W$ :  $W = f^* + a\Delta f^*$
- (iii) Επίλυση του  $S_3$  για να προσδιορισθούν τα  $h^*, x^*, y^*$
- (iv) Επανάληψη από (ii) μέχρι  $W > f_{max}$

$\Delta f$  είναι ένα ποσοστιαίο βήμα στη διαμόρφωση του Παρέτο.

Ακολουθώντας έναν βρόχο η πρώτη αντικειμενική συνάρτηση στόχος ( $f$ ) παράγει μια βέλτιστη λύση ( $f^*$ ), στη συνέχεια επιλύεται η δεύτερη αντικειμενική ορίζοντας την πρώτη ως περιορισμό για την επίλυση της νέας αντικειμενικής συνάρτησης ( $h$ ). Η ανάλυση οδηγεί στον υπολογισμό του μετώπου Pareto για τις 2 αντικειμενικές συναρτήσεις. Σχηματικά, τα βήματα της διαδικασίας παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 7.1 Αλγόριθμος ανάλυσης κατά Παρέτο.

## 7.3.2 Ανάλυση πολλαπλής ουδού

### (Multiple Threshold Analysis)

Η δυσκολία με τη συμβατική μέθοδο υπολογισμού κατά Παρέτο, είναι πως επικεντρώνεται σε άριστες λύσεις έως ότου η διαδικασία επιλογής να αποτελεί τελικό στάδιο απόφασης. Στην πραγματικότητα όμως η ανάλυση που επιδιώκεται σε αυτό το στάδιο της σύνθεσης καλείται να διαμορφώσει ένα χαρτοφυλάκιο επιλογών και να περιορίσει τον μεγάλο αριθμό λύσεων σε ένα μικρότερο σύνολο που μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω ενσωματώνοντας περισσότερες λεπτομέρειες και δίνοντας έμφαση σε ποιοτικούς όρους που είτε δεν έχουν αποτιμηθεί ή δεν μπορούν να αποτιμηθούν ακόμη. Τέτοιοι όροι, για παράδειγμα, είναι η ανάλυση των αγορών που θα μπορούν να απορροφήσουν τα βιο-προϊόντα (ειδικά τα εξειδικευμένα χημικά που παράγονται), η δυνατότητα ενεργειακές ολοκλήρωσης ανάμεσα σε διαφορετικές μονάδες του βιοδιυλιστηρίου, λεπτομερέστερη κοστολόγηση του εγχειρήματος, ωριμότητα της τεχνολογίας που επιλέγεται, η το είδος των προμηθευτών που απαιτούνται για βιόμαζα ή για την εγκατάσταση της εκάστοτε τεχνολογίας.

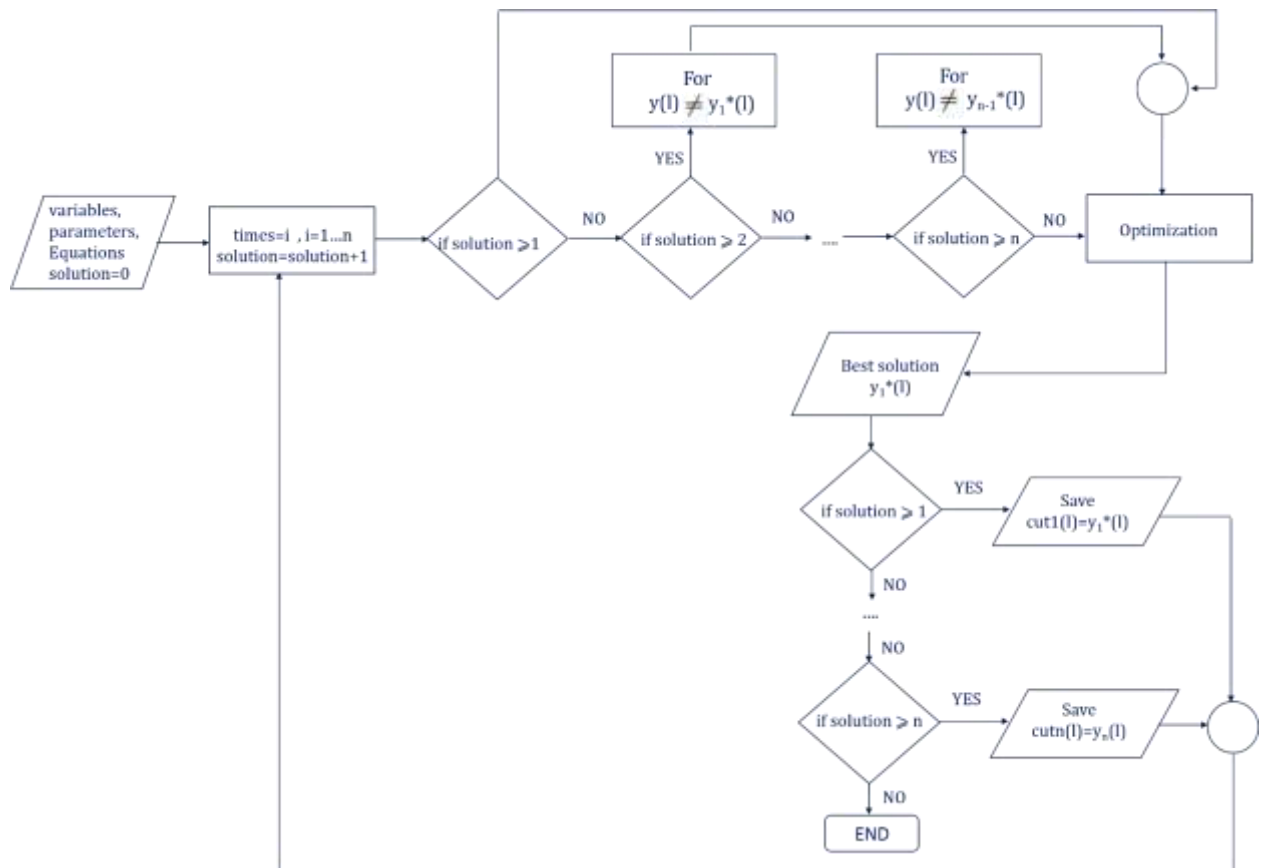
Η ανάλυση πολλαπλής ουδού λειτουργεί σαν προγραμματισμός στόχευσης (goal programming), ορίζοντας ένα κατώφλι βιωσιμότητας πέραν του οποίου οι διαθέσιμες λύσεις απορρίπτονται. Σε μορφή αλγόριθμου η μέθοδος διατυπώνεται στη μορφή:

- (i) Επιλογή  $F_i = \{f; h_i, i=1,2,..,n\}$
- (ii) Επίλυση συστήματος  $S1$  ή  $S3$  για να προσδιοριστούν τα το  $F^{**}, x^*, y^*$
- (iii) Αποκοπή της λύσης  $x^*$  και επιστροφή στο (ii) μέχρι  $F^* > f_w$

Το (iii) επιτυγχάνεται με τη χρήση εξισώσεων αποκοπής (integer cuts), όπου παίρνουν τη μορφή:

$$\sum_{i \in B^k} y_i - \sum_{i \in N^k} y_i \leq |B^k| - 1 \quad k = 1 \dots K \quad (7.12)$$

όπου  $B^k = \{i \mid y^k = 1\}$ ,  $N^k = \{i \mid y^k = 1\}$



Σχήμα 7.2 Αλγόριθμος ανάλυσης πολλαπλής οδοῦ

Η μέθοδος ανάλυση πολλαπλής οδοῦ οδηγεί ουσιαστικά σε δεξαμενές επιλογών με επιδόσεις στις αντικειμενικές συναρτήσεις που βρίσκονται πάνω από ένα δεδομένο κατώφλι. Σε κάθε σύνολο λύσεων επιτυγχάνεται ταυτόχρονα ταξινόμηση λύσεων με βάση κοινά (οικονομικά ή περιβαλλοντικά) χαρακτηριστικά.

## 7.4 Εφαρμογές

Στα παραδείγματα που ακολουθούν καταδεικνύονται εφαρμογές με βάση τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Μπορούν να επεκταθούν με παρόμοιο τρόπο για όλα τα υπόλοιπα κριτήρια. Τα δεδομένα της AKZ για τις έμμεσες εκπομπές αερίων έχουν ληφθεί από λογισμικά όπως το CCalC και το Eco invent που είναι διαθέσιμα δωρεάν και το SimaPro 7.3, το Umberto και το Gabi που είναι εμπορικά λογισμικά.

Τα παραδείγματα παρουσιάζουν τα βιοδιυλιστήρια ΒΔ1 (Παρέτο) και ΒΔ2 (στόχευση) που παρουσιάστηκαν στα Κεφάλαια 6 και 3 αντίστοιχα. Στο πρώτο παράδειγμα αναζητούνται τα βέλτιστα μονοπάτια με δεδομένα τέσσερα διαφορετικά είδη βιομάζας,

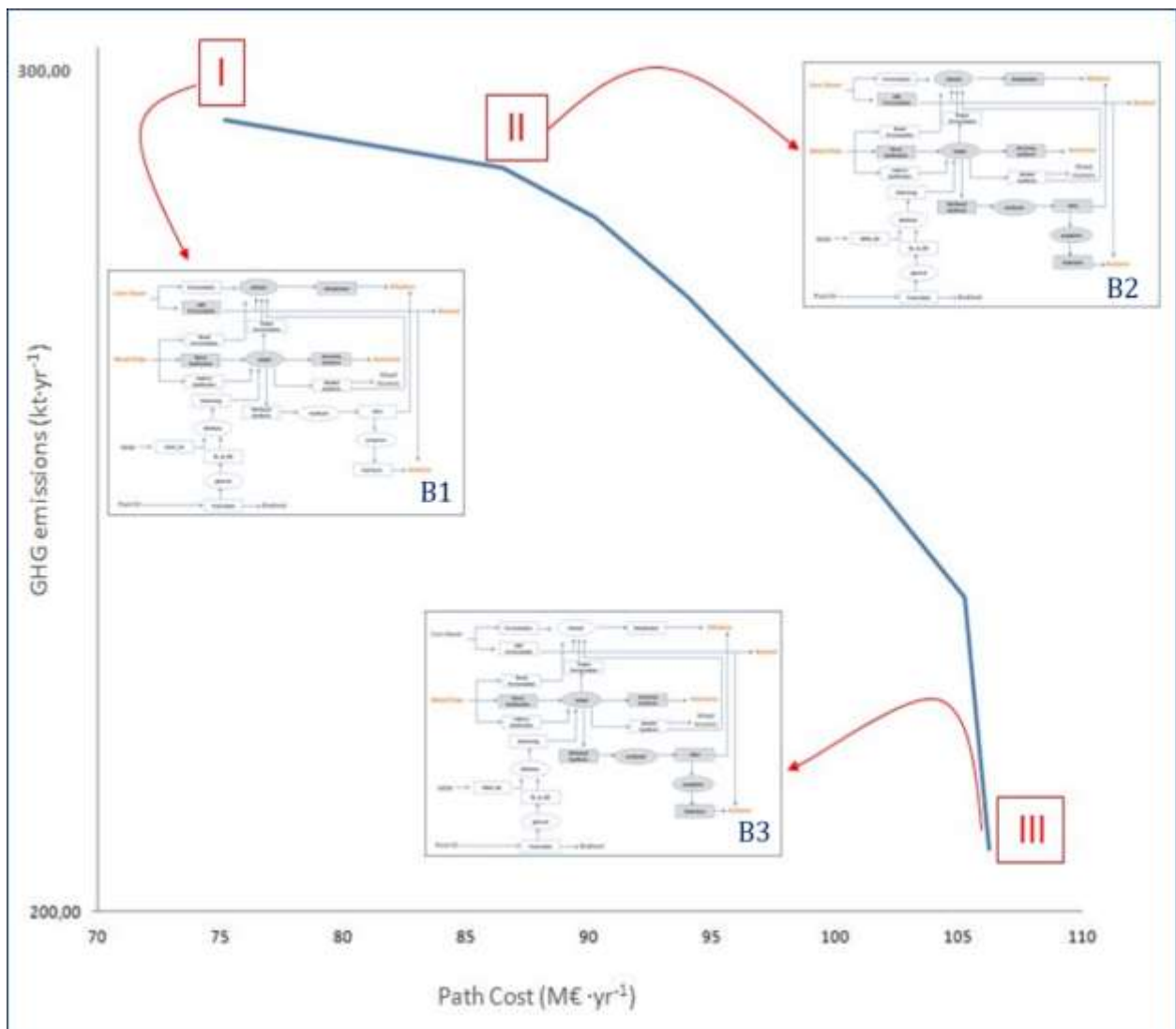
συγκεκριμένο αριθμό προϊόντων και βαθμό ελευθερίας τις αλυσίδες αξιοποίησης. Στο δεύτερο παράδειγμα αναζητείται η ιεράρχηση των προϊόντων με δεδομένα τα διαφορετικά είδη βιομάζας, τις αλυσίδες παραγωγής και βαθμό ελευθερίας τα προϊόντα.

### 7.4.1 Παράδειγμα 1

Με βάση την παραγωγή ακετόνης και αμμωνίας (BΔ1), παρουσιάζεται η ανάλυση Παρέτο. Σαν πρώτη αντικειμενική συνάρτηση ( $f$ ), ορίζονται Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου Ακολουθώντας το πρόβλημα επιλύεται ξανά, με δεύτερη αντικειμενική συνάρτηση το κόστος ( $h$ ) χρησιμοποιώντας σαν περιορισμό την τιμή της πρώτης άριστης λύσης των εκπομπών( $f^*$ ). Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν αλυσίδες αξιοποίησης με συμπαραγωγή εναλλακτικών παραπροϊόντων με αντίκτυπο σε οικονομικά και περιβαλλοντικά κριτήρια .

Το μέτωπο Παρέτο παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2. Ακολουθώντας τη διαδρομή του Παρέτο διακρίνονται 3 διαφορετικά περιοχές αξιολόγησης, με διαφορετικές λύσεις ανά περίπτωση.

- Από I στο II (βλέπε Solution B1, Σχήμα 6.7), η ακετόνη παράγεται από τη ζύμωση (ABE fermentation) υπολειμμάτων καλαμποκιού, ενώ η αμμωνία παράγεται από υπολείμματα ξυλείας.
- Από II στο III (βλέπε Solution B2, Σχήμα 6.7) τόσο η αμμωνία όσο και η ακετόνη παράγονται από υπολείμματα ξυλείας (μέσω αέριου σύνθεσης).
- Στο III (βλέπε Solution B3, Σχήμα 6.7) το αιθυλένιο επιλέγεται ως παραπροϊόν προσφέροντας περιβαλλοντικά οφέλη (207 kt/y GHG, 1091 M€/y) σε αντιδιαστολή με βελτιωμένα κόστη που προσφέρει η συμπαραγωγή (291kt/y, 720 M€/y).



Σχήμα 7.3 Pareto front που προκύπτει από την πολυκριτηριακή βελτιστοποίηση συμπαραγωγής αμμωνίας και ακετόνης ΒΔ1

## 7.4.2 Παράδειγμα 2

Το παράδειγμα χρησιμοποιεί το σύστημα ΒΔ2 του Κεφαλαίου 6 Περιλαμβάνει 27 προϊόντα σαν κερδοφόρες εναλλακτικές επιλογές του βιοδιυλιστηρίου, που παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.1, 7.2 και 7.3. Στο Παράρτημα Δ περιέχει τα δεδομένα του προβλήματος. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν:

- το ξυλονικό οξύ-xyloonic acid έρχεται πρώτο σαν επιλογή σε σειρά από την 1,2,4 τρινιτρική βουτανοτριόλη- 1,2,4 Butanetriol trinitrate παρά τη χαμηλότερη τιμή του (61370 €/t έναντι 90000 €/t).
- το πολυαμίδιο-polyamide<sub>2</sub> (τιμή 4000 €/t) επιλέγεται έναντι του πολυεστέρα-polyester (τιμή 7523) παρά τη χαμηλότερη τιμή του.

- το καστορέλαιο (τιμή 4200 €/t) επιλέγεται πριν την πολυουρεθάνη (10000 τιμή) παρά τη χαμηλότερη τιμή του. Πίνακας 7.7

Το Σχήμα 7.4 απεικονίζει τη δεντρική αναπαράσταση του συστήματος ΒΔ2. Η ίδια αναπαράσταση, μετά την χρήση περιβαλλοντικών και οικονομικών περιορισμών, δίνεται στο Σχήμα 7.5. Οι κόκκινοι κόμβοι υποδεικνύουν 14 προϊόντα που απορρίφθηκαν από το δέντρο. Τα 34 προϊόντα του δέντρου που έμειναν: ελαστομερές-bio-puelasteomers (1), ρητίνη-PF Resins (2), ξυλιτόλη-Xylitol (22), αιθανόλη-ethanol (24/33), πολυβινυλοχλωρίδιο-bio-PVC (27/36), ιτακονικό οξύ-Itaconic acid (37), βιοέλαιο (3), βιοάνθρακας (6), αιθάλη-Carbon Black (8), φουρφουράλη-Furfural (12), δυσοκυανική διφουρφουράλη-Difurfuryl Diisocyanate δυσοκυανικό (13), πολυαμίδιο-Polyamide1 (14), ξυλονικό οξύ-Xylonic Acid (16), Hydrogel (18), 1,2,4 Butanediol (19), 1,2,4 τρινιτρική βουταντριόλη-1,2,4 butanetriol trinitrate (20), αιθυλένιο-ethylene (25), πούλπα-Pulp (30), ξυλόκολλα-Wood Adhesive (31), γλυκόζη-Glucose (32), Glucarate (39), αδιπικό οξύ-Adipate (40), πολυαμίδιο-Polyamide2 (41), ισοπροπανόλη-Isopropanol (42), πολυπροπυλένιο-Polypropylene(43), υδροξυμεθυλοφουρφουράλη-HMF (45), 2,5-φουρανδικαρθοξυλικό οξύ-2,5-FDCA (46), 2,5 FDCA ester (47), πολυόλες-Other Polyols (48), αιθυλενογλυκόλη-Ethylene Glycol (49), PEF (50), σορβιτόλη-Sorbitol (51), ισοσορβίδη-Isosorbite (52), PEIF (53), εστέρες σορβιτάνης-1G sorbitan esters (54).

Πίνακας 7.1 Κατάταξη των προϊόντων με βάση το C5

<b>C5 sugar Based Products</b>			
<b>Ranking</b>	<b>Product Name</b>	<b>Ranking</b>	<b>Product Name</b>
1	Xylonic Acid	11	Dichloroethane
2	1,2,4 Butanetriol-trinitrate	12	Bio-PVC
3	Difurfuryl diisocyanate	13	Wood Adhesive
4	XOS	14	C5 fraction
5	Xylitol	15	Ethanol
6	APP	16	Ethylene
7	Hydrogel	17	Polypropylene <sub>2</sub>
8	Bio-Polyester	18	Furfural
9	XB-polyester	19	Propylene
10	Polyamide <sub>1</sub>		

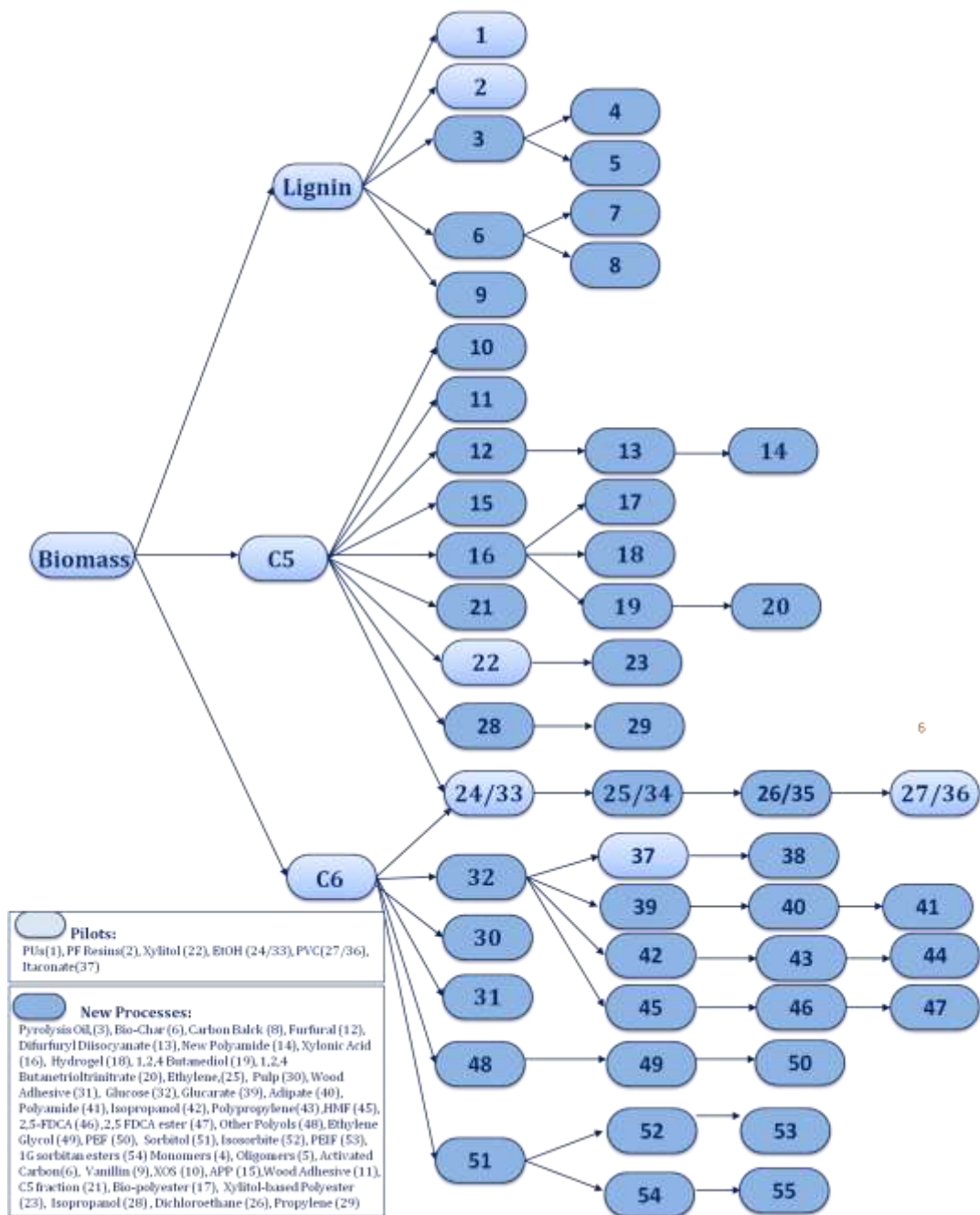
Πίνακας 7.2 Κατάταξη των προϊόντων με βάση τη Λιγνίνη

<b>Lignin based products</b>	
<b>Ranking</b>	<b>Product Name</b>
1	LigninCastorOil
2	Bio-pu-Coating
3	pf-resin
4	Aromatic-Polyols ActivatedCarbon
5	Phenolic-oligomers Phenolic-monomers
6	Vanillin
7	Carbon_Black Phenolic-oligo-monomers
8	Bio-Char

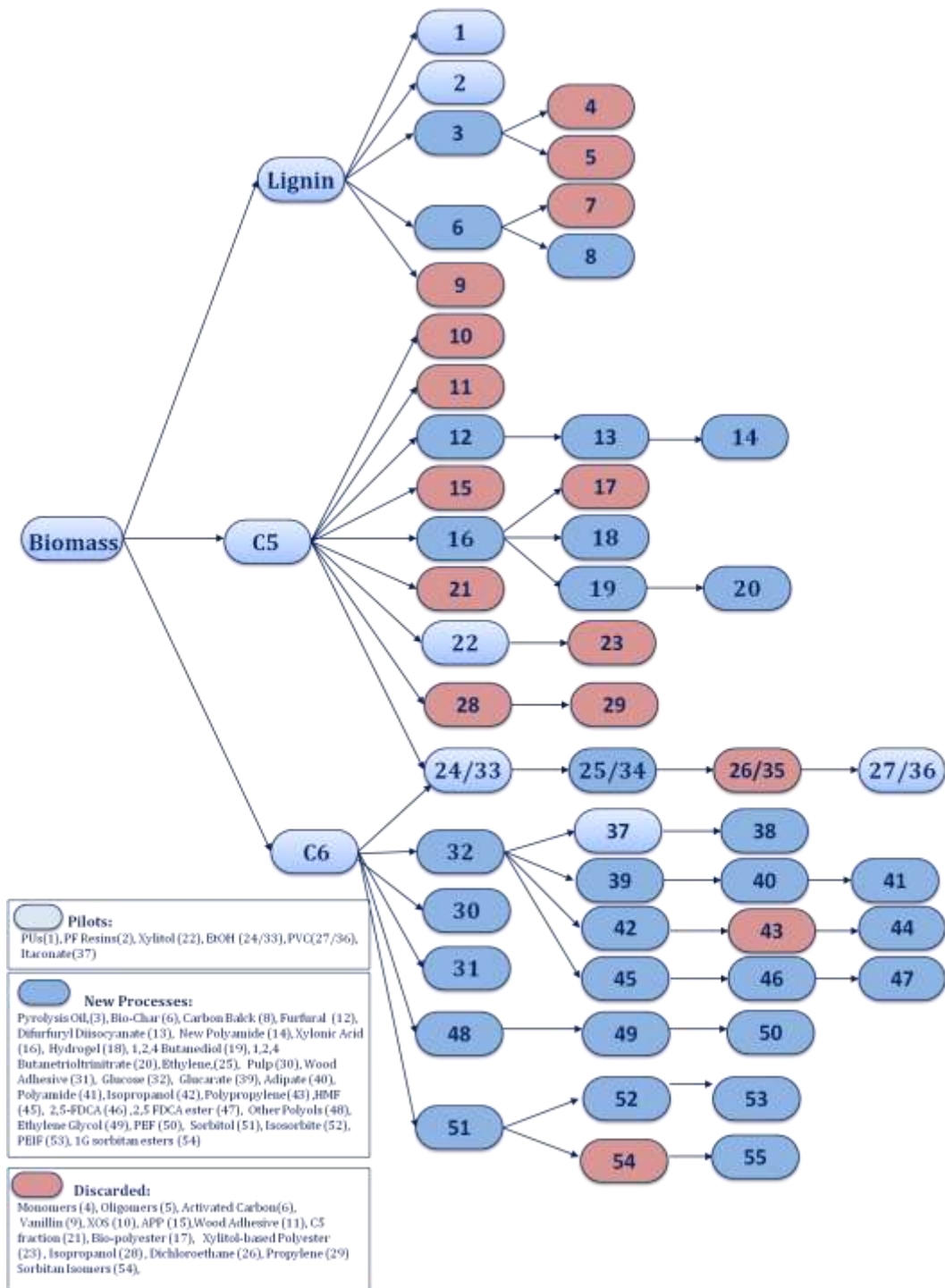
Πίνακας 7.3 Κατάταξη των προϊόντων με βάση το C6

<b>C6 sugar based products</b>			
<b>Ranking</b>	<b>Product Name</b>	<b>Ranking</b>	<b>Product Name</b>
1	Polyamide <sub>2</sub>	12	EthyleneGlycol
2	Polyester	13	Dichloroethane
3	Polyamide <sub>3</sub>	14	Bio-PVC
4	HMF	15	2,6,FDCA Ester
5	Isopropanol	16	Glucose
6	Polyacrylate	17	Sorbitol
7	PEIF	18	Ethanol
8	Pulp	19	Ethylene
9	Polypropylene	20	Isosorbite
10	Wood Adhesive	21	2G sorbitanesters
11	PEF		





Σχήμα 7.4 Δενδροειδής αναπαράσταση της αλυσίδας αξιοποίησης βιομάζας ΒΔ2



Σχήμα 7.5 Αναπαράσταση της αλυσίδας αξίας με τις λύσεις διαλογής

## 7.5 Συζήτηση

Εκτός από την οικονομική αξιολόγηση των αλυσίδων αξιοποίησης της βιομάζας, στόχος της διατριβής είναι και η εκτίμηση της επίδρασης περαιτέρω παραμέτρων που πλαισιώνουν τα βιοδιυλιστήρια, αποσκοπώντας σε μια ολιστική ανάλυση του προβλήματος. Στις παραπάνω ενότητες παρουσιάστηκαν κριτήρια της AKZ που επιδρούν άμεσα η έμμεσα στο περιβάλλον, τον ανθρώπινο οργανισμό αλλά και στη διαθεσιμότητα των πόρων. Η μελέτη που παρουσιάστηκε, επικεντρώθηκε στην εξέταση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος από την παραγωγή χημικών προϊόντων με βάση τη βιομάζα, σε συνδυασμό με οικονομικά κριτήρια. Παρουσιάστηκαν δύο μέθοδοι πολυκριτηριακής ανάλυσης που στοχεύουν στον διαφορετικό τρόπο αξιολόγησης των βιοδιυλιστηρίων. Η παρουσίαση της μεθόδου ανάλυσης γίνεται με βάση δύο διαφορετικά βιοδιυλιστήρια (BΔ1 και BΔ2).

Στην πρώτη περίπτωση (BΔ1), με δεδομένα βιοδιυλιστήριο καθορισμένων διεργασιών και προϊόντων, η αξιολόγηση αναζητά βέλτιστες διαδρομές για την ταυτόχρονη επίτευξη χαμηλού αποτυπώματος άνθρακα και κόστους. Βασισμένοι στην ανάλυση Παρέτο και με τη χρήση διαγραμμάτων όπως του Σχήματος 7.3, δίνεται η δυνατότητα να εξεταστεί η σχέση μεταξύ των δύο στόχων, αλλά και οι μεταβολές που επιφέρουν στην επιλογή της αλυσίδας παραγωγής (και ως εκ τούτου της επιλογής της πρώτης ύλης). Το αποτέλεσμα προσφέρει τη δυνατότητα της κατάλληλης επιλογής μονοπατιού παραγωγής, ανάλογα με τα εκάστοτε δεδομένα (πχ. μετάβαση από τη λύση I στη II ή την III).

Το δεύτερο βιοδιυλιστήριο (BΔ2) προσεγγίζεται διαφορετικά και με αναζήτηση χαρτοφυλακίου προϊόντος. Τα προϊόντα ιεραρχούνται μέσω οικονομικών και περιβαλλοντικών κριτηρίων, περιορίζοντας τον αριθμό των λύσεων σε ένα μικρότερο σύνολο. Οι λίστες επιλογών προτείνουν προϊόντα – στόχους που προσφέρονται για περαιτέρω λεπτομερή ανάλυση και μελέτη.

## Κεφάλαιο 8

Διαχείριση βιοδυσλησθηριακών αποβλήτων

## 8.1 Εισαγωγή

Στα προηγούμενα κεφάλαια αξιολογήθηκαν περιβαλλοντικές επιλογές σχετικές με την εισαγωγή των βιο-ανανεώσιμων στην παραγωγική αλυσίδα. Τα οφέλη καταγράφηκαν σε σχέση με αποτυπώματα άνθρακα που εξοικονομούνται και, γενικότερα, με οφέλη και πίστωση όρων όπως αυτοί χρησιμοποιούνται στην AKZ της αλυσίδας παραγωγής. Στο Κεφάλαιο 8 επιδιώκεται η συστημική αξιοποίηση και διαχείριση αποβλήτων και παραπροϊόντων, αναζητώντας παράλληλα επιλογές ανάμεσα σε.

- εναλλακτικές τεχνολογίες διαχείρισης για στερεά, υγρά και αέρια
- αποκεντρωμένη και συγκεντρωτική διαχείριση

Σαν πρόβλημα-οδηγός χρησιμοποιείται το βιοδιυλιστήριο ΒΔ2 όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 3 και 7. Αποτελείται από 11 διεργασίες πιλοτικής κλίμακας, συμπεριλαμβανομένης της διεργασίας προεπεξεργασίας (organosolv) της βιομάζας και της υδρόλυσης των σακχάρων (κυτταρίνης σε γλυκόζη και ημι-κυτταρίνη σε ξυλόζη).

Το βιοδιυλιστηριακό σύστημα καταλήγει σε 49 υγρά, στερεά και αέρια ρεύματα που, είτε χρειάζονται επεξεργασία ή μπορεί να αξιοποιηθούν με εναλλακτικούς τρόπους και τεχνολογίες. Επομένως, πέρα από το αρχικό πρόβλημα σύνθεσης, αναδύεται ένα καινούργιο πρόβλημα που αφορά στην ολοκληρωμένη διαχείριση των προϊόντων και παραπροϊόντων του βιοδιυλιστηρίου. Οι επόμενες ενότητες αναπτύσσουν το πρόβλημα σε γενικούς όρους και καθορίζουν τη μεθοδολογία επιλογής των διαθέσιμων επιλογών με τη χρήση τεχνικών βελτιστοποίησης.

## 8.2 Περιγραφή προβλήματος & μεθοδολογία

Σαν δεδομένα για το πρόβλημα θεωρείται ένα σύνολο από:

- επιλεγμένες διεργασίες παραγωγής με γνωστά προϊόντα, παραπροϊόντα και απόβλητα
- διαθέσιμες τεχνολογίες με γνωστό δυναμικό κατεργασίας-απομάκρυνσης αποβλήτων και πρότυπα κοστολόγησης
- περιβαλλοντικές προδιαγραφές για τα απόβλητα-παραπροϊόντα

Με βάση τα δεδομένα απαιτείται να προσδιοριστούν:

- οι κατάλληλες τεχνολογίες επεξεργασίας ανά κατηγορία αποβλήτων

- συγκριτικά οφέλη ανάμεσα σε αποκεντρωμένη και κεντρική διαχείριση

Η μεθοδολογία αναπτύσσεται μέσα από τα εξής βήματα:

- Κατηγοριοποίηση δεδομένων και ανάπτυξη υπολογιστικών πρότυπων διαχείρισης
- Ανάπτυξη γράφων σύνθεσης και υπερδομής
- Διαμόρφωση και επίλυση μαθηματικού πρότυπου βελτιστοποίησης

## 8.3 Κατηγοριοποίηση δεδομένων και ανάπτυξη υπολογιστικών προτύπων διαχείρισης

### 8.3.1 Υπολογιστικά Πρότυπα Διαχείρισης

Οι τεχνολογίες επεξεργασίας ακολουθούν τη βιβλιογραφία των Woodard (2001), ESCWA (2003) και είναι ταξινομημένες με βάση τα χαρακτηριστικά των ρευμάτων και το βαθμό επεξεργασίας που χρειάζεται κάθε φορά (πχ. χημικές, φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας, θερμικές, αερόβιες αναερόβιες).

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης έχουμε κάνει τις εξής επιλογές:

- Για τα υγρά απόβλητα οι τεχνολογίες περιλαμβάνουν:
  - αναερόβια χώνευση (anaerobic digestion - AD)
  - ενεργός ίλος (activated sludge - AS)
  - βιολογικά φίλτρα (trickling filter - TF)
  - περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (Rotating Biological Contactors - RBC)
  - αεριζόμενη δεξαμενή (aerated lagoon - AL)
  - δεξαμενή εξισορρόπησης (stabilization pond - SP)
- Για την ανάκτηση και την αναγέννηση των καταλυτών οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι:
  - χημική καθίζηση (Chemical precipitation)
  - ιοντική ανταλλαγή (Ion exchange)
  - αντίστροφη όσμωση (Reverse Osmosis)
  - μικροδιήθηση και υπερδιήθηση (Micro filtration)
- Για εκπομπές αέριων ρύπων οι τεχνολογίες που μελετώνται είναι:
  - βρόγχος ασβεστίου (Calcinations-loop - Ca-loop)

- μεμβράνες (Membrane reactor - MR)
- κρυογενική (Cryogenic methods - CR)
- χημική απορρόφηση (Chemical absorption) με διαλύτη μονοαιθανολαμίνη (MEA) ή N-μεθυλδιαιωανολαμίνη (MDEA)
- φυσική απορρόφηση (Physical absorption) με διαλύτη Rectisol (RCT) ή Selexol (SLX)
- Η επεξεργασία στερεών περιλαμβάνει:
  - καύση (combustion COM)
  - αποτέφρωση (incineration -INC)
  - αεριοποίηση (gasification - GSF)
  - φρύξη (torrefaction -TOR) και
  - τεχνολογίες αργής (slow - SPY) και γρήγορης (fast pyrolysis - FPY) πυρόλυσης

Ο Πίνακας 8.1 συνοψίζει τα ρεύματα αποβλήτων και τις τεχνολογίες επεξεργασίας τους.

Πίνακας 8.1 Επιλογές Τεχνολογιών επεξεργασίας

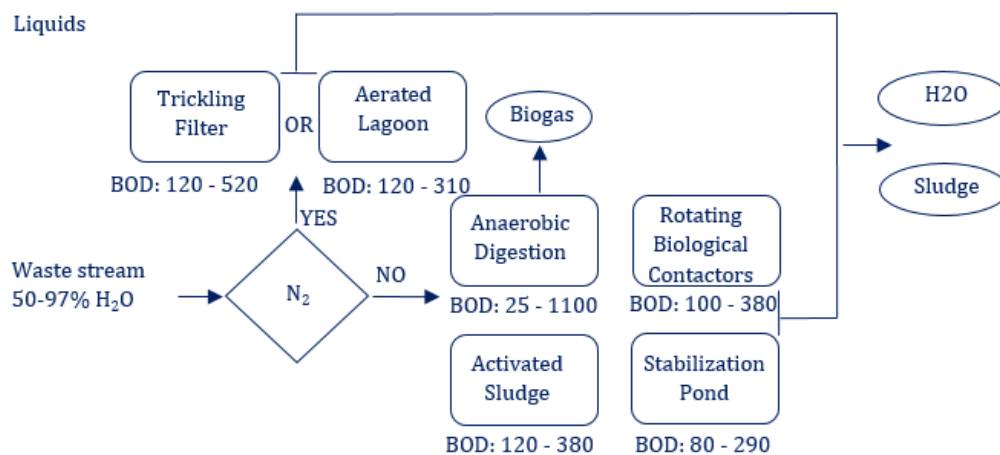
	<b>Treatment Technologies</b>						
<b>Gas</b>	Chemical absorption		Physical absorption		Ca-loop	Membrane reactors	Cryogenic methods
	MEA	MDEA	Rectisol	Selexol			
<b>Liquid</b>	Anaerobic Digestion	Activated Sludge	Trickling Filters	Rotating Biological Contactors	Aerated Lagoon	Stabilization Pond	
<b>Reuse</b>	Reverse Osmosis	Micro filtration					
<b>Solid</b>	Combustion	Incineration	Gasification	Torrefaction	Slow Pyrolysis	Fast Pyrolysis	
<b>Catalyst Regeneration</b>	Chemical precipitation	Ion exchange					

Η αντιστοίχιση σε τεχνολογίες ακολουθεί συγκεκριμένα βήματα που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία (Cavin et al. 2002, Muñoz et al. 2013).

- Υγρά Απόβλητα - Η κατανομή σχετίζεται με:
  - την απόδοση,

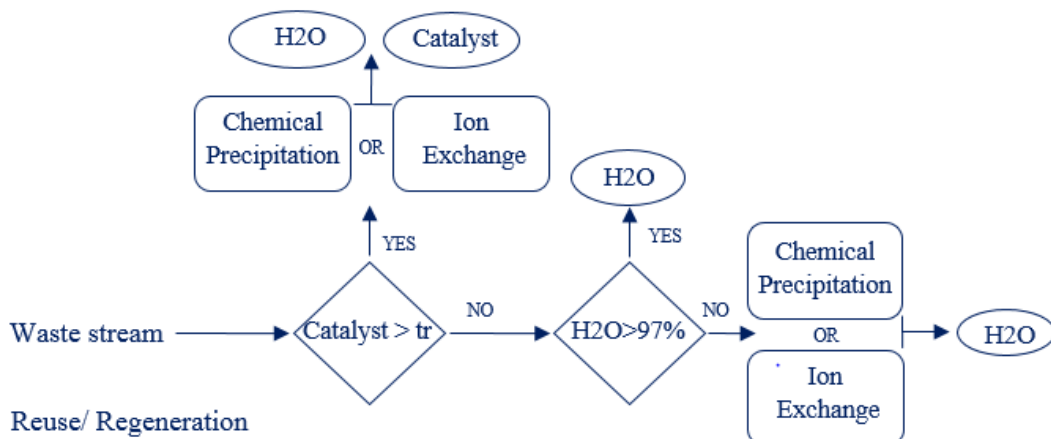
- το οργανικό περιεχόμενο (εκφράζεται σε όρους βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου, BOD) και
- την περιεκτικότητα σε άζωτο.

Ο αλγόριθμος κατανομής υγρών αποβλήτων (AK-Y1) παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.1. Ο αλγόριθμος καθορίζεται από την περιεκτικότητα των ρευμάτων σε άζωτο. Ακολουθεί ο διαχωρισμός σε διεργασίες ανάλογα με το περιεχόμενο σε βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD).



Σχήμα 8.1 Αλγόριθμος κατανομής υγρών αποβλήτων (AK-Y1)

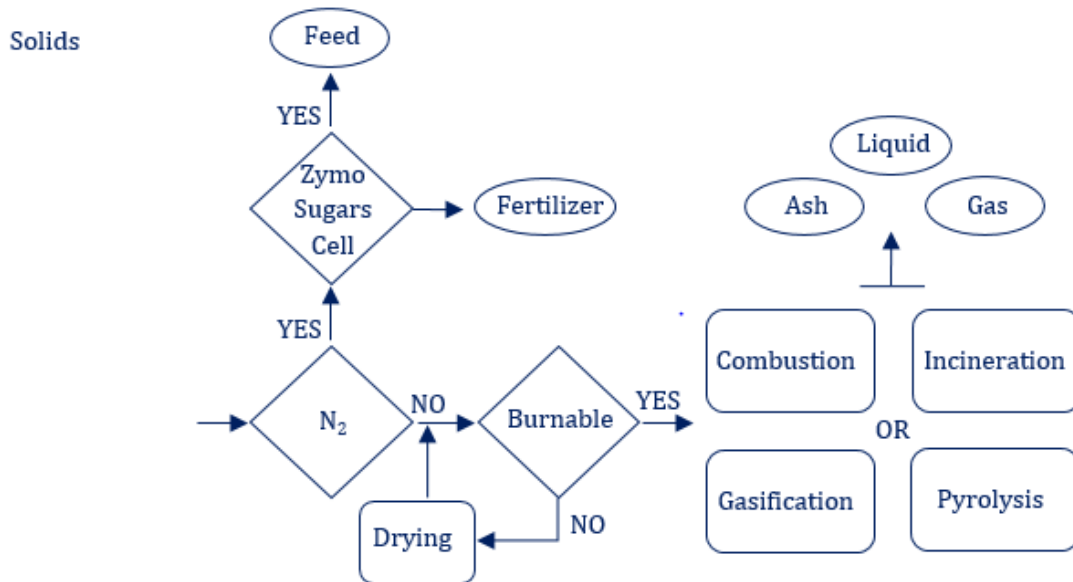
- Οι τεχνολογίες επαναχρησιμοποίησης (reuse) περιορίζονται από την ποσότητα των αιωρούμενων στερεών (TSS) που κατέχουν. Η αναγέννηση (regeneration) εξαρτάται από την ουσία που αναγεννάτε. Για παράδειγμα, εάν η διεργασία μας χρησιμοποιεί καταλύτη νικελίου, τότε τα ρεύματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε νικέλιο οδηγούνται στην αναγέννηση, σύμφωνα με το Σχήμα 8.2 (AK-Y2).



Σχήμα 8.2 Αλγόριθμος κατανομής υγρών αποβλήτων (AK-Y2)

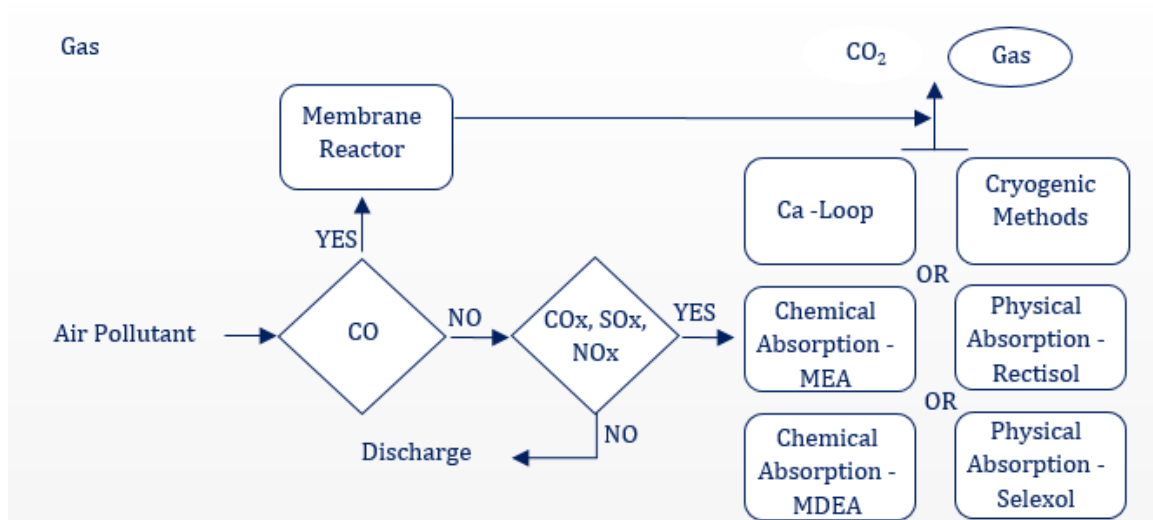


- Στερεά Απόβλητα - Η κατανομή των στερεών ρευμάτων ακολουθεί τον αλγόριθμο που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.3. Τα ρεύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα, εάν το περιεχόμενό τους σε H<sub>2</sub>O είναι λιγότερο από το 40%. Τέλος, εφόσον τα ρεύματα περιέχουν άζωτο, σάκχαρα, ή ζυμομύκητες, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή ή ως λίπασμα.



Σχήμα 8.3 Αλγόριθμος κατανομής στερεών αποβλήτων (AK-S)

- Αέρια Απόβλητα - Τα αέρια ρεύματα επεξεργάζονται όταν περιέχουν ποσότητες CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> και NO<sub>x</sub> επιβλαβείς για το περιβάλλον. Η κατανομή των ρευμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.4.



Σχήμα 8.4 Αλγόριθμος κατανομής αερίων αποβλήτων (AK-A)

### 8.3.2 Κατηγοριοποίηση και αντιστοίχιση

Η κατηγοριοποίηση των ρευμάτων σε στερεά, υγρά και αέρια πραγματοποιείται σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά πρότυπα των Chakraborty και Linninger, 2002. Η ταξινόμηση των ρευμάτων γίνεται με βάση τις παραμέτρους στον Πίνακα 8.2. Οι υποθέσεις εργασίας περιλαμβάνουν (Mountraki et al. 2016) :

- Υγρά απόβλητα που είναι τα ρεύματα με περιεκτικότητα σε νερό >50%. Διαφορετικά τα ρεύματα θεωρούνται στερεά.
- Υγρά ρεύματα που η περιεκτικότητά τους σε νερό είναι > 99,5% θεωρούνται ανακυκλώσιμα. Αν η περιεκτικότητά σε νερό είναι 97-99,5%, τα ρεύματα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν μετά από επεξεργασία.
- Αέρια ρεύματα που ταξινομούνται με βάση την περιεκτικότητά τους σε CO<sub>2</sub>. Ρεύματα με περιεκτικότητα <4% απελευθερώνονται στο περιβάλλον.

Πίνακας 8.2 Τυπικοί κανονισμοί για στερεά, υγρά και αέρια απόβλητα

Waste state	Parameters	Threshold Value
Liquid	BOD	90 mg/L
	COD	180 mg/L
	organics concentration	150 mg/L
	toxics	1 mg/L
	particulates	150 $\mu$ g/m <sup>3</sup>
Gaseous	VOC	20 ppm
	heavy metals	1.5 $\mu$ g/m <sup>3</sup>
	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub>	0.15 ppm
	other acid (or basic) gases	0.15 ppm
Solid	TOC	5 wt %
	toxics	10 ppm
	Water	1 wt%

Ο Πίνακας 8.3 συνοψίζει τη κατανομή ρευμάτων ΒΔ2 (Παντελή 2014, Παπουτσή 2014).

Πίνακας 8.3 Ρεύματα αποβλήτων κάθε διεργασίας παραγωγής

Production Process	Gas	Liquid	for Reuse	Solid	Catalyst regeneration
CIMV		1			1
C5 to xylose		1			
to xylitol bio	1	1+1*		1*	
to xylitol cat		1		1	1
to ethanol	1	1			
C6 to glucose			1		
to Itaconic Acid		3		1	
to ethanol	1	1			
Lignin to PF					
to PU		1			
SSH ethanol	1	1			
SHF ethanol	1	1			
Ethanol to ethylene			1		
Ethylene to PVC		3		2	

## 8.4 Διαμόρφωση υπερδομών

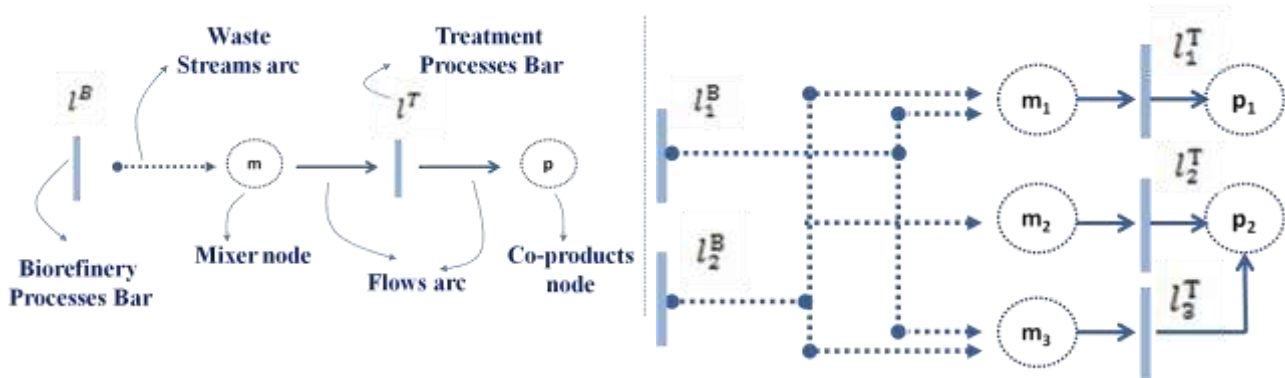
Η ανάγκη ταξινόμησης των ρευμάτων, όπως αυτή προκύπτει από την παρουσίαση της Ενότητας 8.3.1, απαιτεί την αναδιαμόρφωση των γράφων και των υπερδομών ώστε να εμπεριέχουν την πρόσθετη απεικόνιση του Αλγορίθμου Κατανομής. Με άλλα λόγια, για την διατύπωση του προβλήματος σε υπερδομή απαιτείται η επέκταση των γράφων

$$BBR = (\tilde{M}, \tilde{T}, \tilde{P}', w)$$

ώστε το σύνολο  $\tilde{P}'$  να περιλαμβάνει πρόσθετες απεικονίσεις/συσχετίσεις ανάμεσα σε παραπροϊόντα που σχετίζονται με υγρά, στερεά και αέρια απόβλητα και σε γράφους επεξεργασίας αποβλήτων. Στο σύνολο  $\tilde{P}$  εντάσσεται η απεικόνιση του Αλγορίθμου Κατανομής (AK). Καθώς τα δεδομένα που στηρίζουν τους γράφους αλλάζουν (συστάσεις, περιεχόμενο, ροές), αλλάζει και η υπερδομή του προβλήματος. Ο γράφος

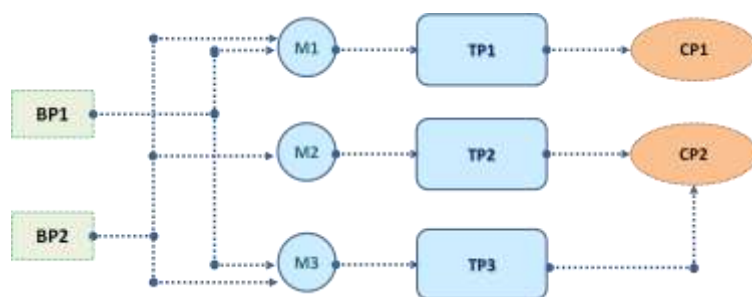
μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και όταν σταθερές που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του κάθε ρεύματος μετατραπούν σε βαθμούς ελευθερίας.

Οι τεχνολογίες περιλαμβάνουν επιπλέον τις εναλλακτικές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων. Με παρόμοιο τρόπο το  $\tilde{T}$  (transitions and graph bars) επεκτείνεται για να υπολογίσει τις τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων, αλλά και τα mixer που προηγούνται. Το Σχήμα 8.5 επεξηγεί την παρουσίαση των θέσεων γραφημάτων- graph places (διεργασίες βιοδιυλιστηρίου, διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων) και τις μεταξύ τους συνδέσεις (τόξα - arcs). Οι ιδιότητες των γραφημάτων υπαγορεύουν τις συνδέσεις και ενσωματώνονται στα δίκτυα.

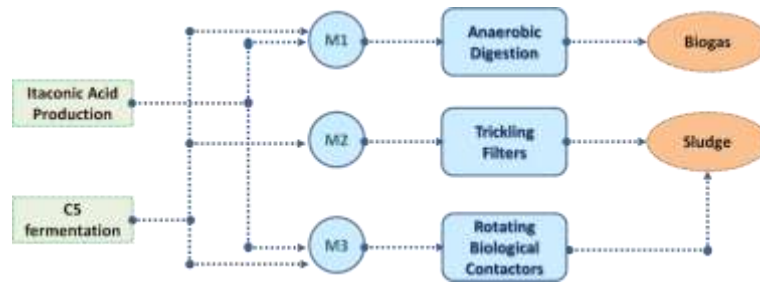


Σχήμα 8.5 Αναπαράσταση ΔΓ διαχείρισης ρευμάτων αποβλήτων

Το Σχήμα 8.6 αποτελεί την αντίστοιχη υπερδομή που αναλογεί στο δίκτυο ΔΓ του Σχήματος 8.5 και το Σχήμα 8.7 αναπαριστά το δίκτυο κατεργασίας αποβλήτων του Σχήματος 8.6.



Σχήμα 8.6 Υπερδομή αναπαράστασης Σχήματος 8.5



Σχήμα 8.7 Διαμόρφωση Μονάδων επεξεργασίας

## 8.5 Μαθηματική προτυποποίηση

Το μαθηματικό πρότυπο περιλαμβάνει ακέραιες και συνεχείς μεταβλητές, παραμέτρους, ισοζύγια μάζας και ενέργειας, οικονομικές ροές, λογικούς περιορισμούς και τις εναλλακτικές αντικειμενικές συναρτήσεις. Το πρόβλημα διατυπώνεται σε πρόβλημα μικτού ακεραίου μη-γραμμικού προγραμματισμού (MINLP) και επιλύεται με GAMS/BARON χρησιμοποιώντας διαφορετικά αρχικά σημεία.

Το πρόβλημα ορίζεται με βάση τα εξής σύνολα:

I: { $i$ | $i$  απόβλητα}

J: { $j$ | $j$  τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων}

P: { $p$ | $p$  προϊόντα από την αξιοποίηση των αποβλήτων}

K: { $k$ | $k$  διαστήματα διακριτοποίησης }

Με βάση αυτά ορίζονται σύνολα συνεχών και διακριτών μεταβλητών. Οι συνεχείς μεταβλητές περιλαμβάνουν:

$R_{ij}$  : ρεύμα αποβλήτου  $i$  στη τεχνολογία  $j$

$R_{p,ij}$  : συστατικό  $p$  του ρεύματος αποβλήτου  $i$  στη τεχνολογία  $j$

$S_j$  : συνολική είσοδος στη τεχνολογία  $j$

$M_{jk}$  : συνολικό ρεύμα αποβλήτων στην τεχνολογία  $j$  οδηγείται στη διακριτοποίηση  $k$

$BOD_{jk}$  : συνολικό BOD στην τεχνολογία  $j$  οδηγείται στη διακριτοποίηση  $k$

$TSS_j$  : συνολικό εισερχόμενο TSS στην τεχνολογία  $j$

$L_j$  : συνολικό TSS στην τεχνολογία  $j$  οδηγείται στη διακριτοποίηση  $k$

$Pr_{jp}^{out}$  ,  $Pr_p^t$ : προϊόν  $p$  από την τεχνολογία  $j$  / από όλες τις τεχνολογίες επεξεργασίας

$E_j$  ,  $E^t$ : ενεργειακές ανάγκες της τεχνολογίας  $j$  / συνολικές ενεργειακές ανάγκες

$C_j^f, C_t^f$ : κόστος εγκατάστασης της τεχνολογίας  $j$  / του βιοδιυλιστηρίου [M\$ per year]

$C_j^o$ : λειτουργικό κόστος της τεχνολογίας  $j$  [M\$ per year]

$C_j^e, C_t^e$ : κόστος ενέργειας της τεχνολογίας  $j$  / του βιοδιυλιστηρίου [M\$ per year]

$RV_j, RV_j^t$ : έσοδα από την τεχνολογία  $j$  / συνολικά έσοδα από τη διαχείριση αποβλήτων [M\$ per year]

$C_j^t$ : συνολικό κόστος της διαχείρισης αποβλήτων [M\$ per year]

Οι ακέραιες μεταβλητές σχετίζονται με την ύπαρξη ή όχι μίας τεχνολογίας σε ένα διάστημα διακριτοποίησης και το συνδυασμό ενός ρεύματος αποβλήτου με μία τεχνολογία.

$z_{jk}$ : μεταβλητή μοντελοποίησης της τεχνολογίας  $j$  στο διάστημα  $k$

$y_{ij}$ : μεταβλητή μοντελοποίησης του αποβλήτου  $i$  και της τεχνολογίας  $j$

Οι παράμετροι του προβλήματος παραμένουν σταθερές και περιλαμβάνουν τις μετατροπές, τις συστάσεις των ρευμάτων, χαρακτηριστικά κόστους, δίνονται στην αρχή και παραμένουν σταθερές. Παρουσιάζονται στο Παράρτημα Δ.

$a_{1 jkp}, a_{2 jkp}$ : παράμετροι διακριτοποίησης του προϊόντος  $p$  που παράγεται από την τεχνολογία  $j$

$e_{1 jkp}, e_{2 jkp}$ : παράμετροι διακριτοποίησης των ενεργειακών αναγκών της τεχνολογίας  $j$

$f_{1 j}, f_{2 j}$ : παράμετροι διακριτοποίησης για το πάγιο κόστος της τεχνολογίας  $j$

$c_{1 j}, c_{2 j}$ : παράμετροι διακριτοποίησης για το λειτουργικό κόστος της τεχνολογίας  $j$

$\beta_{1 jkp}$ : παράμετρος εκτίμησης συστατικού  $p$  που απαιτείται από τη τεχνολογία  $j$

$p_p, p_e$ : τιμή προϊόντος/τιμή ενέργειας

$LHV_i$ : κατώτερη θερμογόνο δύναμη του ρεύματος αποβλήτου  $i$

$LH_{pi}$ : latent heat of component  $p$  in waste liquid stream  $i$

$N$ : αριθμός τεχνολογιών

$\overline{BOD}_i$ : BOD του υγρού ρεύματος αποβλήτου  $i$

$F_i$ : ροή του ρεύματος αποβλήτου  $i$  [kg/day]

$\overline{TSS}_i$ : TSS του υγρού ρεύματος αποβλήτου  $i$  [kg/day]

$BOD_k^{max}, BOD_k^{min}$ : μέγιστο /ελάχιστο BOD που οδηγείται στη διακριτοποίηση  $k$  [kg/day]

$LU^F, LU^R$ : άνω όρια λογικών περιορισμών

## 8.5.1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας

Στους αναμικτήρες όπου εισέρχονται τα ρεύματα αποβλήτων διαμορφώνονται ισοζύγιο που δίνονται από τις εξισώσεις 8.1-8.4.

$$\sum_{i \in I} R_{ij} \cdot \overline{BOD}_i = \sum_{k \in K} M_{jk} \cdot BOD_{jk}, \quad \forall j \in J \quad (8.1)$$

$$\sum_{i \in I} R_{ij} \cdot \overline{TSS}_i = \sum_{k \in K} M_{jk} \cdot TSS_j, \quad \forall j \in J \quad (8.2)$$

$$\sum_{i \in I} R_{ij} = \sum_{k \in K} M_{jk}, \quad \forall j \in J \quad (8.3)$$

$$F_i = \sum_{j \in J} R_{ij} \quad \forall i \in I \quad (8.4)$$

Τα ισοζύγια ενέργειας για τις τεχνολογίες αξιοποίησης υπολογίζονται από:

$$E_j = \sum_{k \in K} (e_{1 jkp} \cdot M_{jk} + e_{2 jkp} \cdot z_{jk}) \quad \forall j \in J \quad (8.5)$$

$$E^t = \sum_{j \in J} E_j \quad (8.6)$$

## 8.5.2 Περιορισμοί

### 8.5.2.1 Περιορισμοί σχεδιασμού

Οι περιορισμοί του σχεδιασμού δίνονται από τις εξισώσεις παραγωγής προϊόντων των τεχνολογιών διαχείρισης.

$$Pr_{jp}^{out} = \sum_{k \in K} (a_{1 jkp} \cdot M_{jk} + a_{2 jkp} \cdot z_{jk}) \quad \forall p \in P, j = AD, AS, TF \quad (8.7)$$

$$Pr_{jp}^{out} = \sum_{k \in K} (a_{1 jkp} \cdot L_j + a_{2 jkp} \cdot z_{jk}) \quad \forall p \in P, j = RBC, AL, SP \quad (8.8)$$

$$Pr_p^t = \sum_{j \in J} Pr_{jp}^{out} \quad \forall p \in P \quad (8.9)$$

### 8.5.2.2 Λογικοί περιορισμοί

Οι δυαδικές μεταβλητές συσχετίζονται με τον καθορισμό του τύπου της τεχνολογίας που θα επιλεχθεί κάθε φορά και του αντίστοιχου μοντέλου. Αυτό επιτυγχάνεται με τον συσχετισμό των δυαδικών μεταβλητών με τις συνεχείς.

$$M_{jk} - z_{jk} \cdot LU^F \leq 0 \quad \forall j \in J, k \in K \quad (8.10)$$

$$R_{jk} - y_{jk} \cdot LU^R \leq 0 \quad \forall i \in I, k \in K \quad (8.11)$$

$$BOD_{jk} - z_{jk} \cdot BOD_k^{min} \leq 0 \quad \forall j \in J, k \in K \quad (8.12)$$

Πρόσθετοι λογικοί περιορισμοί περιλαμβάνουν περιορισμούς αποκλειστικότητας της επιλογής των τεχνολογιών επεξεργασίας και περιορισμούς για την επιβολή κατάλληλου διαστήματος γραμμικοποίησης,

$$\sum_{j \in J} y_{ij} = 1 \quad \forall i \in I \quad (8.13)$$

$$\sum_{k \in K} z_{jk} \leq 1 \quad \forall j \in J \quad (8.14)$$

οι περιορισμοί έκτακτης ανάγκης και τα όρια που αφορούν στον αριθμό των τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται.

$$\sum_{i \in I} y_{ij} \geq z_{jk} \quad \forall j \in J, \forall k \in K \quad (8.15)$$

$$\sum_{k \in K} z_{jk} \geq y_{ij} \quad \forall i \in I, \forall j \in J \quad (8.16)$$

$$\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} y_{ij} \leq N \quad \forall i \in I, \forall j \in J \quad (8.17)$$

### 8.5.3 Υπολογιστικά πρότυπα κόστους

Η κοστολόγηση περιλαμβάνει μοντέλα παλινδρόμησης, στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί μελέτες προσομοίωσης και περιλαμβάνουν. οι εξισώσεις για το κάθε είδος επεξεργασίας παρουσιάζονται.



$$C_j^f = \sum_{k \in K} (f_{1j} \cdot M_{jk} + f_{2j} \cdot z_{jk}) \quad j = AS, TF, RBC, AL, SP \quad (8.18)$$

$$C_j^f = \sum_{k \in K} (f_{1j} \cdot BOD_{jk} + f_{2j} \cdot z_{jk}) \quad j = AD \quad (8.19)$$

$$C_t^f = \sum_{j \in J} C_j^f \quad (8.20)$$

$$C_j^e = E_{jp} \cdot p_e \quad j \in J, p \in P \quad (8.21)$$

$$C_t^e = \sum_{j \in J} C_j^e \quad (8.22)$$

$$RV_j = Pr_{jp}^{out} \cdot p_p \quad j \in J, p \in P \quad (8.23)$$

$$RV^t = \sum_{j \in J} RV_j \quad (8.24)$$

#### 8.5.4 Αντικειμενική Συνάρτηση

Το πρόβλημα σύνθεσης διαμορφώνεται ως πρόβλημα αριστοποίησης υπό περιορισμούς. Η αντικειμενική συνάρτηση αφορά στην ελαχιστοποίηση του συνολικού ετησίου κόστους που παίρνει τη μορφή:

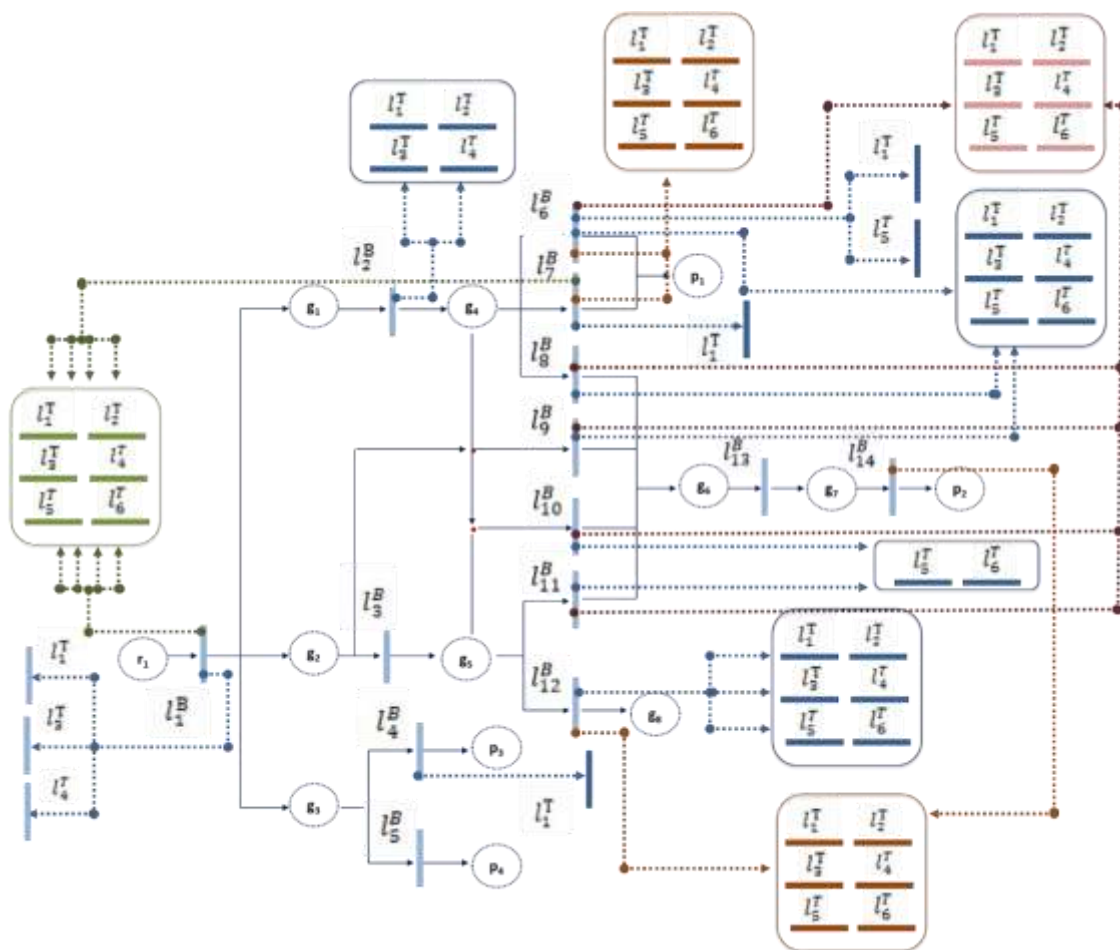
$$C_j^t = \sum_{j \in J} (C_t^f + C_t^e - RV^t) \quad (8.25)$$

Το ετήσιο κόστος προκύπτει από το άθροισμα του κόστους εγκατάστασης με το κόστος ενέργειας αφαιρώντας κέρδη που προκύπτουν από την πώληση προϊόντων (βιοαερίου, ενέργειας).

Στο πρόβλημα περιλαμβάνονται 400-500 εξισώσεις, 350-420 συνεχείς μεταβλητές και 100-150 διακριτές μεταβλητών. Το MINLPs λύθηκε με GAMS / BARON (integrality gap  $10^{-8}$ ) και ο χρόνος σύγκλισης ήταν 0.5-2.5min σε έναν υπολογιστή Intel i5 με 2.80 GHz επεξεργαστή. Η ποιότητα των λύσεων επαληθεύτηκε χρησιμοποιώντας διαφορετικά αρχικά σημεία.

## 8.6 Παραδείγματα

Το βιομηχανικό παράδειγμα περιλαμβάνει 54 ρεύματα, 14 διεργασίες παραγωγής και 12 προϊόντα (κυτταρίνη, γλυκόζη, λιγνίνη, C5, ξυλόζη, ιτακονικό οξύ, ξυλιτόλη, ρητίνες, πολυουρεθάνες, αιθυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, αιθανόλη). Τα συ-παραγόμενα προϊόντα αποτελούνται από το βιοαέριο, την ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια, τη λάσπη, το νερό, το συμπιεσμένο CO<sub>2</sub> και τον αναγεννημένο καταλύτη. Υιοθετώντας την αναπαράσταση ΔΓ το συνολικό δίκτυο, μαζί με τα ρεύματα αποβλήτων και τις τεχνολογίες επεξεργασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.8. Με βάση τη γραφική απεικόνιση, το δίκτυο υπερδομής που αναπτύχθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 8.9.



Σχήμα 8.8 Ο γράφος ΔΓ διαχείρισης αποβλήτων βιοδιυλιστηρίου πολλαπλών προϊόντων

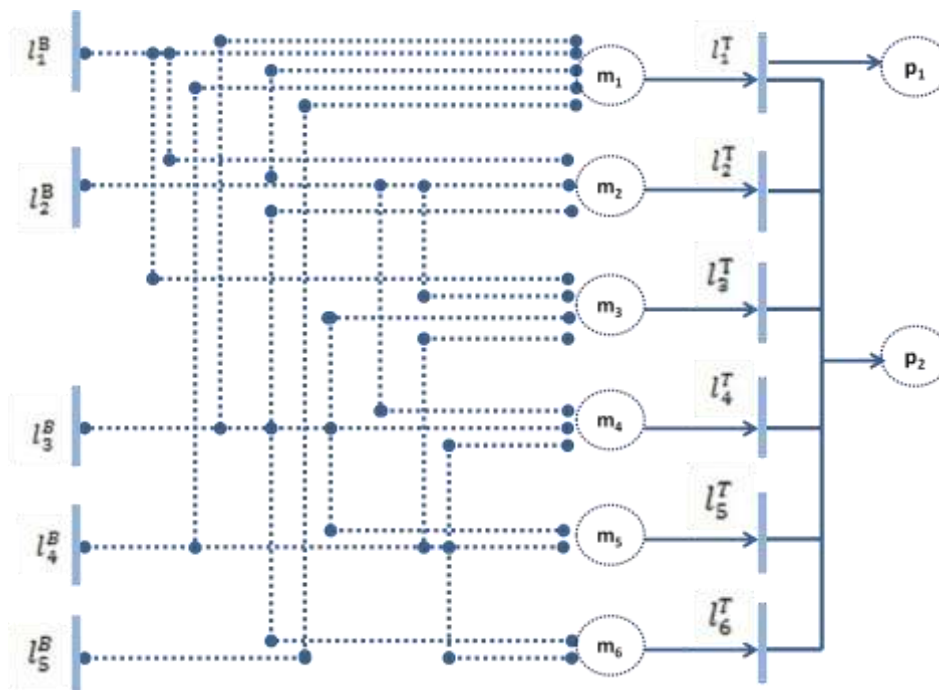


### 8.6.1.1 Κεντρική και αποκεντρωμένη διαχείριση (ΜΛ1)

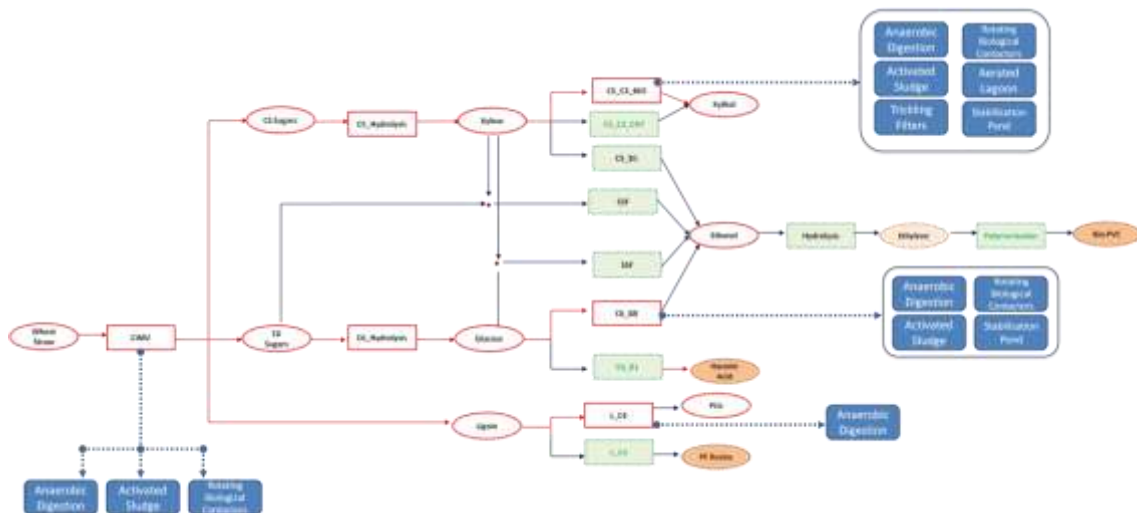
Το πρόβλημα βασίζεται στο ΧΠ1 και διαθέτει 5 υγρά ρεύματα με τεχνολογίες επεξεργασίας που αντιστοιχούν σε:

- αναερόβια χώνευση (anaerobic digestion - AD)
- ενεργός ίλος (activated sludge - AS)
- βιολογικά φίλτρα (trickling filter -TF)
- περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι (Rotating Biological Contactors - RBC)
- αεριζόμενη δεξαμενή (aerated lagoon - AL)
- δεξαμενή εξισορρόπησης (stabilization pond - SP)

Σε σχέση με το μαθηματικό πρότυπο που παρουσιάστηκε, η κεντρική διάθεση αντιστοιχεί σε μια μονάδα διαχείρισης ( $N=1$ ). Καθώς το  $N$  αυξάνεται, οι επιλογές για αποκεντρωμένη διαχείριση διατίθενται σαν βαθμός ελευθερίας στο σύστημα.



Σχήμα 8.10 Αναπαράσταση ΔΓ -ΜΛ1



Σχήμα 8.11 Υπερδομή - ΜΛ1

*i) Κεντρική διαχείριση*

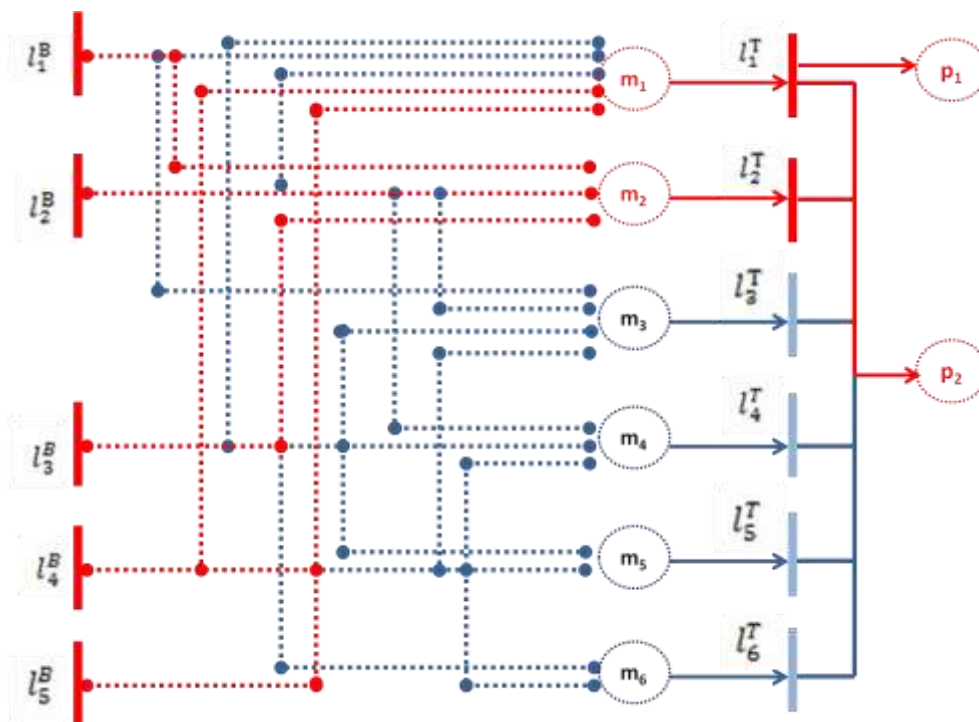
Για  $N = 1$ , η βελτιστοποίηση συγκλίνει στην επιλογή της AD. Το συνολικό κόστος της εγκατάστασης είναι 15 M\$/y και τα έσοδα από την παραγωγή βιοαερίου 1,5 M\$/y. Η AD είναι ουσιαστικά υποχρεωτική επιλογή, καθώς αποτελεί τη μόνη ικανή τεχνολογία να διαχειριστεί το σύνολο των αποβλήτων.

*ii) Αποκεντρωμένη διαχείριση*

Αποτελέσματα παρουσιάζονται για  $N=2$  και  $N=3$ . Τα αποτελέσματα ήταν προσιτά και για μεγαλύτερες τιμές του  $N$ , χωρίς παράλογη αύξηση των μονάδων επεξεργασίας. Για  $N=2$ , οι επιλεγμένες τεχνολογίες περιλαμβάνουν την AD και τους RBC. Το κόστος εγκατάστασης είναι 4,2 \$M/y. Σε σύγκριση με την προηγούμενη περίπτωση, η αποκεντρωμένη επεξεργασία εξοικονομεί 33% του κόστους. Ο Πίνακας 8.4 παρουσιάζει την κατανομή των ρευμάτων σε όλες τις τεχνολογίες επεξεργασίας και την κατανομή του κόστους στις επιλεγμένες τεχνολογίες. Η ΔΓ με τη βέλτιστη λύση απεικονίζεται στο Σχήμα 8.12.

Πίνακας 8.4 Σύνοψη αποτελεσμάτων ΜΛ1 (N=2)

	Liquid 1	Liquid 2	Liquid 3	Liquid 8	Liquid 11	Total M\$/y
Technology	RBC	RBC	RBC	AD	AD	
Fixed Cost		0.185		4.722		4.907
Energy Cost		0.172				0.172
Revenue					0.845	0.845
Total Cost M\$/y				4.234		



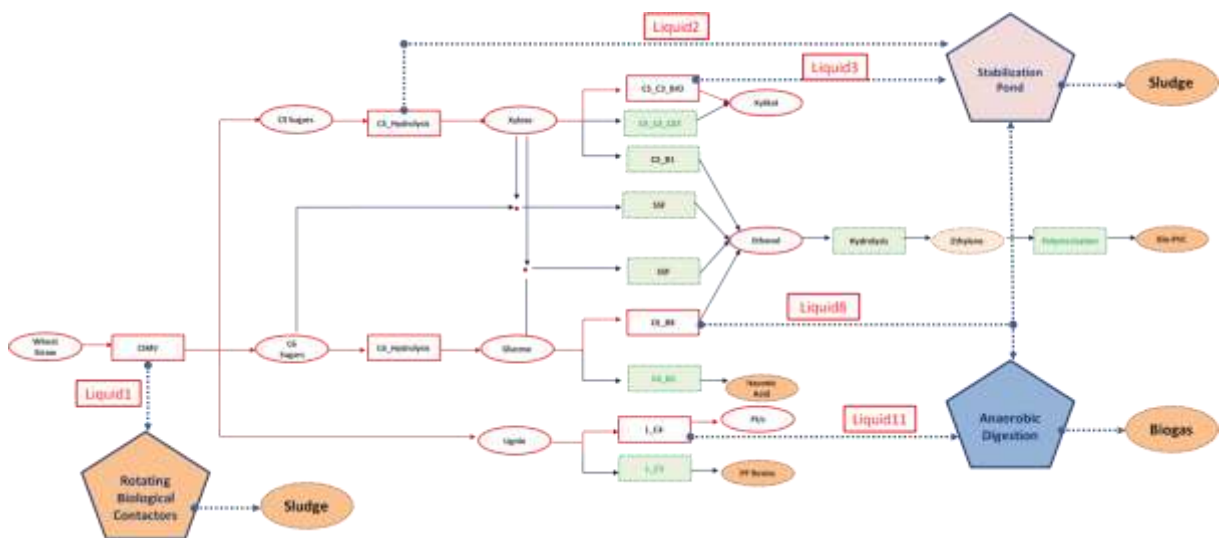
Σχήμα 8.12 Αναπαράσταση ΔΓ βέλτιστης λύσης -ΜΛ1  
(Αποκεντρωμένη διαχείριση για N=2)

Για N=3, οι επιλεγθείσες τεχνολογίες περιλαμβάνουν τα AD, RBC και SP. Το κόστος εγκατάστασης είναι 0.42 \$M/y, έχοντας δεκαπλάσια μείωση σε σύγκριση με την προηγούμενη περίπτωση. Ο Πίνακας 8.5 παρουσιάζει την κατανομή των ρευμάτων στις τεχνολογίες και την κατανομή του κόστους. Το Σχήμα 8.13 απεικονίζει την άριστη λύση. Οι ολοκληρωμένες επιλογές είναι πολύ σημαντικές και το ρεύμα Liquid 8 μοιράζεται μεταξύ των τεχνολογιών SP και AD.

Πίνακας 8.5 Σύνοψη Αποτελεσμάτων - ΜΛ1 (N=3)

	Liquid 1	Liquid 2	Liquid 3	Liquid 8	Liquid 11	Total M\$/y
Technology	RBC	SP	SP	SP AD	AD	
Fixed Cost	0.139		0.029		0.136	0.304
Energy Cost		0.129				0.129
Revenue					0.013	0.013
Total Cost (M\$/y)				0.420		

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ολοκληρωμένη προσέγγιση και η χρήση της αποκεντρωμένης διαχείρισης, οδηγούν σε σημαντική μείωση του κόστους με ουσιαστική μείωση της επιβάρυνσης μία με δύο τάξεις μεγέθους.



Σχήμα 8.13 Άριστη Λύση - ΜΛ1 (N=3)

### 8.6.1.2 Ολοκληρωμένη διαχείριση στερεών & αερίων παραπροϊόντων (ΜΛ2)

Η ενότητα παρουσιάζει την ανάλυση της διαχείρισης στερεών και αερίων αποβλήτων, βασισμένη στο ΧΠ2 και ΧΠ1 αντίστοιχα.

(i) Στερεά

Η υπερδομή ολοκληρώνει στερεά ρεύματα σύμφωνα με το Σχήμα 8.14. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στον Πίνακα 5. Αντίθετα με τη ΜΛ1, τα στερεά απόβλητα μπορούν να επεξεργαστούν και από τις έξι τεχνολογίες που είναι:

- καύση (combustion - COM)
- αποτέφρωση (incineration - INC)
- αεριοποίηση (gasification - GSF)
- φρύξη (torrefaction - TOR) και
- τεχνολογίες αργής (slow - SPY) και γρήγορης (fast pyrolysis - FPY) πυρόλυσης

Και σε αυτή την περίπτωση, η βελτιστοποίηση επιλέγει μία μόνο τεχνολογία επεξεργασίας (πχ καύση) ως βέλτιστη επιλογή, για οποιαδήποτε τιμή του N. Μία μοναδική τεχνολογία επεξεργασίας αναδεικνύει ως βέλτιστη λύση την κεντρική διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Η βελτιστοποίηση μας δίνει αρνητικές τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης (βλέπε Πίνακα 8.6), δείχνοντας ουσιαστικά ότι η επεξεργασία των στερεών είναι οικονομικά επικερδής.

Πίνακας 8.6 Σύνοψη αποτελεσμάτων - ΜΛ2 (στερεά)

	<b>Solid 1</b>	<b>Solid 2</b>
Technology	Combustion	Combustion
Fixed Cost		0.784
Revenue		2.577
Total Cost (M\$/y)		-1.809





Σχήμα 8.14 Υπερδομή - ΜΛ2 (στερεά)

## (ii) Αέρια

Για εκπομπές αέριων ρύπων, οι τεχνολογίες που μελετώνται είναι :

- βρόγχος ασβεστίου (Calcinations-loop (Ca-loop))
- μεμβράνες (Membrane reactor (MR))
- κρυογενική (Cryogenic methods (CR))
- χημική απορρόφηση (Chemical absorption) με διαλύτη μονοαιθανολαμίνη (MEA) ή N-μεθυλδιαιθανολαμίνη (MDEA)
- φυσική απορρόφηση (Physical absorption) με διαλύτη Rectisol (RCT) ή Selexol (SLX)

Η υπερδομή ολοκληρώνει τα αέρια απόβλητα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.15. Τα αποτελέσματα σημειώνονται στον Πίνακα 8.7. Σε αντίθεση με τη διαχείριση των στερεών, η βελτιστοποίηση επιλέγει 2 διαφορετικές τεχνολογίες επεξεργασίας, αναδεικνύοντας τα οφέλη της αποκεντρωμένης διαχείρισης και τη χρήση της τεχνολογίας Ca-loops.

Πίνακας 8.7 Σύνοψη αποτελεσμάτων - ΜΛ2 (αέρια)

	Gas 1	Gas 2
Technology	MEA	Ca-loop
Fixed Cost	0.006	0.031
Total Cost (M\$/y)	0.038	



Σχήμα 8.15 Υπερδομή - ΜΛ2 (αέρια)

### 8.6.1.3 Επανασχεδιασμός (ΜΛ3)

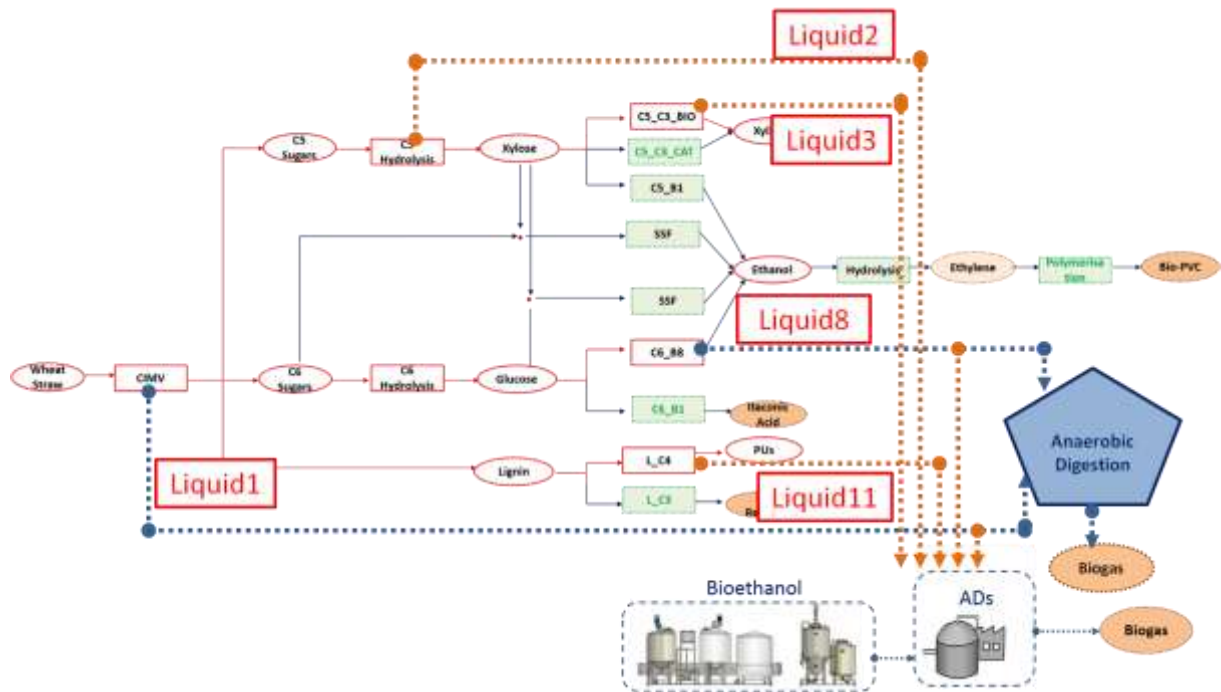
Στο παράδειγμα αυτό, υποθέτουμε ότι μία μονάδα βιοαιθανόλης χρησιμοποιεί μία μικρή μονάδα αναερόβιας χώνευσης (AD) για την επεξεργασία των αποβλήτων της. Κρίνεται χρήσιμη η επέκταση της μονάδας σε βιοδιυλιστήριο δεύτερης γενιάς, που βασίζεται στο ΧΠ1. Οι επιλογές περιλαμβάνουν:

- την αναβάθμιση της τεχνολογίας επεξεργασίας με ταυτόχρονη διατήρηση της αναερόβιας τεχνολογίας, χρησιμοποιώντας τώρα μια μεγαλύτερη μονάδα και
- τον συνδυασμό της υπάρχουσας μονάδας με μία ή παραπάνω μονάδες (π.χ. νέες πρόσθετες μονάδες, χωρίς να εξαιρείται η συμπληρωματική αγορά νέων μικρών μονάδων AD).

Σχετικά με την υπόθεση εργασίας (i), το κόστος υπολογίζεται 14,9 M\$/y με τα ετήσια πάγια έξοδα να αντιπροσωπεύουν το 16,4 M\$/y και τα έσοδα που προκύπτουν από την πώληση του βιοαερίου να φτάνουν το 1.474 M\$/y.

Στην υπόθεση εργασίας (ii), εικάζουμε ότι (α) ότι το σύνολο των επιλογών επεξεργασίας παραμένει όπως συζητήθηκε στη ΜΛ1 και (β) ότι η υπάρχουσα μονάδα δεν επιβαρύνεται με το κόστος αποπληρωμής (πχ συμβάλλει μόνο σε ενεργειακά ισοζύγια / κόστος ή / και

έσοδα για την παραγωγή βιοαερίου). Ο σκοπός της βελτιστοποίησης παραμένει, να προσδιορίσει τεχνολογίες επεξεργασίας που θα μπορούσαν να συνδυαστούν με την υπάρχουσα μονάδα, προσδιορίζοντας περαιτέρω οικονομικά οφέλη σε σχέση με αυτά που απορρέουν με βάση την υπόθεση εργασίας (i).

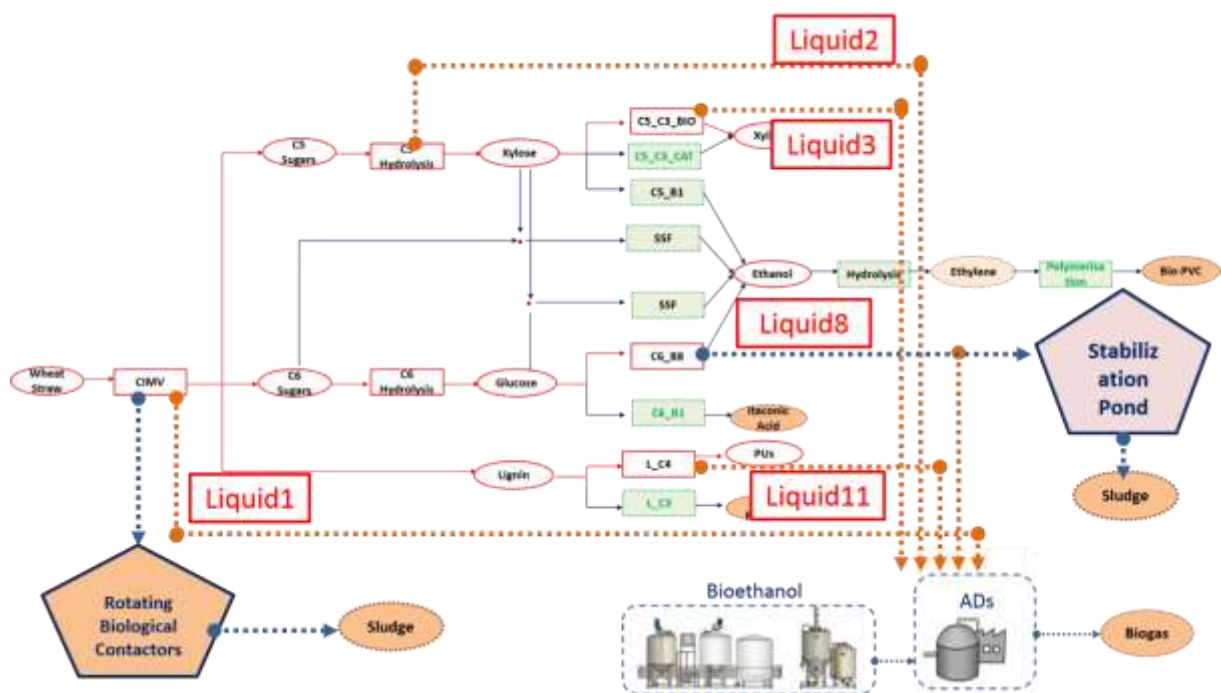


Σχήμα 8.16 Άριστη Λύση - ΜΛ3 (N=1)

Στην περίπτωση που έχουμε μόνο μία τεχνολογία (N=1) που επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί, η λύση που παράγεται είναι αυτή του Σχήματος 8.16 και η πρόσθετη μονάδα που προτείνεται να αγοραστεί είναι μια μονάδα AD. Ο Πίνακας 8.8 παρουσιάζει την κατανομή του κόστους και την κατανομή των ροών μεταξύ της παλιάς και της νέας μονάδας.

Πίνακας 8.8 Συγκριτική κατανομή κόστους- ΜΛ3

	AD costing	AD+ ADs costing	
	(all liquid streams)	Liquid 1+8	Liquid 1+2+3+8+11
Technology	AD	AD	ADs
Fixed Cost	16,404	5.712	0
Revenue	1,474	0.479	0.998
Total Cost (M\$/y)	14,930		4,234



Σχήμα 8.17 Άριστη Λύση – ΜΛ3 (N=2)

Για N=2, οι τεχνολογίες που επιλέγονται περιλαμβάνουν τις RBC και SP, και όχι μία μονάδα αναερόβιας χώνευσης. Το αποτέλεσμα δεν είναι προβλέψιμο, καθώς, ενώ σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, οι επιλογές σχεδιασμού κυριαρχούνται από μονάδες AD, εδώ δεν επιλέγεται καθόλου σαν λύση. Το Σχήμα 8.17 απεικονίζει την βέλτιστη λύση. Ο Πίνακας 8.9 συνοψίζει τα αποτελέσματα και εξηγεί την κατανομή του κόστους και των ρευμάτων μεταξύ των τριών διαθέσιμων τεχνολογιών. Επιπλέον, η αντικειμενική συνάρτηση έχει αρνητικό πρόσημο (-0.104 M\$/), υποδεικνύοντας κερδοφορία στην επιχείρηση. Αυτή είναι μία σημαντική βελτίωση σε σχέση με τα αποτελέσματα της πρώτης περίπτωσης (αγορά νέων ή/και συμπληρωματικών μονάδων AD) που απαιτούνταν 14,9 M\$/y και 4.234 (Πίνακας 8.7).

Πίνακας 8.9 Συγκριτική κατανομή κόστους – ΜΛ3

	<b>AD costing</b>	<b>RBC</b>	<b>SP</b>	<b>ADs</b>
	<b>(all liquid streams)</b>	<b>Liquid 1</b>	<b>Liquid 8</b>	<b>Liquid 1+2+3+8+11</b>
Fixed Cost	16,404	0.082	0.025	0
Revenue	1,474	0.077	0	1.225
Total Cost (M\$/y)	14,930		-0.1040	

## Κεφάλαιο 9

Ολοκλήρωση βιο-ανανεώσιμων συστημάτων  
με συμβατικές βιομηχανικές μονάδες

## 9.1 Εισαγωγή

### 9.1.1 Γενικά

Στα προηγούμενα προβλήματα η μεθοδολογία σύνθεσης, παρουσιάστηκε στα πλαίσια κυρίως νέων μονάδων. Τέτοιες μονάδες νοούνται σαν καινούργια εργοστάσια που θα πάρουν τη θέση άλλων, ήδη εγκατεστημένων που, είτε λειτουργούν με μη ανανεώσιμη πρώτη ύλη ή σαν βιοδιεργασίες πρώτης γενιάς. Εν τούτοις, ένα ισχυρό ζητούμενο είναι εκείνο της αναβάθμισης των εγκατεστημένων μονάδων αξιοποιώντας πλήρως ή εν μέρει υπάρχουσες διεργασίες και εγκαταστάσεις. Το κίνητρο ενισχύεται καθώς πολλές από τις εγκατεστημένες μονάδες περιλαμβάνουν διεργασίες κοινές με εκείνες των συμβατικών με ίδιες ή παρεμφερείς γραμμές παραγωγής ενδιάμεσων, αλλά και τελικών προϊόντων.

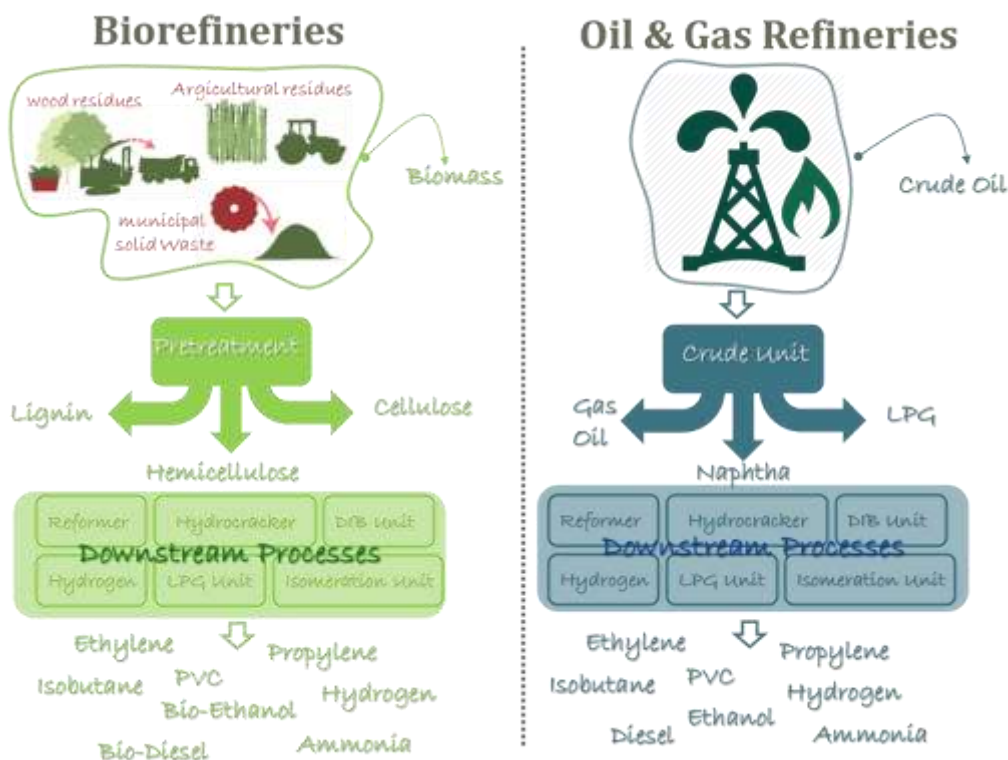
### 9.1.2 Άμεση εφαρμογή (grassroot design)

Η χημική βιομηχανία βασίζεται στην παραγωγή σημαντικών πετροχημικών ενώσεων, που αποτελούν πρόδρομες ενώσεις στην παραγωγή ολόκληρης της αλυσίδας των χημικών προϊόντων. Η χρήση της βιομάζας μέσα από τις θερμικές και βιοχημικές τεχνολογίες, εξασφαλίζει την παραγωγή ισοδύναμων χημικών προϊόντων και ενέργειας. Το Σχήμα 9.1 παρουσιάζει τις δυο αλυσίδες που ξεκινούν από βιομάζα και συμβατικές πρώτες ύλες και καταλήγουν στα ίδια προϊόντα. Η ομοιότητα των διυλιστηρίων αναδεικνύει προοπτικές ολοκλήρωσης καθώς υπάρχουν:

- Κοινά προϊόντα (αιθανόλη, προπυλένιο, βουτανόλη κλπ.)
- Κοινά ενδιάμεσα (αμμωνία, ακετόνη, φαινόλες κλπ.)
- Κοινές διεργασίες (αναμόρφωση, σύνθεση, πολυμερισμός, αφυδρογόνωση κλπ.)

Στην άμεση εφαρμογή ολοκλήρωσης χρειάζεται να επεκταθεί η μεθοδολογία που έχει παρουσιαστεί στα προηγούμενα Κεφάλαια. Αυτό θα απαιτεί:

- επέκταση των γράφων σε συμβατικές και νέες διεργασίες
- τροποποίηση του μαθηματικού προτύπου, περιορίζοντας τους βαθμούς ελευθερίας μόνο σε σχέση με τις βιοδιυλιστηριακές μονάδες.



Σχήμα 9.1 Ομοιότητες συμβατικών και μη διυλιστηρίων

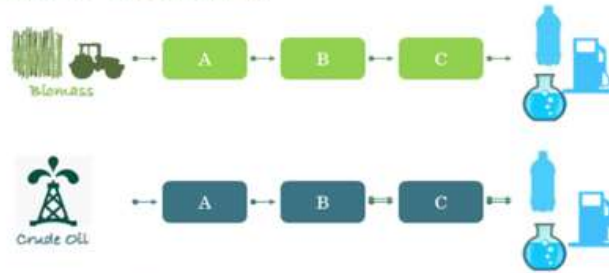
### 9.1.3 Εναλλακτική εφαρμογή (retrofit design)

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μια εναλλακτική εφαρμογή επανασχεδιασμού, όπου εντοπίζονται οι ευκαιρίες ένταξης τεχνολογιών μέσα στα πλαίσια ενός συγκεκριμένου δικτύου. Η εναλλακτική εφαρμογή (retrofit design) επικεντρώνεται στο να εντοπίσει τις δυνατότητες ολοκλήρωσης που δίνουν το μεγαλύτερο δυναμικό. Για παράδειγμα, πολλές φορές αναζητείται επένδυση που είναι καλύτερη. Το Σχήμα 9.2 παρουσιάζει σενάρια επανασχεδιασμού μεταξύ βιοδιυλιστηρίων και συμβατικών διεργασιών.

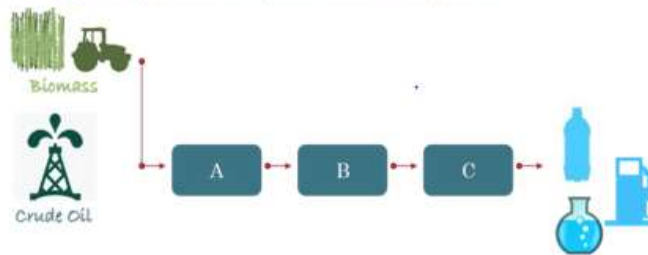
Στη περίπτωση του επανασχεδιασμού αναζητείται η μεγιστοποίηση του οφέλους από την αντικατάσταση μιας συμβατικής διεργασίας με μια βιο-ανανεώσιμη. Τα οφέλη αντικατάστασης (substitution) μπορεί να είναι περιβαλλοντικά, οικονομικά, ενεργειακά και καθορίζουν τους βαθμούς ελευθερίας του προβλήματος.



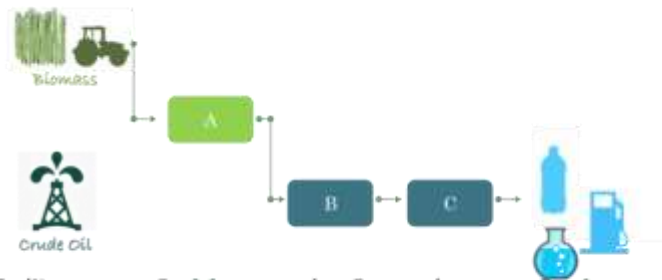
Μπορούν οι δυο μονάδες διυλιστηρίου και βιοδιυλιστηρίου να λειτουργήσουν παράλληλα;



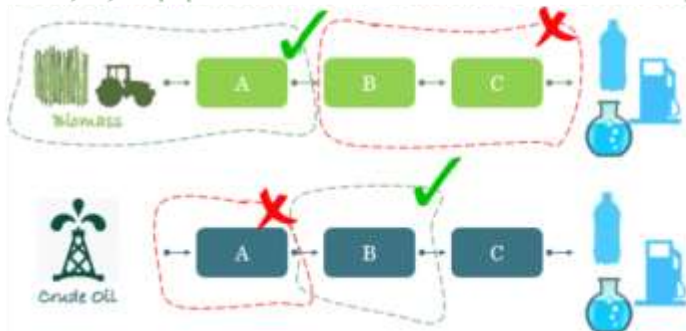
Μπορεί η βιομάζα να αποτελέσει πρώτη ύλη σε μια εγκατεστημένη μονάδα βιοδιυλιστηρίου ;



Μπορούν να ολοκληρωθούν τα δύο είδη βιοδιυλιστηρίων



Ενδείξεις περιβαλλοντικών δεικτών των διυλιστηρίων

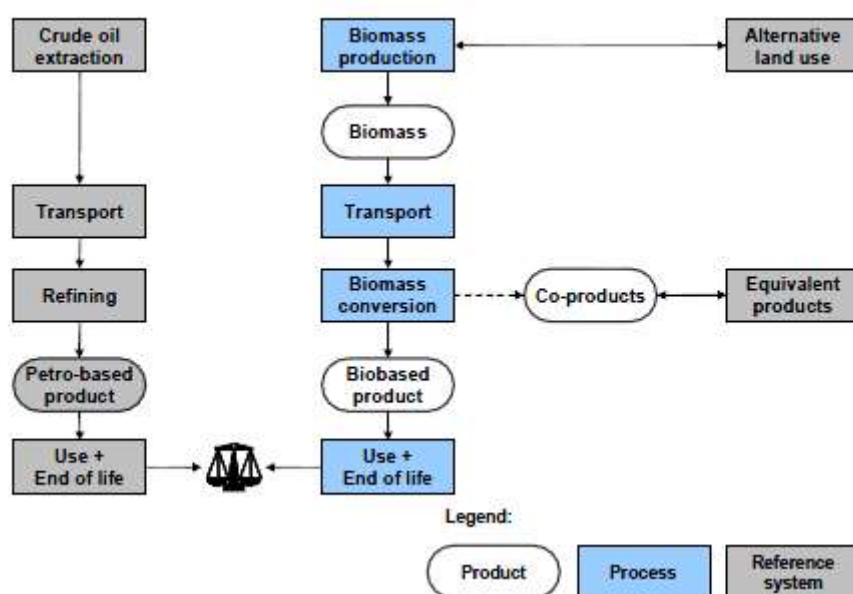


Σχήμα 9.2 Σενάρια επανασχεδιασμού των δυο διυλιστηρίων

## 9.2 Μεθοδολογία

### 9.2.1 Πλαίσιο μελέτης και γράφος συγκριτικής αναπαράστασης

Η εκτίμηση βιωσιμότητας παρουσιάζεται συχνά στη βιβλιογραφία, μέσα από συστήματα σύγκρισης περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταξύ βιοδυλιστηριακών και συμβατικών διεργασιών παραγωγής ισοδύναμων προϊόντων.



Σχήμα 9.3 Συγκριτική εκτίμηση AKZ

Με βάση τα παραπάνω, εισάγεται στην προσέγγιση επανασχεδιασμού η έννοια του γράφου συγκριτικής αναπαράστασης (ΣΑ) που ορίζεται σε σχέση με μία υπάρχουσα διεργασία και αναπαριστά τις διεργασίες που αξιολογούνται ως προς την οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητά τους. Οι αναπαραστάσεις αποτελούνται από διπλό γράφο. Ο πρώτος αφορά σε ένα σύστημα βιοδυλιστηρίου που παράγει ένα ή/και περισσότερα χημικά ή/και ενέργεια και ο δεύτερος αναπαριστά μια συμβατική διεργασία που παράγει ισοδύναμα προϊόντα. Ο γράφος του Κεφαλαίου 4 επεκτείνεται και αναλυτικά έχουμε:

- $R: \{r\}$  ανανεώσιμες πρώτες ύλες (κόμβος εισόδου-intro nodes)
- $D: \{d\}$  συμβατικές πρώτες ύλες (κόμβος εισόδου-intro nodes)

- $G: \{g\}$  ενδιάμεσα χημικά (χημικά πύλης- gate chemicals ή/και κόμβος πύλης- gate nodes)
- $P: \{p\}$  προϊόντα (τελικοί κόμβοι-κόμβοι προϊόντων)
- $L^R: \{l^R\}$ , τεχνολογίες που επεξεργάζονται ανανεώσιμη πρώτη ύλη
- $L^G: \{l^G\}$ , τεχνολογίες που επεξεργάζονται ενδιάμεσα χημικά
- $L^D: \{l^D\}$ , τεχνολογίες που επεξεργάζονται συμβατική πρώτη ύλη

τότε ο διπλός γράφος λαμβάνει τη μορφή:

$$BBR = (\tilde{M}, \tilde{T}, \tilde{P}, w)$$

- Το  $\tilde{M}$  αντιπροσωπεύει τις θέσεις-γραφήματα (διάγραμμα κόμβων), που αποτελούνται από ξεχωριστά σύνολα τα

$$\tilde{M} \equiv R \cup D \cup G \cup P$$

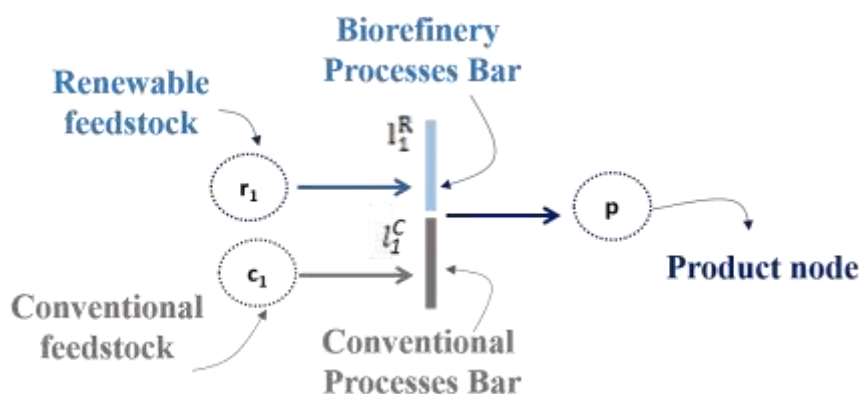
- Το  $\tilde{T}$  αντιπροσωπεύει το σύνολο των μεταβάσεων (διάγραμμα ράβδων) που αποτελούνται από σύνολα για κάθε μονάδα επεξεργασίας, ήτοι

$$\tilde{T} = L^R \cup L^D \cup L^G$$

- Το  $\tilde{P}$  αναλογεί σε τόξα ορισμένα μέσα από απεικονίσεις εφικτότητας,

$$\tilde{P} \in (R \times L^R) \cup (D \times L^D) \cup (G \times L^G)$$

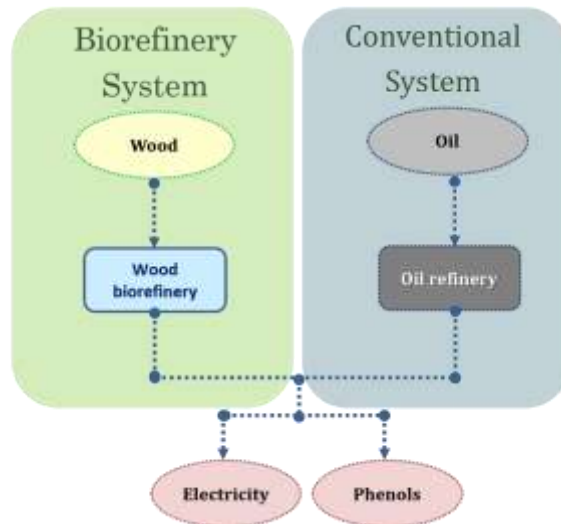
Τα κοινά στοιχεία εισόδου και εξόδου οδηγούν στη σύνθεση διπλών αλυσίδων όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.4.



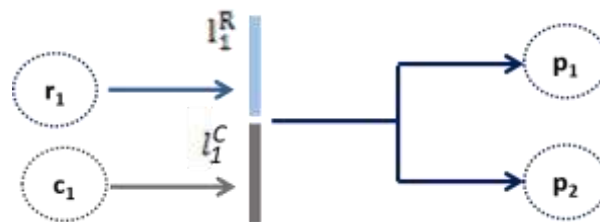
Σχήμα 9.4 Αναπαράσταση διπλού γράφου

Η σύγκριση των δύο συστημάτων πραγματοποιείται για την παραγωγή ίδιας ποσότητας προϊόντος (λειτουργική μονάδα) και θεωρώντας ότι τα όρια μελέτης είναι ίδια, όπως παρουσιάζεται παρακάτω. Στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζεται μια απλή περίπτωση σύγκρισης, όπου ένα βιοδιυλιστήριο παραγωγής ενός χημικού προϊόντος και ενέργειας

συγκρίνεται με ένα σύστημα συμβατικής παραγωγής ίδιου προϊόντος με βάση ορυκτά καύσιμα. Για τον διπλό γράφο του συστήματος χρειάζονται 2 αναπαραστάσεις πρώτης ύλης ( $r_1$  και  $c_1$ ), 2 αναπαραστάσεις για τα τελικά χημικά προϊόντα ( $p_1$ ) και την ενέργεια ( $p_2$ ). Ο ΔΓ περιλαμβάνει την τεχνολογία επεξεργασίας βιομάζας ( $l_1^R$ ) και την τεχνολογία επεξεργασίας συμβατικής τροφοδοσίας ( $l_1^C$ ) (Σχήμα 9.6).



Σχήμα 9.5 Συγκριτικής αναπαράστασης παραγωγής 2 προϊόντων



Σχήμα 9.6 Διπλός γράφος παραγωγής 2 προϊόντων

## 9.2.2 Μαθηματική προτυποποίηση

### 9.2.2.1 Σύνολα- Μεταβλητές - Παράμετροι - Εξισώσεις

Με βάση τα παραπάνω το μαθηματικό πρότυπο του Κεφαλαίου 5 επεκτείνεται ως εξής:

- Το πεδίο αναφοράς περιλαμβάνει και τα παρακάτω σύνολα:
  - $C$ : { $c$ | $c$  συμβατική πρώτη ύλη }
  - $L_c$ : { $l^C$ |  $l^C$  συμβατικές διεργασίες }
- Οι συνεχείς μεταβλητές περιλαμβάνουν:
  - $Cf_c^{total}$ : συνολική ποσότητα συμβατικής πρώτης ύλης  $c$
  - $Cf_{c,l}^{out}$ : συμβατική πρώτη ύλη  $c$  που εισάγεται στη διεργασία  $l$

- Οι παράμετροι περιλαμβάνουν:
  - $p_{cfd}$ : τιμή συμβατικής τροφοδοσίας

Οι πρόσθετες εξισώσεις αφορούν τα ισοζύγια μάζας όπου η εξίσωση 5.4 επεκτείνεται στην 9.1, και προστίθεται η εξίσωση 9.2.

$$f_l^{in} = \sum_{l \in L} Rm_{r,l}^{out} + \sum_{l \in L} Cf_{c,l}^{out} + \sum_{l \in L} Gc_{g,l}^{out} \quad \forall r \in R, \forall c \in C, \forall g \in G \quad (9.1)$$

$$Cf_c^{total} = \sum_{l \in L} Cf_{c,l}^{out} \quad \forall c \in C \quad (9.2)$$

### 9.2.2.2 Δεδομένα προβλήματος

Η επεξεργασία των δεδομένων γίνεται σε επίπεδο μεμονωμένης διεργασίας. Τα καινούργια δεδομένα των συμβατικών διεργασιών αφορούν:

- στις αποδόσεις των διεργασιών,
- στις τιμές προϊόντων και χημικών και
- στα οικονομικά στοιχεία των διεργασιών

## 9.3 Υπολογιστικά Πρότυπα Σύγκρισης

Τα υπολογιστικά πρότυπα σύγκρισης χρησιμοποιούν σαν δείκτες σύγκρισης:

- το περιβαλλοντικό όφελος από τη χρήση της βιομάζας προς την επένδυση της τεχνολογίας αξιοποίησής της και
- οικονομικό όφελος από την αντικατάσταση της συμβατικής τροφοδοσίας από τη βιομάζα.

### 9.3.1 Περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση

Για την επίτευξη ομοιογενούς σύγκρισης χρησιμοποιείται η εξίσωση της μορφής:

$$\max I = \left\{ \frac{M_i}{INV_i} \right\} \quad (9.3)$$

Κάθε δείκτης  $I$  αποτελεί ένα δυαδικό γράφο. Το  $M$  αφορά στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και  $INV$  η επένδυση για τη χρήση βιοδιεργασιών.

- Για τον υπολογισμό του  $M$  γίνονται οι εξής υποθέσεις εργασίας:

- Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου υπολογίζονται με βάση τη τιμή των ισοδύναμων τόνων διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>-eq), σύμφωνα με τις εξισώσεις 7.10 και 7.11 του Κεφαλαίου 7.
  - Η σύγκριση των συστημάτων προϋποθέτει ίδια όρια μελέτης. Για τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, όπως η άντληση φυσικών πόρων, μοντέλα επεξεργασίας αποβλήτων, άμεσες εκπομπές αερίων στο περιβάλλον (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> κλπ.), το έδαφος (αδρανή απόβλητα) και το νερό (αμμωνία, νιτρικά κλπ.) χρησιμοποιήθηκε το όριο ΠΑΣΠΑ. Οι διεργασίες αξιολογήθηκαν μέσω του ορίου ΕΣΠΑ (Karka et al., 2014).
  - Οι υποθέσεις εργασίας των υπολογισμών είναι: (α) δεν συμπεριλαμβάνεται η συμβολή των καταλυτών στις εκπομπές αερίων ρύπων, (β) οι βοηθητικές παροχές αφορούν στο οξυγόνο, το υδρογόνο και τον ατμό και (γ) σχετικά με τα απόβλητα, αφού χωριστούν με βάση την περιεκτικότητά τους σε νερό και οργανικό φορτίο, αναλύονται στοιχειακά όλες οι ενώσεις και υπολογίζεται το αποτύπωμα άνθρακα.
- Για τον υπολογισμό του INV χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση:
 
$$INV = C^{cap} - (SV \cdot PB) \quad (9.4)$$
    - όπου το  $C^{cap}$  είναι το κόστος κεφαλαίου που υπολογίζεται, όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4, με τη μέθοδο Τέιλορ.
    - SV είναι η εξοικονόμηση, που αφορά στη διαφορά του κόστους λειτουργίας μεταξύ των δύο συγκρινόμενων διαδρομών.
    - PB ο χρόνος αποπληρωμής, που ορίζεται 10 χρόνια.

### 9.3.2 Οικονομικό όφελος

Ο δείκτης αναφέρεται στο οικονομικό όφελος που προκύπτει από την αντικατάσταση της συμβατικής τροφοδοσίας με βιομάζα για την παραγωγή ισοδύναμων προϊόντων. Ο δείκτης στηρίζεται στο γεγονός ότι, το κόστος τροφοδοσίας κατέχει περίπου το 70% του λειτουργικού.

## 9.4 Συστήματα επίδειξης

Ως παράδειγμα βιο-ανανεώσιμων μονάδων χρησιμοποιούνται το ΒΔ1 που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 6 και 7. Οι πετροχημικές διεργασίες που επιλέχθηκαν να ενσωματωθούν στη μελέτη είναι προσανατολισμένες στην παραγωγή αιθυλενίου και προπυλενίου.

### 9.4.1 Παραγωγή αιθυλενίου

Το αιθυλένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως τελικό προϊόν ή να αποτελέσει πρόδρομο παραγωγής πολυμερών. Οι αλυσίδες παραγωγής του βασίζονται σε υπολείμματα αγροκαλλιιεργιών (corn stover), αλλά και σε υπολείμματα ξυλείας (wood chips). Η βιομάζα, μέσω βιοχημικής (fermentation) ή θερμικής (gasification) διεργασίας, μετατρέπεται σε ενδιάμεσα χημικά (ethanol, syngas) που εισέρχονται σε μια συμβατική διεργασία παραγωγής του αιθυλενίου. Σύστημα σύγκρισης, αποτελεί η τυποποιημένη παραγωγή του προϊόντος με βάση τη νάφθα. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για δυναμικότητα μονάδας της τάξης των 10 kt/y. Βηματικά, οι διεργασίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1 Παρουσίαση Διεργασιών παραγωγής αιθυλενίου

---

<b>Bioprocesses</b>	
B1	CS→Fermentation→Ethanol→Dehydration→Ethylene
B2	WC→Fermentation→Ethanol→Dehydration→Ethylene
B3	WC→Dir.Gasification→ Syngas → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene
B4	WC →Dir.Gasification→ Syngas → Alcohol Synthesis → Ethanol → Dehydration → Ethylene
B5	WC →Dir.Gasification→ Syngas → Methanol Synthesis → Methanol → MTO → Ethylene
B6	WC →Indir.Gasification→ Syngas → Fermentation → Ethanol → Dehydration → Ethylene
B7	WC →Indir.Gasification→ Syngas → Alcohol Synthesis → Ethanol → Dehydration → Ethylene
B8	WC → Direct Gasification → Syngas → Methanol Synthesis → Methanol → MTO → Ethylene

---

<b>Conventional Process</b>	
C1	Coal → Liquefaction → Naphtha → Steam Cracking → Ethylene

---

## 9.4.2 Παραγωγή αερίου σύνθεσης

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης αποτελεί σημαντικό κομμάτι της πετροχημικής βιομηχανίας. Η περαιτέρω επεξεργασία του οδηγεί στην παραγωγή αιθυλενίου και σε άλλα αξιόλογα ενδιάμεσα (μεθανόλη και αιθανόλη) και τελικά προϊόντα (αμμωνία). Βηματικά, οι διεργασίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2.

Πίνακας 9.2 Παρουσίαση διεργασιών παραγωγής αερίου σύνθεσης

---

### Bioprocesses

---

B1 WC → Direct Gasification → Syngas

B2 WC → Indir. Gasification → Syngas

B3 MSW → Anaerobic Digestion → Biogas → Steam Reforming → Syngas

B4 PO → Transesterification → Glycerol → Gl to Bg → Biogas → Steam Reforming → Syngas

---

### Conventional Process

---

C1 Natural Gas → Steam Reforming → Syngas

---

C2 Coal → Gasification → Syngas

---

## 9.5 Αποτελέσματα

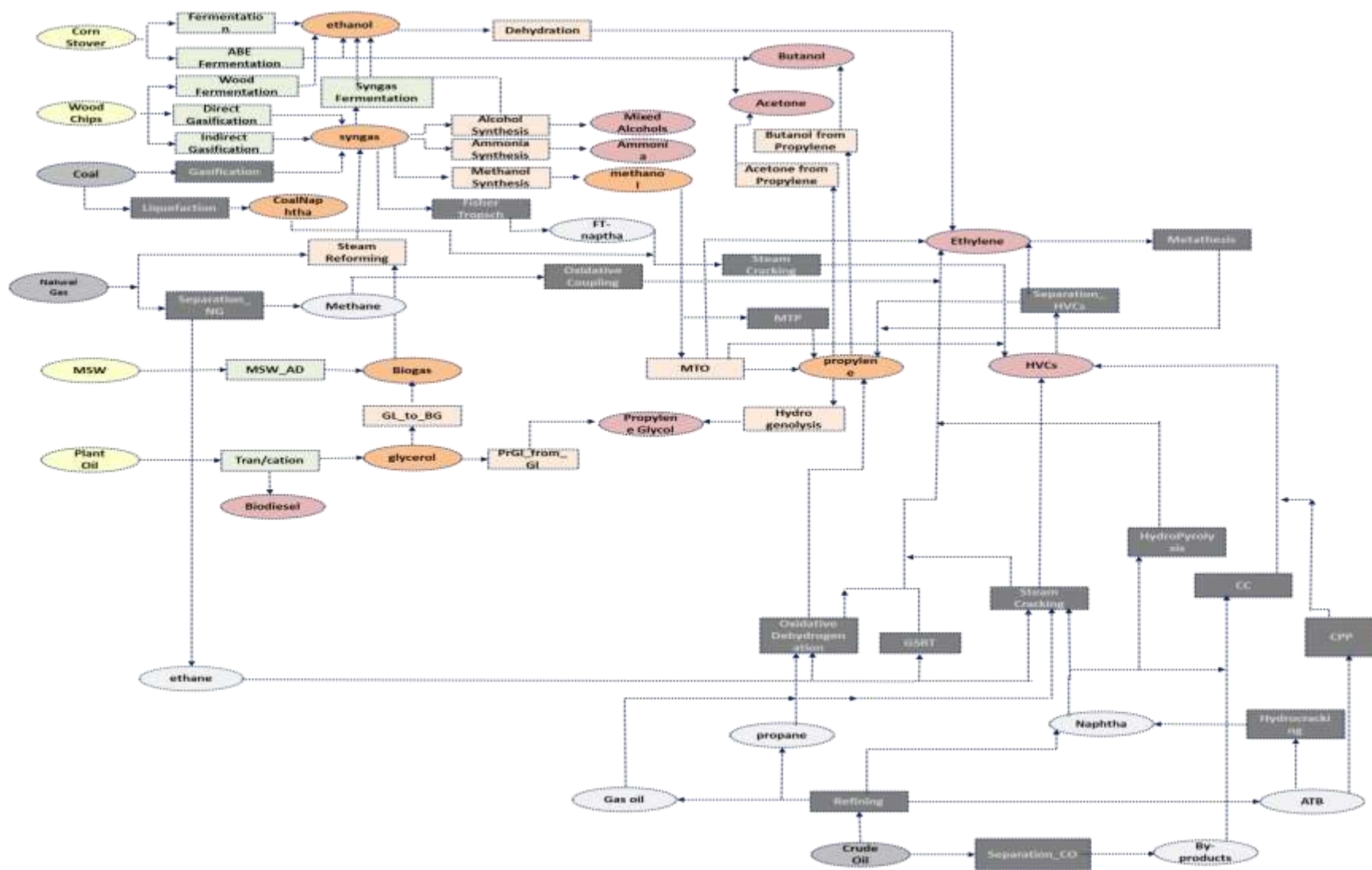
Οι συμβατικές διεργασίες που περιλαμβάνονται στη μελέτη μας παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.3. Το Σχήμα 9.7 απεικονίζει τη συνολική υπερδομή από την ολοκλήρωση του συμβατικού διωλιστηρίου και του ΒΔ1.

Η περιβαλλοντική αξιολόγηση των αλυσίδων, τόσο του συμβατικού όσο και του βιο διωλιστηρίου, έγιναν με βάση το λογισμικό Sima Pro 7.3.3. Οι υπολογισμοί του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των συμβατικών διεργασιών στηρίχτηκαν στην βάση δεδομένων Ecoinvent V.2.2 και πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το εργαστήριο Environmental Safety and Technology Group του ΕΤΗ Ζυρίχης. Στο Παράρτημα Ε παρουσιάζονται οι τιμές ισοδύναμου διοξειδίου του άνθρακα ανά τόνο προϊόντος και για τα δύο είδη διωλιστηρίου.



Πίνακας 9.3 Διεργασίες συμβατικού διυλιστηρίου

Διεργασία	Απόδοση (%)	Ενεργειακή Κατανάλωση (GJ/ t product)
Ethane → Gas Stream Reactor Technology → Ethylene	90	9
Ethane → Oxidative Dehydrogenation → Ethylene	80	10
Ethane → Steam Cracking → Ethylene	80,3	22
Naphtha → Steam Cracking → HVC	70	6
Natural Gas → Steam Reforming → Syngas → FT → FT Naphtha	81	17
Byproducts → Catalytic Cracking → HVC	50	5
Naphtha → Catalytic Cracking → HVC	50	5
Naphtha → Hydropyrolysis → Ethylene	70	10
Propane → Oxidative Dehydrogenation → Propylene	83,3	7
Atmospheric Bottoms → Catalytic Pyrolysis Process → HVC	60	12
Methanol → Methanol to Propylene → Propylene	30	9
Methanol → Methanol to Olefins → HVC	31	0,62
Methane → Oxidative Coupling → Ethylene	50	17
Ethylene → Metathesis → Propylene	75	0,7
ATB → HydroCracking → Naptha	10	0,25
Natural Gas → Separation → Methane + Ethane	5 ethane 95 methane	5 GJ/tn methane 2 GJ/tn ethane
Coal → Gasification → Syngas	95,6	16
Coal → Liquefaction → Coal Naphtha	42	38
HVCs → Separation → Olefins	40,05 ethylene 39 propylene	0,8



Σχήμα 9.7 Υπερδομή ολοκλήρωσης των δύο διαλιστηρίων

Στην ενότητα παρουσιάζονται δύο συστήματα επίδειξης παραγωγής χημικών προϊόντων, με σκοπό την συγκριτική τους αξιολόγηση. Τα σενάρια συγκρίνονται με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- Το περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση (*max I*)
- Οικονομικό όφελος

### 9.5.1 Σύστημα επίδειξης: παραγωγή αιθυλενίου

Η ενότητα παρουσιάζει αποτελέσματα σύγκρισης κάθε αλυσίδας βιοδιυλιστηριακής παραγωγής (B1-B8) αιθυλενίου με τη συμβατική διαδρομή παραγωγής του(C1).

#### 9.5.1.1 Περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση

Η σύγκριση πραγματοποιείται σε όρους δείκτη I, όπως ορίστηκε προηγουμένως με αναζήτηση του διπλού γράφου που μεγιστοποιεί τη τιμή του δείκτη. Λειτουργική μονάδα ορίζεται η παραγωγή 10 ktn αιθυλενίου το χρόνο. Ο Πίνακας 9.4 συγκεντρώνει τα αποτελέσματα για κάθε διπλό γράφο σύγκρισης. Αναλυτικοί υπολογισμοί περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Ε.

Πίνακας 9.4 Τιμές δείκτη I για την παραγωγή αιθυλενίου

<b>Processes</b>	<b>Όφελος-Επένδυση</b>
C1-B1	0,0826
C1-B2	0,0845
C1-B3	0,0592
C1-B4	0,0679
C1-B5	<b>0,1704</b>
C1-B6	0,0468
C1-B7	0,0535
C1-B8	0,1161

Το μεγαλύτερο όφελος παρατηρείται από την αντικατάσταση της συμβατικής διεργασίας με τη ζύμωση υπολειμμάτων γεωργικών προϊόντων (C1-B1, με ενδιαμέσο χημικό προϊόν την αιθανόλη). Αμέσως επόμενη διεργασία που εμφανίζει όφελος είναι η ζύμωση υπολειμμάτων ξυλείας (C1-B2) με ίδιο ενδιαμέσο προϊόν. Αντίστοιχα, μικρότερο όφελος προκύπτει από την αντικατάσταση της C1 από την αεριοποίηση B5 με ενδιαμέσα προϊόντα το αέριο σύνθεσης και τη μεθανόλη που οδηγεί σε μείωση περιβαλλοντικών

ρύπων, ωστόσο επιλέγεται μόνο σε περίπτωση όπου η αεριοποίηση αποτελεί υποχρεωτική λύση.

#### 9.5.1.2 Οικονομικό όφελος

Ένας δεύτερος δείκτης σύγκρισης είναι το οικονομικό όφελος. Στον Πίνακα 9.5 που παρουσιάζονται τα κόστη των τροφοδοσιών των βιοδιεργασιών και το όφελος από την αντικατάσταση μόνο της τροφοδοσίας (σε οικονομικούς όρους). Το κόστος της συμβατικής τροφοδοσίας (άνθρακα) για την παρούσα δυναμικότητα είναι M\$ 4.36.

Πίνακας 9.5 Οικονομικό όφελος για τη παραγωγή αιθυλενίου

<b>Bio - Processes</b>	<b>Κόστος τροφοδοσίας (M\$)</b>	<b>Όφελος (M\$)</b>
B1	2.6	1.7
B2	9.5	-5.1
B3	2.96	1.4
B4	2.99	1.4
B5	1.4	2.9
B6	3.7	0.6
B7	3.8	0.5
B8	1.8	2.5

Παρατηρούμε πως σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει οικονομικό όφελος από την αντικατάσταση της τροφοδοσίας, εκτός από την περίπτωση της ζύμωσης των υπολειμμάτων ξυλείας. Αυτό οφείλεται στην χαμηλή απόδοση της διεργασίας, που οδηγεί σε μεγάλες καταναλώσεις τροφοδοσίας.

## 9.5.2 Σύστημα επίδειξης: παραγωγή αερίου σύνθεσης

Η ενότητα παρουσιάζει αποτελέσματα σύγκρισης κάθε αλυσίδας βιοδιυλιστηριακής παραγωγής (B1-B4) αερίου σύνθεσης με τις συμβατικές διαδρομές παραγωγής του (C1, C2).

### 9.5.2.1 Περιβαλλοντικό όφελος προς επένδυση

Η σύγκριση γίνεται σε όρους δείκτη I. Λειτουργική μονάδα ορίζεται η παραγωγή 10 kt αερίου σύνθεσης το χρόνο. Ο Πίνακας 9.6 συγκεντρώνει τα αποτελέσματα για κάθε διπλό γράφο σύγκρισης που δημιουργείται από τις βιοδιεργασίες και τις συμβατικές διεργασίες C2. Αναλυτικοί υπολογισμοί περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Δ.

Πίνακας 9.6 Τιμές δείκτη I παραγωγής αερίου σύνθεσης

Processes	Όφελος-Επένδυση
C1-B1	4,0883
C1-B2	-23,461
C1-B3	0,0892
C1-B4	0,0005
C2-B1	-4,7127
C2-B2	-3,5578
C2-B3	-0,2086
C2-B4	-0,0175

- Σε σύγκριση με τη διαδρομή C1: Παρατηρούμε πως για την διαδρομή παραγωγής αερίου σύνθεσης από έμμεση αεριοποίηση υπολειμμάτων ξυλείας, ο δείκτης I έχει αρνητική τιμή. Αυτό οφείλεται στη μείωση των εκπομπών και το αρνητικό κόστος επένδυσης. Η μεγαλύτερη τιμή του δείκτη λαμβάνεται για την παραγωγή αερίου σύνθεσης από υπολείμματα ξυλείας μέσω άμεσης αεριοποίησης.
- Σε σύγκριση με τη διαδρομή C2: Οι αρνητικές τιμές του δείκτη σε όλες τις περιπτώσεις οφείλονται στο αρνητικό πρόσημο της επένδυσης.

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη χρήση δείκτη I σε κάθε διπλό γράφο. Η σύγκριση των διαδρομών εντοπίζει τις περιπτώσεις όπου η χρήση βιομάζας είναι καταλληλότερη. Έτσι όταν χρησιμοποιείται το φυσικό αέριο ο δείκτης I παρουσιάζει όφελος σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από το διπλό γράφο του συστήματος C1-B2 (έμμεση αεριοποίηση). Αντίθετα, στην περίπτωση της χρήσης του άνθρακα, κάθε σύγκρισή του με βιο-

διεργασία δίνει αρνητική τιμή στον δείκτη, λόγω αρνητικής επένδυσης κάθε σεναρίου (βλέπε Παράρτημα Δ), χαρακτηρίζοντας την αντικατάσταση της συμβατικής διαδρομής από ανανεώσιμη μη βιώσιμη.

#### 9.5.2.2 Οικονομικό όφελος

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα κόστη των τροφοδοσιών σε κάθε περίπτωση. Στην 3η στήλη υπολογίζεται 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 \$M5.5 και για το φυσικό αέριο \$M7.2.

Πίνακας 9.7 Οικονομικό Όφελος σε σύγκριση με την C1 συμβατική διεργασία

<b>Bio - Processes</b>	<b>Κόστος τροφοδοσίας (M\$)</b>	<b>Όφελος (M\$)</b>
B1	3.4	3.8
B2	4.4	2.8
B3	-	7.2
B4	530	-523.3

Πίνακας 9.8 Οικονομικό Όφελος σε σύγκριση με την C2 συμβατική διεργασία

<b>Bio - Processes</b>	<b>Κόστος τροφοδοσίας (\$)</b>	<b>Όφελος (\$)</b>
B1	3.4	2.1
B2	4.4	1.1
B3	-	5.5
B4	530	-525.1

Η χρήση του φυσικού αερίου παρουσιάζει μεγαλύτερο όφελος, γεγονός που οφείλεται στη μεγαλύτερη τιμή του σε σχέση με τον άνθρακα. (107\$/t έναντι 55\$/t). Σημειώνεται πως στην περίπτωση επεξεργασίας κραμβέλαιου (B4) δεν παρατηρείται οικονομικό όφελος εξαιτίας της υψηλής τιμής της πρώτης ύλης, σε συνδυασμό με την χαμηλή απόδοση της διεργασίας παραγωγής της γλυκερίνης, που αποτελεί πρόδρομο του αερίου σύνθεσης.

# Κεφάλαιο 10

## Πλατφόρμα Σύνθεσης Βιοδιυλιστηρίων

## 10.1 Εισαγωγή

Η πολυπλοκότητα των βιοδιυλιστηριακών αλυσίδων δημιουργεί ευκαιρίες και προκλήσεις καθώς χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω στοιχεία:

- Διεπιστημονικότητα: περιλαμβάνει τομείς όπως η γεωργία, η βιολογία, η χημική μηχανική, η οικονομικά
- Μεγάλο μέγεθος προβλήματος: αντανακλάται στα διαθέσιμα δεδομένα από διαφορετικούς φορείς όπως αγροτικούς συνεταιρισμούς (συστάσεις, ποιότητα βιομάζας), εργαστήρια (αποδόσεις, θερμοκρασίες, πιέσεις), εμπλεκόμενους μηχανικούς (οικονομοτεχνικές μελέτες, εφοδιαστικές αλυσίδες), περιβαλλοντολόγους (περιβαλλοντικές εκτιμήσεις, απόβλητα) και επενδυτές (μελέτες βιωσιμότητας)
- Διαφοροποίηση γνωστικών πεδίων: πειραματικά, θεωρητικά, λεπτομερή και αφαιρετικά δεδομένα
- Λανθάνουσα γνώση: αβεβαιότητες των τεχνολογιών, χημείες, μοντέλα διεργασιών, προδιαγραφές διεργασιών, συνδέσεις τεχνολογιών, χαρακτηριστικά πρώτων υλών

Στα Κεφάλαια που προηγήθηκαν μελετήθηκε η σύνθεση βιοδιυλιστηριακών μονάδων με βάση μια δομημένη συστημική αναπαράσταση των δεδομένων μέσω γράφων. Αυτή η λανθάνουσα γνώση και η αξιοποίηση της μέσω της σύνθεσης μπορεί να ταξινομηθεί σε ένα κοινό πλαίσιο αναφοράς. Το Κεφάλαιο 10 παρουσιάζει μια συστημική προσέγγιση που προετοιμάζει την εφαρμογή της μεθοδολογίας των προηγούμενων Κεφαλαίων ώστε να ανταποκριθεί στις παραπάνω προκλήσεις. Η συστημική προσέγγιση βασίζεται στη χρήση οντολογιών σαν επέκταση κάθε προτύπου για την διαμόρφωση εργαλείων αυτόματης ανάπτυξης γράφων και προτύπων βελτιστοποίησης. Η προσέγγιση επιδεικνύεται με βάση τα ΒΔ1 και ΒΔ2.



## 10.2 Σημασιολογικά πρότυπα και οντολογίες

Οι οντολογίες αποτελούν μέσα αναπαράστασης της γνώσης ενός τομέα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα ενοποιητικό πλαίσιο επίλυσης προβλημάτων. Οι οντολογίες χρησιμοποιούνται για να εξασφαλίσουν:

- την επικοινωνία για μια κοινότητα ανθρώπων (Communication), ορίζοντας ένα κοινό λεξιλόγιο
- την δια-λειτουργικότητα (InterOperability) που επιτρέπει τη διακίνηση της πληροφορίας ενός πεδίου γνώσης, καθώς και την ενσωμάτωση μοντέλων διαφόρων τομέων σε ένα συνεκτικό πλαίσιο
- την αξιοπιστία και η επαναχρησιμοποίηση δεδομένων μέσα από το σχεδιασμό και την ανάπτυξη συστημάτων λογισμικού

Μια οντολογία συνεπάγεται την ενσωμάτωση χαρακτηριστικών του τομέα, τον ορισμό τους και τον προσδιορισμό της μεταξύ τους σχέσεις. Συγκεκριμένα οι οντολογίες αποτελούνται από:

- τις **κατηγορίες** ή **τις έννοιες** (classes ή concepts) του τομέα
- τις **ιδιότητες** των κατηγοριών (properties) που περιγράφουν τα χαρακτηριστικά τους

Η ανάλυση μπορεί να προχωρήσει περαιτέρω σε ειδικότερους τύπους κατηγοριών, τις **υποκατηγορίες**.

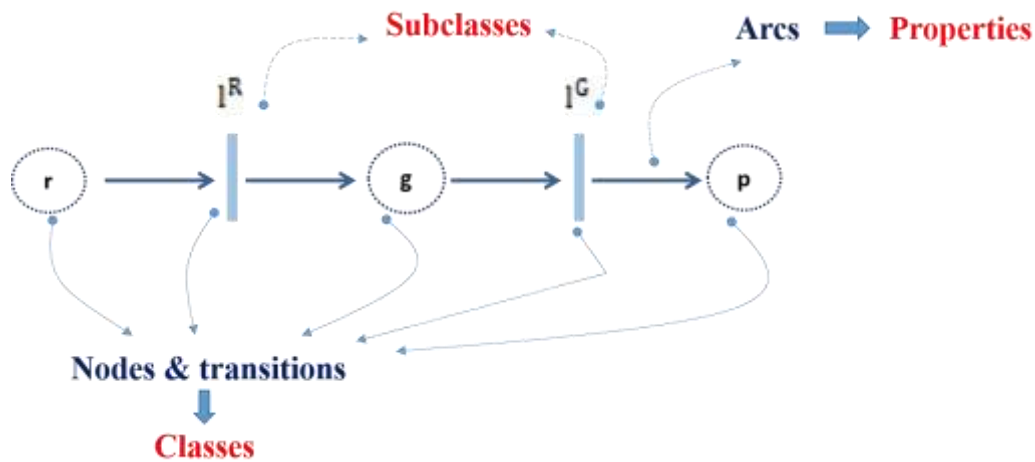
### 10.2.1 Οντολογία, γράφοι και υπερδομές

Η δομή των οντολογιών φέρει άμεσες αναλογίες με τα μαθηματικά σύνολα (Cecelja et al. 2015) και προσφέρει δυνατότητες ταξινόμησης των δεδομένων αλλά και των λύσεων των προβλημάτων αριστοποίησης (Labrador-Darder et al., 2009).

Οι κατηγορίες που περιγράφουν την σύνθεση μιας οντολογίας είναι ανάλογες με τα στοιχεία ενός γράφου. Συγκεκριμένα οι κατηγορίες του γράφου αποτελούνται από τα σύνολα του πεδίου ορισμού του ( $R, G, P, L^R, L^G$ ), δηλαδή έχουμε τέσσερεις κατηγορίες (i) τις πρώτες ύλες, (ii) τις τεχνολογίες, (iii) τα ενδιάμεσα χημικά προϊόντα και (iv) τα τελικά

προϊόντα. Κατ' αντιστοιχία οι ιδιότητες που συνθέτουν μια οντολογία στη περίπτωση των γράφων διαμορφώνονται από τα δεδομένα και τα συστήματα εξισώσεων.

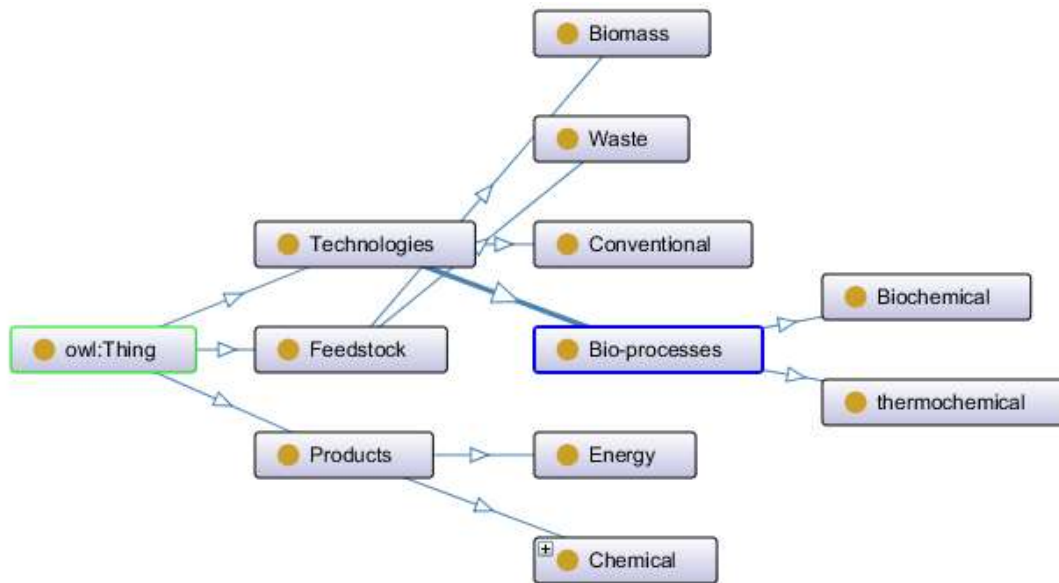
Με βάση τα παραπάνω στο Σχήμα 10.1 παρουσιάζονται οι αντιστοιχίες μεταξύ των χαρακτηριστικών των γράφων και των οντολογιών.



Σχήμα 10.1 Αντιστοιχία δομής ΔΓ με τα στοιχεία της οντολογίας

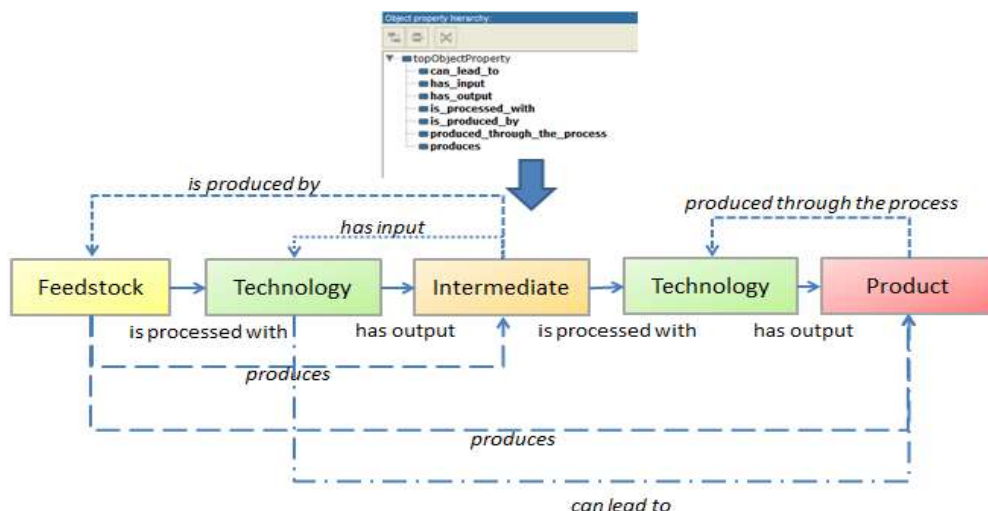
### 10.2.2 Οντολογία και υπερδομές

Για να σχηματιστεί μια υπερδομή μέσω οντολογιών χρειάζεται να οριστούν οι κατηγορίες οι υποκατηγορίες και οι ιδιότητες των οντολογιών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.2, οι αρχικές κατηγορίες αποτελούνται από τις πρώτες ύλες, ενδιάμεσα χημικά, τελικά προϊόντα και τις τεχνολογίες κατ' αναλογία των γράφων. Στη κατηγορία των τεχνολογιών υπάγονται οι υποκατηγορίες τεχνολογία με είσοδο πρώτη ύλη και τεχνολογία με είσοδο ενδιάμεσο χημικό. Ανάλογα η κατηγορία των πρώτων υλών μπορεί να αναλυθεί σε υποκατηγορίες όπως βιομάζας ή απόβλητα.



Σχήμα 10.2 Απεικόνιση των κατηγοριών μέσα από τον επεξεργαστή οντολογιών Protege

Οι κατηγορίες συνδέονται συστηματικά μεταξύ τους μέσω ιδιοτήτων που περιγράφουν τις συνδέσεις τους. Οι ιδιότητες «has input» και «has output» περιγράφουν απλές σχέσεις σύνδεσης μεταξύ των κατηγοριών και ορίζονται ως δεδομένα στην οντολογία (Σχήμα 10.3). Η πολυπλοκότητα και οι συνδυασμοί αυξάνονται με τη χρήση επιπλέον σχέσεων που περιγράφουν μεγαλύτερα αλλά και αντίστροφα μονοπάτια (is produced by, has input, produces, can lead to, produced through the process). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μετατροπή της λανθάνουσας γνώσης σε επεξεργάσιμη και αναγνωρίσιμη μορφή. Συνεπώς οι ιδιότητες ορίζουν τη συνδεσιμότητα μεταξύ διεργασιών διαμορφώνοντας αλυσίδες σύνθεσης και κατ' επέκταση τις υπερδομές.



Σχήμα 10.3 Ιδιότητες που συνδέουν τις κατηγορίες

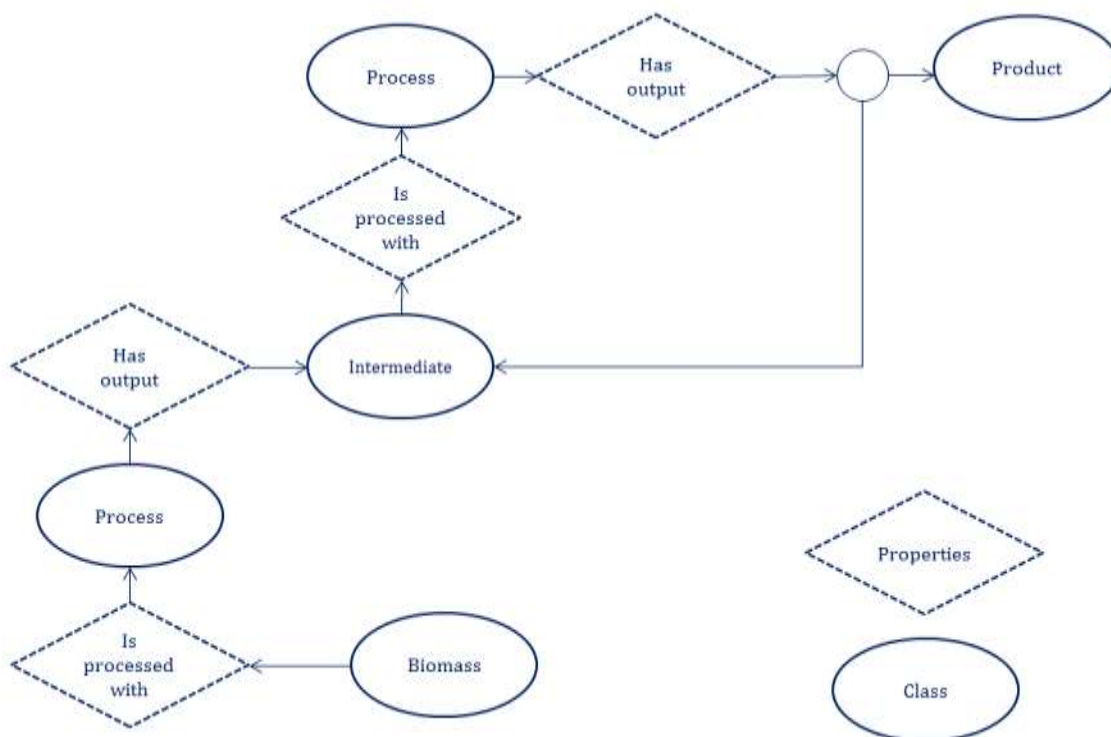
## 10.3 Υλοποίηση-Ανάπτυξη Πλατφόρμας

Η πλατφόρμα σύνθεσης βασίζεται σε διασυνδεδεμένα δεδομένα (linked data) μέσω ενός πλαισίου Java και αποτελείται από

- Οντολογίες
- Βιβλιοθήκες δεδομένων
- Εργαλεία αυτοματοποίησης

### 10.3.1 Οντολογίες

Οι οντολογίες χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση της γνώση σε όρους φυσικής γλώσσας. Οι όροι οργανώνονται σε κατηγορίες και συνδυάζονται με ιδιότητες. Οι κατηγορίες (Κατηγορία 1: πρώτες ύλες, Κατηγορία 2: τεχνολογίες, Κατηγορία 3: ενδιάμεσα χημικά, Κατηγορία 4: προϊόντα) παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.3 μαζί με τις ιδιότητες για τη σύσταση της υπερδομής. Η ανάκτηση των συνδέσεων των διεργασιών, επιτυγχάνεται με την αναζήτηση των κατάλληλων ιδιοτήτων με βάση πρότυπα SPARQL. Μέσα από τις ερωτήσεις SPARQL εξάγονται τα μέλη των κατηγοριών που ικανοποιούν τις οντολογικές σχέσεις. Μια αλληλουχία ερωτήσεων δημιουργεί αλυσίδες δομικών μονάδων που διαμορφώνουν την υπερδομή. Ο αλγόριθμος SPARQL παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.4. Κάθε βέλος αναπαριστά μια ερώτηση και αποτελεί τη σχέση-σύνδεση μεταξύ των κατηγοριών. Σε κάθε ερώτηση, ανακτώνται ένα ή περισσότερα μέλη, που στη συνέχεια γίνονται το υποκείμενο ή αντικείμενο της επόμενης ερώτησης.



Σχήμα 10.4 Αλγόριθμος ερωτήσεων SPARQL για την εξαγωγή των υπερδομών

### 10.3.2 Βιβλιοθήκες Δεδομένων

Η πλατφόρμα βασίζεται σε διασυνδεδεμένα δεδομένα για να μπορεί να ενσωματώνει δεδομένα από διαφορετικές πηγές. Όλα τα διαθέσιμα δεδομένα όπως βάσεις δεδομένων, αρχεία κειμένων, αρχεία Microsoft Excel, μοντέλα βελτιστοποίησης (GAMS, MATLAB, Fortran) τα οποία μετατρέπονται σε κατάλληλη μορφή RDF και αποθηκεύονται ώστε να εξασφαλίζουν την δυναμική ανάκτηση των δεδομένων.

Τα μοντέλα αποτελούνται από (α) το σταθερό μέρος, που παραμένει αμετάβλητο ανεξαρτήτως των συνθηκών και των δεδομένων εισόδου (πχ εξισώσεις ισοζύγια), και (β) το μεταβλητό μέρος, που διαμορφώνεται από τα δεδομένα του προβλήματος. Μόνο το μεταβλητό μέρος αλληλοεπιδρά με την οντολογία, η σύσταση της οποίας αποτελεί τα δεδομένα εισόδου των μοντέλων (σύνολα, υποσύνολα).

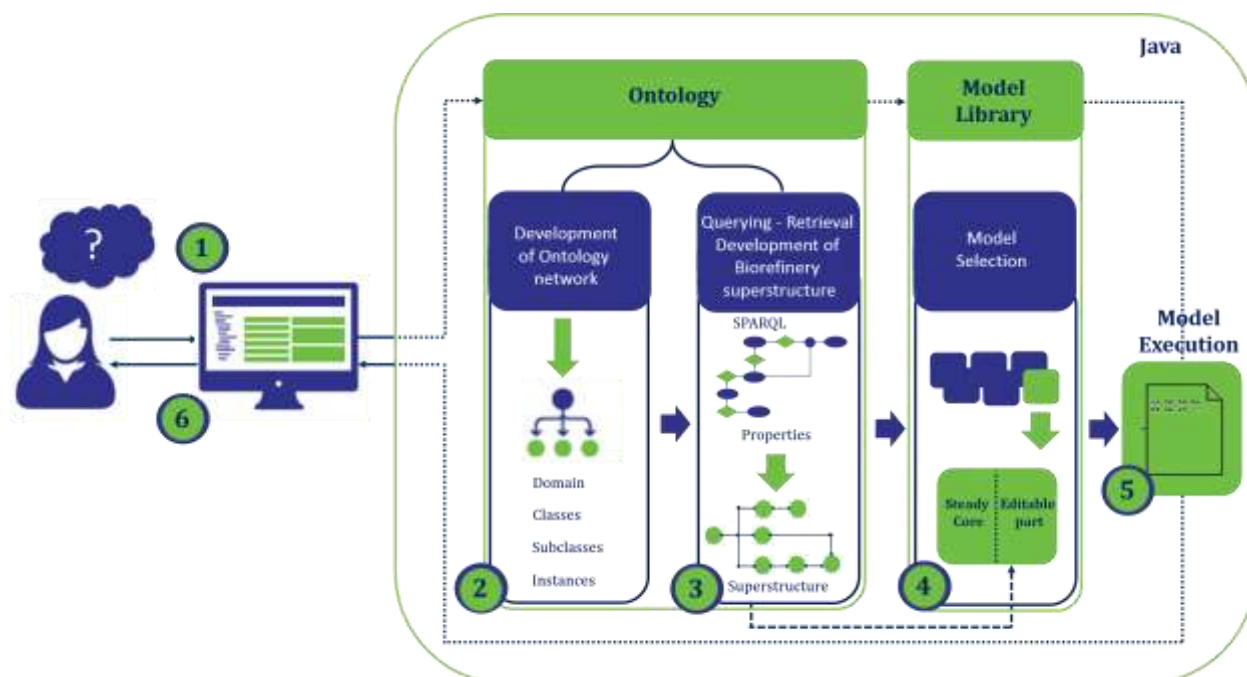
### 10.3.3 Εργαλεία αυτοματοποίησης

Για το συντονισμό των βημάτων, της επιλογής και της επίλυσης των μοντέλων είναι απαραίτητη η χρήση μιας διεπιφάνειας επικοινωνίας, ενός πλαισίου υλοποίησης. Στην διεπιφάνεια επικοινωνίας (Javascript interface) που αναπτύσσεται, ο χρήστης εισάγει

δεδομένα, σε όρους φυσικής γλώσσας, τα οποία μεταφέρουν στη πλατφόρμα την απαιτούμενη πληροφορία, που οδηγεί στην ανάκτηση των οντολογικών μοντέλων (πρότυπα SPARQL). Η ερώτηση του χρήστη, μέσω ταυτοποίησης λεκτικών όρων, κατευθύνει την οντολογία στην ενεργοποίηση των κατάλληλων μοντέλων βελτιστοποίησης. Η λύση είναι μια γραφική απεικόνιση της κατάλληλης αλυσίδας σύνθεσης που βασίζεται στη δυναμική βιβλιοθήκη γραφημάτων JavaScript.

## 10.4 Πλατφόρμα

### 10.4.1 Σχεδιασμός λειτουργιών



Σχήμα 10.5 Λειτουργία Πλατφόρμας

Στα προβλήματα βιοδυλιστηρίων αναζητείται η επιλογή της τροφοδοσίας, ή του προϊόντος, που πληροί τις εκάστοτε συνθήκες αριστοποίησης (κέρδος, φιλικό προς το περιβάλλον, ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση κλπ.) .

Το Σχήμα 10.5 (Βήμα 1-4) χρησιμοποιείται για να παρουσιάσει πως μπορεί μια ερώτηση σε φυσικούς όρους να εξάγει τη γνώση που κρύβεται πίσω από την αξιοποίηση μιας βιομάζας Για να παράδειγμα ο χρήστης θέτει την ερώτηση (Βήμα 1): «Ποια βιομάζα με συμφέρει να χρησιμοποιήσω στη Βοιωτία για τη παραγωγή ενέργειας;». Το περιεχόμενο

της ερώτησης ενεργοποιεί μια συγκεκριμένη περιοχή στο οντολογικό μοντέλο (domain), τη περιοχή των βιοδυλιστηρίων. Οι λέξεις διαμορφώνουν τις κατηγορίες της οντολογίας (Βήμα 2): (α) «ποια βιομάζα» (Κατηγορία 1: είδος βιομάζας), (β) «να χρησιμοποιήσω» (Κατηγορία 2: τεχνολογίες αξιοποίησης βιομάζας), (γ) «παραγωγή ενέργειας» (Κατηγορία 3: προϊόντα). Αφού επιλεχθούν οι κατηγορίες και τα μέλη των κατηγοριών που συνθέτουν το πρόβλημα, μέσω του αλγορίθμου SPARQL εντοπίζονται οι συνδέσεις των τεχνολογιών και δημιουργείται μια αναπαράσταση υπερδομής (Βήμα 3). Στις κατηγορίες των προϊόντων και των πρώτων υλών μπορούν να προστεθούν ιδιότητες όπως η σύσταση, η θερμοκρασία, η πίεση, η καθαρότητα, και άλλα στοιχεία που αφορούν γεωχωρικά δεδομένα, τιμές πώλησης και αγοράς, οικονομικά, εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, η κατανάλωση/παραγωγή ενέργειας.

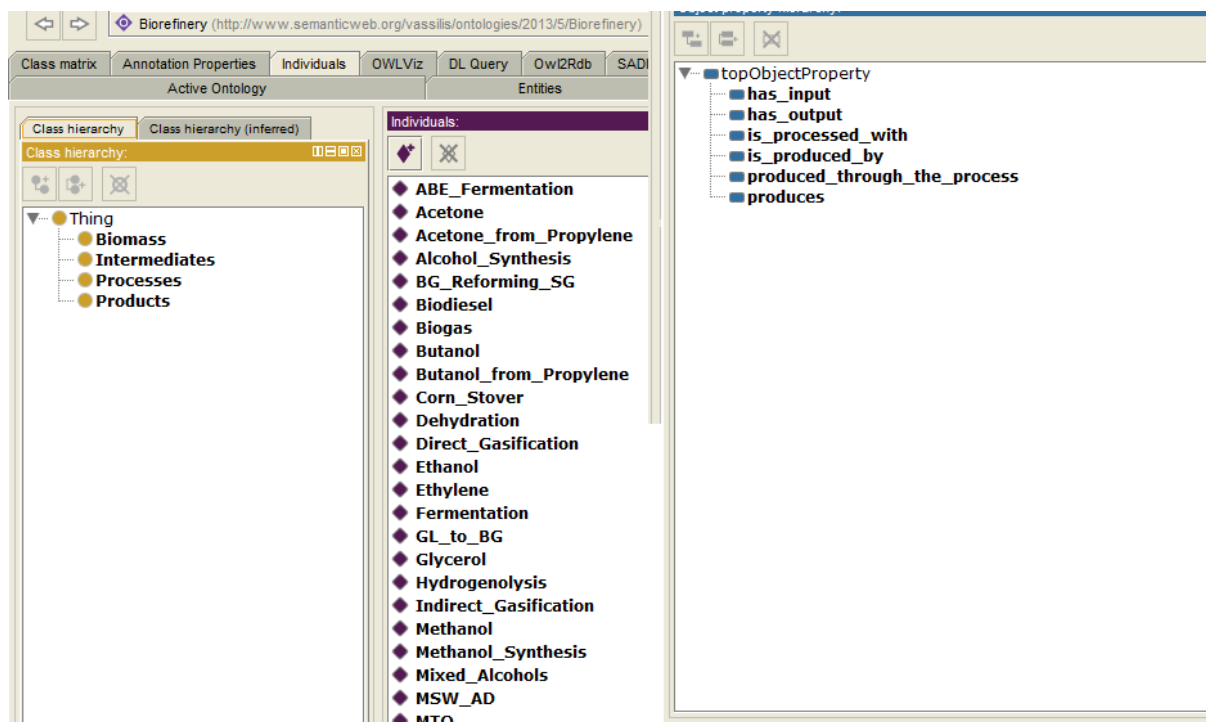
Η πλατφόρμα ενσωματώνει διαφορετικών ειδών δεδομένα όπως συστάσεις, πιέσεις, αποδόσεις, τιμές. Ο όρος «τύπος βιομάζας», προκαλεί την ενεργοποίηση καταγραφής όλων των διαθέσιμων πρώτων υλών που θεωρούνται βιομάζα καθώς και των δεδομένων που σχετίζονται με αυτές (τιμές, ποσότητες) ενώ ο όρος του «βιοδυλιστηρίου» ενεργοποιεί τις τεχνολογίες που απαιτούνται σε μια εγκατάσταση για την επεξεργασία βιομάζας μαζί με τα χαρακτηριστικά τους (αποδόσεις, πιέσεις θερμοκρασίες, προϊόντα, παραπροϊόντα). Ο λεκτικός όρος «συμφέρει» ενεργοποιεί κριτήρια βελτιστοποίησης, με αποτέλεσμα να επιλέγονται τα κατάλληλα μοντέλα (από βιβλιοθήκη μοντέλων) που ικανοποιούν το στόχο του προβλήματος. Στα μοντέλα αυτά τα μέλη των κατηγοριών αποτελούν τα δεδομένα εισόδου στο μεταβλητό κομμάτι του μοντέλου (Βήμα 4). Μέσω του πλαισίου ενεργοποιείται η εκτέλεση του μοντέλου (Βήμα 5). Τα αποτελέσματα αφορούν στη λύση της *συμφέρουσας βιομάζας* (τύπος βιομάζας). Το μοντέλο επιστρέφει ένα δίκτυο βιομάζας, τις τεχνολογίες και τα τελικά είδη βιομάζας που οδηγούν σε κερδοφόρα παραγωγή ενέργειας στη Βοιωτία (Βήμα 7). Σε άλλες περιπτώσεις ο χρήστης ενδιαφέρεται για συγκεκριμένα προϊόντα που προσδιορίζονται υψηλής ζήτησης στην περιφερειακή αγορά, πχ. «Με συμφέρει να στήσω μια εγκατάσταση βιοαερίου στην Αττική;», ή / και να εστιάζει σε τελικά προϊόντα «Τι μπορώ να παράγω από βιομάζα;» Το παράδειγμα που αναλύθηκε δεν περιείχε συγκεκριμένα αριθμητικά στοιχεία. Ωστόσο, αν ο χρήστης το επιθυμεί (πχ. ορίσει στοιχεία όπως ποσότητα παραγόμενης ενέργειας που στοχεύει) στις οι έννοιες των αποτελεσμάτων και της ανάλυσης θα περιέχουν τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά δεδομένα.

## 10.4.2 Υλοποίηση

Η πλατφόρμα ενσωματώνει 2 βιοδιυλιστήρια που παρουσιάστηκαν στα παραπάνω Κεφάλαια (BΔ1, BΔ2) που περιλαμβάνουν συνολικά 82 διαφορετικές χημείες που οδηγούν στην παραγωγή περισσότερων από 80 ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Η οντολογία περιλαμβάνει 4 κατηγορίες που περιγράφουν την υπερδομή με τα αντίστοιχα μέλη:

- Βιόμαζα: καλαμπόκι, ροκανίδια, φυτικά έλαια, αστικά στερεά απόβλητα, υπολείμματα ξύλειας από λεύκες, σκληρό ξύλο σημύδας, άχυρο σίτου, ρύζι
- Τεχνολογίες: βιοχημικές, θερμοχημικές και συμβατικές (π.χ. ζυμώσεις, αεριοποιήσεις, μετεστεροποιήσεις, αναμόρφωση, αφυδάτωση, υδρογονόλυση, πυρόλυση, υδρόλυση, πολυμερισμός)
- Ενδιάμεσα χημικά: αιθανόλη, αέριο σύνθεσης, βιοαέριο, μεθανόλη, γλυκερόλη, προπυλένιο, γλυκόζη, ιτακονικό οξύ
- Προϊόντα: βιοντίζελ, αιθυλένιο, αμμωνία, βουτανόλη, ακετόνη, προπυλένιο, γλυκόλη, πολυαμίδια, πολυεστέρας, βιοέλαιο πυρόλυσης, πολυβινυλοχλωρίδιο.

Η ταξινόμηση των μελών των κατηγοριών παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.6



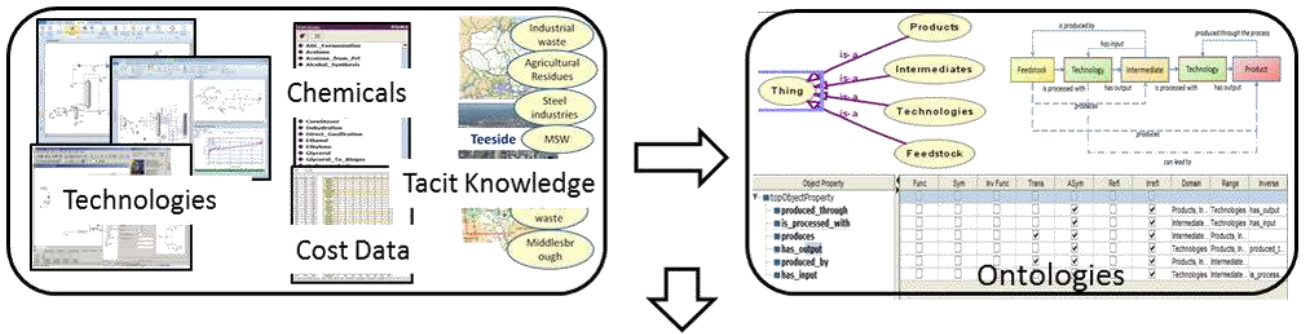
Σχήμα 10.6 Ταξινόμηση οντολογίας (κατηγορίες, μέλη, ιδιότητες)



Το Σχήμα 10.7 δείχνει τη διεπιφάνεια του χρήστη και τις ολοκληρωμένες δράσεις που αφορούν περιπτώσεις βιοδιυλιστηρίων. Στη διεπιφάνεια, είναι απαραίτητο να οριστούν κάποια χαρακτηριστικά του προβλήματός όπως:

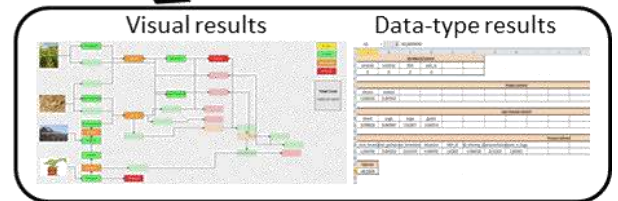
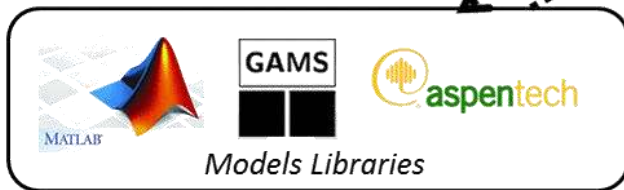
- τον/τους τύπο/τύπους της τροφοδοσίας
- τον/τους τύπο/τύπους των προϊόντων
- και τα δύο παραπάνω
- επιθυμητά παραπροϊόντα (προαιρετικό)
- επιθυμητά ενδιάμεσα προϊόντα ως τελικά (προαιρετικό)

Στη συνέχεια ο χρήστης καθορίζει το σενάριο της βελτιστοποίησης μέσω φυσικών όρων και ακολουθεί η διαδικασία λειτουργίας που αναφέρεται παραπάνω. Οι διαδικασίες μέχρι την προβολή του αποτελέσματος εκτελούνται στο υπόβαθρο της επιφάνειας. Στη περίπτωση του πλαισίου υλοποίησης για τη βελτιστοποίηση χρησιμοποιούνται μοντέλα GAMS, τα οποία τροποποιούνται σύμφωνα με τον ορισμό του προβλήματος. Τα αποτελέσματα αποθηκεύονται σε αρχεία Excel, μεταφέρονται σε γραφήματα και παρουσιάζουν στο χρήστη τις βέλτιστες αλυσίδες αξιοποίησης των επιλεγμένων τύπων βιομάζας, καθώς και το κόστος των διεργασιών (Σχήμα 10.8).

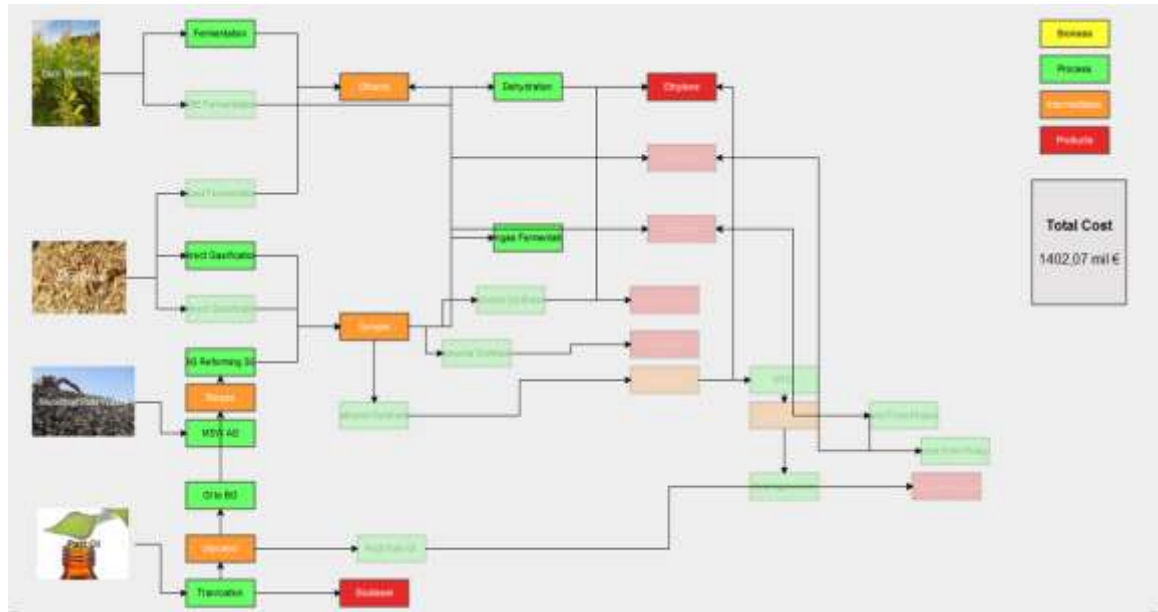


Written in  
  
**Java**

Σχήμα



10. 7 Διεπιφάνεια χρήστη για βιοδυσλιστηριακές εφαρμογές



Σχήμα 10.8 Παράδειγμα αναπαράστασης των αποτελεσμάτων της πλατφόρμας

# Κεφάλαιο 11

## Συμπεράσματα

## 11.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η διατριβή παρουσιάζει μια δομημένη μεθοδολογία σύνθεσης για την αξιολόγηση ολοκληρωμένων βιοδιυλιστηρίων πολλαπλών προϊόντων. Η μεθοδολογία χρησιμοποιεί αναπαραστάσεις μέσω γράφων (ΔΓ), για τη συστημική σύνθεση και ανάπτυξη των υπερδομών. Τα δίκτυα των γράφων διαμορφώνονται σε μαθηματικά μοντέλα και βελτιστοποιούνται μέσω μαθηματικού προγραμματισμού. Η δομή των γράφων συντελεί στη γενίκευση των προβλημάτων και η συστημική ενσωμάτωση των τεχνολογιών, οδηγεί σε μια ολιστική θεώρηση των επιλογών.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται μέσα από ένα πλαίσιο μελέτης 82 τεχνολογιών που οδηγούν στη παραγωγή 80 χημικών ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Οι διεργασίες προσεγγίστηκαν αφαιρετικά με τη χρήση ρευμάτων εισόδου και εξόδου. Η οικονομική αξιολόγηση των διεργασιών βασίζεται σε δυο διαφορετικές μεθόδους εκτίμησης μέσω κρίσιμων βημάτων και θερμοδυναμικής. Η μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων βασίζεται στις επιπτώσεις λόγω εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου, που μετατρέπονται σε ισοδύναμα CO<sub>2</sub>. Απλές εφαρμογές αριστοποίησης καταδεικνύουν την επίδραση της εγγύτητας των προμηθειών, της διαθεσιμότητας και ποιότητας των πρώτων υλών, της κάλυψης συγκεκριμένου μεριδίου αγοράς υπογραμμίζοντας τις ιδιαιτερότητες κάθε μεμονωμένου βιοδιυλιστηρίου (individuality). Σε περιπτώσεις που το χαρτοφυλάκιο προϊόντων είναι άγνωστο η μεθοδολογία ιεραρχεί τα προϊόντα που εξασφαλίζουν οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα.

Η μεθοδολογία επεκτείνεται σε προβλήματα διαχείρισης αποβλήτων όπου μελετώνται 49 ρέματα αποβλήτων και 22 τεχνολογίες επεξεργασίας. Οι τεχνολογίες συνδέονται συστημικά στα ρεύματα αποβλήτων, μέσω κατάλληλης διαμόρφωσης του γράφου, προσφέροντας εναλλακτικές επιλογές ανάμεσα σε αποκεντρωμένη και συγκεντρωτική διαχείριση. Το ποσοστό της εξοικονόμησης από τη χρήση της αποκεντρωμένης επιλογής φτάνει μέχρι και 97%. Η προσέγγιση διερευνά και σενάρια επανασχεδιασμού διαχείρισης και τα οφέλη που προκύπτουν σε όρους κόστους.

Οι βιοδιυλιστηριακές μονάδες έρχονται συχνά αντιμέτωπες με θέματα βιωσιμότητας ιδιαίτερα εφαρμογές κλίμακας εφαρμογές. Με βάση τις ομοιότητες των βιοδιυλιστηρίων και των συμβατικών μονάδων διακρίνονται συνέργειες και εντοπίζοντας ευκαιρίες

ένταξης των νέων τεχνολογιών μέσα στα πλαίσια ενός συγκεκριμένου δικτύου. Η μελέτη χρησιμοποιεί διπλούς γράφους και συγκριτικά υπολογιστικά πρότυπα για να επισημάνει περιπτώσεις μεγιστοποίησης περιβαλλοντικών και οικονομικών ωφελειών.

Η γενικευμένη μορφή που λαμβάνει το πρόβλημα μέσω της μεθοδολογίας σύνθεσης και της αναπαράστασης των γράφων ευνοεί την σημασιολογική προσέγγιση του προβλήματος των βιοδιυλιστηρίων. Με στόχο την προώθηση της τεχνολογίας σύνθεσης σε διεπιστημονικές εφαρμογές μέσω οντολογικών μοντέλων και με τη χρήση φυσικής γλώσσας επιτυγχάνεται η διαμόρφωση εργαλείων αυτόματης ανάπτυξης γράφων και προτύπων βελτιστοποίησης μέσα σε ένα κοινό πλαίσιο εφαρμογής.

## 11.2 Προοπτικές

Η μελέτη βασίστηκε σε βιοδιυλιστήρια 2<sup>ης</sup> γενιάς αναδεικνύοντας τη σημασία της μεθοδολογίας σύνθεσης και τα πλεονεκτήματα ενός βιοδιυλιστηρίου πολλαπλών προϊόντων. Η γενικευμένη δομή της μεθοδολογίας προσφέρεται για επεκτάσεις σε νέες χημείες, τεχνολογίες επεξεργασίας, διαφορετικά είδη βιοδιυλιστηρίων όπου η αξιολόγηση της βιωσιμότητας είναι απαραίτητη, όπως και ο εντοπισμός ευκαιριών ολοκλήρωσης του ενός με το άλλο. Βιοδιυλιστήρια 3<sup>ης</sup> γενιάς, αλυσίδες αξιοποίησης αποβλήτων αποτελούν πεδία εφαρμογής και εξέλιξης της προτεινόμενης μεθοδολογίας. Η γενική προσέγγιση, σε πανομοιότυπη μορφή, εφαρμόζεται επί του παρόντος, για την ανάπτυξη ενός άλλου βιοδιυλιστηρίου με βάση αλοφυτικές άλγες, όπου η αλυσίδα αξίας περιλαμβάνει ένα μείγμα από ειδικά και ενεργειακά προϊόντα χρησιμοποιώντας σαν βάση μια υφιστάμενη μεγάλη βιομηχανική μονάδα (Psycha et al. 2016).

Λόγω της διεπιστημονικής της φύσης, χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα σημαντική η χρήση της οντολογικής μηχανικής σε προβλήματα σύνθεσης και αριστοποίησης. Η χρήση φυσικής γλώσσας για την αυτοματοποίηση της αριστοποίησης μαθηματικών προβλημάτων αποτελεί μια περιοχή με τεράστιο δυναμικό επέκτασης, καθώς δίνεται η δυνατότητα σε μη ειδικευμένους χρήστες, να βελτιστοποιούν βιοδιυλιστηριακά προβλήματα και να γίνονται κοινωνοί της λανθάνουσας γνώσης του τομέα. Πρόσφατες εξελίξεις παρουσιάζουν εφαρμογή και ανάπτυξη των οντολογικών μοντέλων σε προβλήματα αξιολόγησης επεξεργασίας αποβλήτων (Barla et al. 2016). Περαιτέρω εξέλιξη της

πλατφόρμας επιχειρείται από τους Sioungkrou et al.2016 που στοχεύει στην ανάπτυξη ενός ευφυούς πλαισίου εφαρμογής, ικανό να φιλοξενεί και θα οργανώνει δεδομένα της κοινότητας μέσω μια φιλικής διεπιφάνειας χρήστη.

## 11.3 Επίλογος

Κλείνοντας τη διδακτορική διατριβή είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η κύρια επιστημονική πρόκληση του τομέα είναι η επικοινωνία και συνεργασία διεπιστημονικών ερευνητικών ομάδων, εμπειρογνώμων της βιομηχανίας, οικονομολόγων, μηχανικών, περιβαλλοντολόγων προς την ανάπτυξη μιας βιώσιμης νέας βιομηχανίας που έρχεται να ανταποκριθεί στην φιλοδοξία για αειφόρο ανάπτυξη. Κάθε ερευνητική συμβολή, όπως και αυτής της διατριβής, αποτελεί ένα ακόμα σκαλοπάτι προς την επίτευξη του στόχου.

# Βιβλιογραφία



## Βιβλιογραφία

- Alriols, Garcia, Lian-ponte and Labidi, 2010, Combined organosolv and ultrafiltration lignicelulosic biorefinery process, *Chemical Engineering Journal* 157, 113-120
- Austin, 2009, Feedstock flexibility key in biochemical industry, *Biomass Magazine*
- D. Bao, K.S. Ng, D. H.S. Tay, A. Jiménez-Gutiérrez, M. M. El-Halwagi, 2011, *Comp. & Chem Eng*, 35, 8, 1374-1383
- Barla, Lykokanellos, Kokossis , 2016, 26st European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 38, 2079-2084
- Biomass Magazine, <http://biomassmagazine.com/articles/2778/bio-roundtable-feedstock-flexibility-key-in-biochemical-industry>
- Blasi, C. D. , 2008, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 47–90.
- Bouaid A, Martínez M, Aracil J, 2010, *Bioresource Technology*, 101:4006–4012.
- Bridgwater, T., A.V., Meier, D., Radlein, D., 1999, *Organic Geochemistry* 30, 1479-1493.
- Cardona, C. A., & Sanchez, O. J. , 2006, *Energy*, 31, 2447–2459.
- Laurent Cavin , Perry Dimmer , Ulrich Fischer , and Konrad Hungerbühler, 2001, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (10), pp 2252–2
- F. Cecelja, T. Raafat, N. Trokanas, S. Innes, M. Smith, A. Yang, Y. Zorogios, A. Korkofygas and A. Kokossis, 2015, *Journal of Cleaner Production*, 98, 336-3522012
- N. G. Chemmangattuvalappil and D. K.S. Ng, 2013, *Computer Aided Chemical Engineering*, 32, 2013, 91-96
- Chakraborty A., Linninger A.A, Plant-Wide, 2002, *Ind. Eng. Chem. Res.* (41), 4591-4604.
- N. G. Chemmangattuvalappil and D. K.S. Ng, 2013, *Computer Aided Chemical Engineering*, 32, 91-96
- Cherubini, F., Bird, N.D., Cowie, A., Jungmeier, G., Schlamadinger, B., Woess-Gallasch, S., 2009, *Resources Conservation and Recycling* 53, 434–447.
- Clark JH., 2007, *J Chem Technol Biotechnol*; 82(7): 603–9.

Douglas, Denny, Ng, Raymond, 2013, *Environmental Process and Sustainable Energy*, 32, 2, 384–389

Economic and Social Commission for Western Asia (ESCWA): Waste-Water Treatment  
T. Falano, H. K. Jeswani, A. Azapagic, 2014, *Biotechnology Journal* Vol 9 (6), 753-765  
Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., & Murali, N., 2006, *Energy & Fuels*, 20, 1727–1737

FitzPatrick M, Champaqne P, Cunningham MF, 2010, 2010;101:8915–8922.

R. C. Baliban, J. A. Elia, and C. A. Floudas, *I&ECR*, 52, 9, 2013, 3381-3406.

Araceli Garcí'a, Mari'a Gonzá'lez Alriols, Rodrigo Llano-Ponte, Jalel Labidi, 2011, *Biomass and Bioenergy* 35(1):516-525

Gassner, M, Marechal, F., 2008, *Computers & Chemical Engineering*, 33 (2009) 769-781

Martin and I.E. Grossmann, 2012, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 7998-8014

Guinée, Jeroen, 2001, *Operational Guide to the ISO Standards Handbook on Life Cycle Assessment*

Gutierrez, L. F., Sanchez, O. J., Cardona, C. A., 2009, *Bioresource Technology* 100, 1227-1237.

Haas, M. J., Mcaloon, A. J., Yee, W.C., & Foglia, T. A., 2006, *Bioresource Technology*, 97, 671–678.

M. Hechinger, A. Voll, W. Marquardt, *Comp & Chem Eng*, 34, 12, 2010, 1909-1918

Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F., & Johnson, D., 2007, *Top value-added chemicals from biomass, volume II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin*. PNNL.

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A., 2006, *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098.

B. Kamm, M. Kamm, 2006, *Adv Biochem Eng Biotechnol*. 2007;105:175-204

Hanna-Liisa Kangas, Jussi Lintunen, Johanna Pohjola, Lauri Hetemäki, Jussi Uusivuori  
Finnish, 2011, *Energy Economics*, 33, 6 1165–1176

P. Karka, S. Papadokostas, K. Hungerbühler, and A. Kokossis, 2014, *Computer Aided Chemical Engineering*, vol.37, p.2573-2578, 2015

A. Kelloway, P. Daoutidis, 2013, *Optimization of Biomass Conversion to Fuels and Chemicals*, *I&ECR*, 2013

J.Kima, M.J. Realff, J.H. Leeb, 2011, Computers and Chemical Engineering, Vol 35, 1738- 1751

Klatt KU, Marquardt W., 2008, Comput. Chem. Eng. 2008; 33(3): 536-50.

Kokossis, A., Yang, A .2010. Comput. Chem. Eng. 34, 1397–1405.

Kokossis, Tsakalova, Pyrgakis, 2015, Computers and Chemical Engineering, 81, 40-56

Labrador-Darder, C., Cecelja, F., Kokossis, A. C., & Linke, P. ,2009, Computer Aided Chemical Engineering, 26, 865-870.

J.P. Lange, (2001), Cattech, Volume 5, no. 2

Laser, M., H. Jin, K. Jayawardhana, B. Dale, L.R. Lynd, 2009, Bioproducts, & Biorefining, 3:231-246.

Lavoie and Beauchet , 2012, Industrial Crops and Products 37(1):275-283 ·

Lynd, L.R., E. Larson, N. Greene, M. Laser, J. Sheehan, B.E. Dale, S. McLaughlin, M. Wang, 2009, Biofuels, Bioproducts, & Biorefining, 3:113-123.

Behrang Mansoornejad, Virginie Chambost, Paul Stuart,2011, Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes: VOL.1, NO.2

M. Martin and I.E. Grossmann, 2012, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 7998-8014

M. Martín, I. E. Grossmann, I&E CR, 52, 9, 2013, 3044-3064

E. Martinez-Hernandez, G. Campbell, J. Sadhukhan, Chemical Engineering Research and Design, 91, 8, 2013, 1418-1426

John A.Mathews , HaoTan , MichaelJ.B.Moore , GeoffBell, , 2011, Energy Policy, 39, 9, 4932–4938

Moshkelani, Mariya Marinova, Michel Perrier, Jean Paris, 2013, Applied Thermal Engineering 50(2):1427–1436

V. Magioglou, M. Tsakalova, A. Kokossis, 2014, 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 877-882.

Mountraki, M. Tsakalova, A. Panteli, A. I. Papoutsis, and A. C. Kokossis, 2016, Ind. Eng. Chem. Res., 55 (12), pp 3478–3492

Muñoz E., Capón-García E., Hungerbühler K., Espuña A., and Puigjaner L. ,2013, AIDIC Conference Series, 11, 261-270.

Muñoz E., Capón-García E., Hungerbühler K., Espuña A., and Puigjaner L. ,2013, Chemical Engineering Transactions, 32, 277-282.

K. S. Ng, Chemical Engineering Journal, 162, 1, 2010, 67-74.

O’Keeffe , R.P.O. Schulte a, J.P.M. Sanders b, P.C. Struik, 2012, Biomass and bioenergy 41 (2012) 1 e1 3

Patel M, Crank M, Dornburg V, Hermann B, Roes L, Husing B, Overbeek L, Terragni F, Recchia E. ,2012, Available from <http://www.chem.uu.nl/brew/>; 2006 Sep.

V. Pham, M. El-Halwagi, AIChE Journal, 58, 4, 2012, 1212-1221

Piccolo C, Bezzo F., 2008, Biomass Bioenergy 2008; 33(33): 478-91.

Psycha, Kokossis, 2016, 26st European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 38, 325-330

Sánchez OJ, Gutiérrez LF, Cardona CA, Fraga ES., 2006, Computer aided methods for optimal design and operations, World Scientific; 2006, p. 207-16.

Sioumkrou and Kokossis, 2016, 26st European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 38, 2013 - 2018

Subhadra, 2010, Energy Policy, vol. 38, no10, pp. 5892-5901

Tsakalova, M., Lin TaChen, Yang AiDong, Kokossis, A. C.,2015, Industrial Crops and Products, Volume 75, Part B, 30 November 2015, Pages 103–113

H. S. Tay, H. Kheireddine, Denny K. S. Ng, Mahmoud M. El-Halwagi, and Raymond R. Tan, 2011, I & E CR, 50, 18, 10681-10695.

D. H.S. Tay and D. K.S. Ng, 2012, Journal of Cleaner Production, Vol 34, 38-48

Taylor JH. The 'process step scoring' method for making quick capital estimates. Engineering and Process Economics 1977; 2(4): 259-67.

Mirela Tsagkari, Jean-Luc Couturier, Antonis Kokossis, and Jean-Luc Dubois, 2016, 2016, 9, 2284 – 2297

Werpy T, Petersen G, Aden A, Bozell J, Holladay J, White J, Manheim A, 2004, Top value added chemicals from biomass, Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. NREL and PNNL

D. Yue, F. You, S. W. Snyder, 2014, Computers and Chemical Engineering Vol 66, 36-5  
Woodard, F., 2001, Industrial Waste Treatment Handbook, Butterworth–Heinemann  
Wurzenberger, J. C., Wallner, S., Raupenstrauch, H., Khinast, J. G., 2002, AIChE Journal, 48 (10), 2398-2411.

D. Yue, F. You, S. W. Snyder, 2014, Computers and Chemical Engineering Vol 66, 36-5

E. Zondervan, M. Nawaz, André B. de Haan, J M. Woodley, R Gani, 2011, Comp. & Chem Eng, 35, 9, 1752-1766

# Παράρτημα

Παράρτημα Α

## Περίληψη

Το Παράρτημα Α περιλαμβάνει τις παραμέτρους που απαιτούνται για την εφαρμογή κοστολόγησης κατά Τέιλορ. Η αναφορά αυτή προσδιορίζει τα βήματα της κάθε διεργασίας και παρουσιάζει τους υπολογισμούς κάθε βήματος με τη βοήθεια παραμέτρων.

## Εφαρμογή Μεθόδου Τέιλορ

Η μεθοδολογία θα παρουσιαστεί μέσω Πινάκων που περιέχουν τα βήματα στα οποία χωρίζεται η διεργασία και οι βαθμοί (scores) που λαμβάνει το κάθε βήμα. Οι Πίνακες περιλαμβάνουν και τις παραδοχές που γίνονται κατά τη βαθμολόγηση. Παρακάτω επισημαίνονται μερικά χαρακτηριστικά των μέτρων βαθμονόμησης και ο τρόπος που υπολογίστηκαν:

- Σαν θερμοκρασία και πίεση του βήματος της διεργασίας, χρησιμοποιείται η θερμοκρασία και η πίεση των ρευμάτων εισόδου και εξόδου του κάθε βήματος.
- Ο χρόνος αντίδρασης υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αντιδραστήρα, την ογκομετρική ροή του ρεύματος εισόδου ή την πυκνότητα.
- Ο χρόνος αποθήκευσης υπολογίζεται μόνο για τα τελικά προϊόντα (για παράδειγμα για το αιθυλένιο όχι για αιθανόλη) και για ορισμένες χημικές ουσίες που προτείνει η βιβλιογραφία Ο χρόνος αποθήκευσης θεωρείται 7 ημέρες
- Όσον αφορά τον υπολογισμό της σχετικής απόδοσης σε διεργασίες όπου έχουμε την παραγωγή μικτών προϊόντων (π.χ. μικτές αλκοόλες ή διεργασία ΜΤΟ) ως κύριο προϊόν θεωρούμε την αιθανόλη και το αιθυλένιο
- Εφαρμογή μεθόδου σε εναλλάκτες θερμότητας δεν θεωρείτε στάδιο της διεργασίας

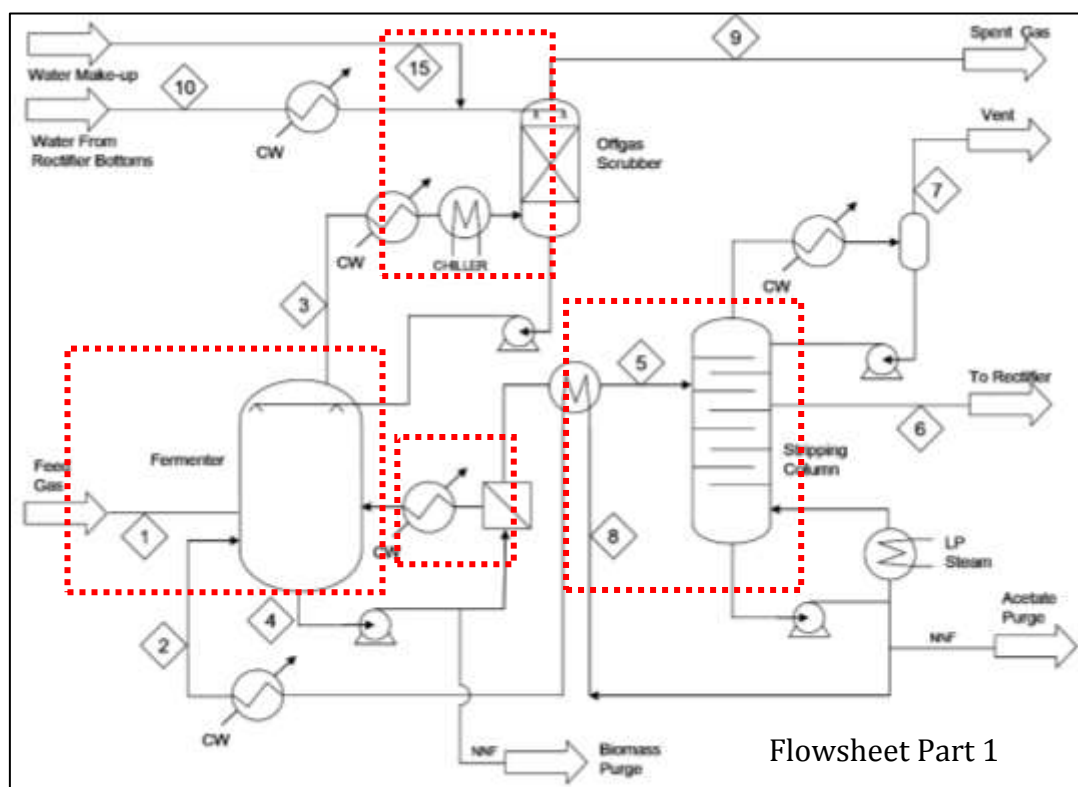


# Παράδειγμα Εφαρμογής

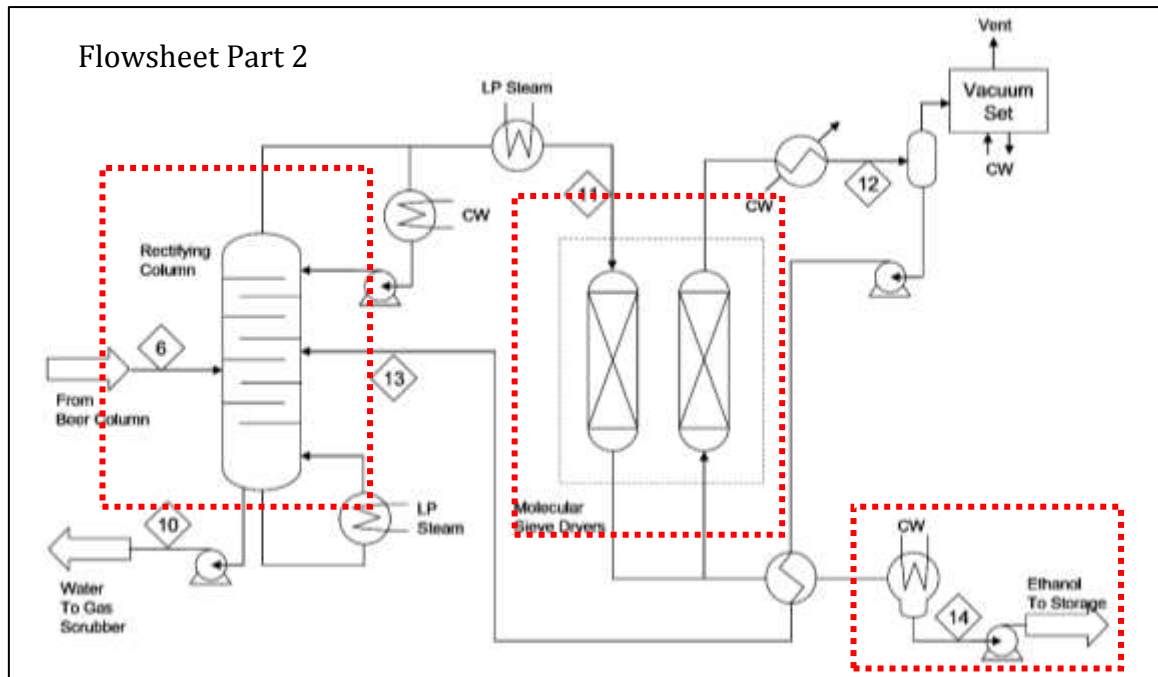
## Ζύμωση Αερίου Σύνθεσης προς παραγωγή αιθανόλης

- Προσδιορισμός Βημάτων Διεργασίας

Τα Σχήματα A1 και A2 παρουσιάζουν το ροδιάγραμμα της διεργασίας ζύμωσης. Σύμφωνα με το ροδιάγραμμά τα κόκκινα κουτιά προσδιορίζουν τα βήματα στα οποία χωρίζεται η διεργασία.



Σχήμα A1. Ροδιάγραμμα παραγωγής αιθανόλης (Part 1)



Σχήμα A2. Ροοδιάγραμμα παραγωγής αιθανόλης (Part 2)

Τα βήματα στα οποία χωρίζεται η διεργασία παρουσιάζονται στο Πίνακα A1.

Πίνακας A1. Βήματα διεργασίας

<b>Process Steps</b>	
Membrane Separator	Rectifying Column
Scrubber offgas	Molecular Sieve
Reaction in Fermentor	Ethanol Storage
Stripping Column	

- Βαθμονόμηση Βημάτων

Τα χαρακτηριστικά που βαθμολογούνται σε κάθε διεργασία παρουσιάζονται στους Πίνακες A2-A5 που ακολουθούν. Στην αριστερή στήλη φαίνονται τα χαρακτηριστικά τα οποία λαμβάνονται υπόψιν. Στο τέλος του κάθε πίνακα υπάρχουν σχόλια που αφορούν τους εκάστοτε υπολογισμούς.

Πίνακας Α2. Χαρακτηριστικά των βημάτων

<b>Membrane Separator</b>		<b>Reaction of Fermentation</b>	
<b>Relative Throughput</b>	151.37	<b>Relative Throughput</b>	33.75
<b>Reaction Time</b>	No reaction	<b>Reaction Time</b>	12.74 hr
<b>Temperature Minimum</b>	37 C	<b>Temperature Minimum</b>	37 C
<b>Temperature Maximum</b>	150 C	<b>Temperature Maximum</b>	150 C
<b>Pressure Minimum</b>	3 bara	<b>Pressure Minimum</b>	3 bara
<b>Pressure Maximum</b>	5 bara	<b>Pressure Maximum</b>	5 bara
<b>Multistreaming</b>	1	<b>Multistreaming</b>	1
<b>Materials of Construction</b>	SS	<b>Materials of Construction</b>	SS
<p><i>Σημειώσεις:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Η σχετική απόδοση υπολογίζεται ως εξής: Relative throughput = [633436.6 kg/hr (Stream 4) / 4184.5 kg/hr (Ethanol final product Stream 14)]</li> </ul>		<p><i>Σημειώσεις:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Η σχετική απόδοση υπολογίζεται ως εξής: Relative throughput = [141275.7 kg/hr (stream 1 + 2) / 4184.5 kg/hr (Ethanol final product Stream 14)]</li> <li>○ Για να υπολογίσουμε το χρόνο αντίδρασης (χρόνος παραμονής του υγρού): ο όγκος του ζημωτήρα δίνεται 1800m<sup>3</sup> και σαν τιμή πυκνότητας χρησιμοποιείται εκείνη του νερού.</li> </ul>	

Πίνακας Α3. Χαρακτηριστικά των βημάτων

<b>Scrubber offgas</b>		<b>Striping Column</b>	
<b>Relative Throughput</b>	5.5	<b>Relative Throughput</b>	33.77
<b>Reaction Time</b>	No reaction	<b>Reaction Time</b>	No reaction
<b>Temperature Minimum</b>	24 C	<b>Temperature Minimum</b>	37 C
<b>Temperature Maximum</b>	150 C	<b>Temperature Maximum</b>	150 C
<b>Pressure Minimum</b>	2 bara	<b>Pressure Minimum</b>	3 bara
<b>Pressure Maximum</b>	5 bara	<b>Pressure Maximum</b>	5 bara
<b>Multistreaming</b>	1	<b>Multistreaming</b>	1
<b>Materials of Construction</b>	SS	<b>Materials of Construction</b>	SS
<p><i>Σημειώσεις:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Η σχετική απόδοση υπολογίζεται ως εξής: Relative throughput = [23302.1 kg/hr (stream 10+15+3) / 4140.8 kg/hr (Ethanol final product Stream 14)]</li> </ul>		<p><i>Σημειώσεις:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Η σχετική απόδοση υπολογίζεται ως εξής: Relative throughput = [141317.2 (stream 5 kg/hr) ]/[4140.8 (Ethanol final product Stream 14)]</li> </ul>	

Πίνακας A4. Χαρακτηριστικά των βημάτων

Rectifying Column		Molecular Sieves	
<b>Relative Throughput</b>	3.59	<b>Relative Throughput</b>	1,44
<b>Reaction Time</b>	No reaction	<b>Reaction Time</b>	No reaction
<b>Temperature Minimum</b>	100 C	<b>Temperature Minimum</b>	117 C
<b>Temperature Maximum</b>	150 C	<b>Temperature Maximum</b>	150 C
<b>Pressure Minimum</b>	1.9 bara	<b>Pressure Minimum</b>	1 bara
<b>Pressure Maximum</b>	5 bara	<b>Pressure Maximum</b>	5 bara
<b>Multistreaming</b>	1	<b>Multistreaming</b>	1
<b>Materials of Construction</b>	SS	<b>Materials of Construction</b>	SS
<p><i>Σημειώσεις:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Η σχετική απόδοση υπολογίζεται ως εξής: Relative throughput = [15055.8 kg/hr (Stream 6)/ 4140.8 kg/hr (Ethanol final product Stream 14)]</li> </ul>		<p><i>Σημειώσεις:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Η σχετική απόδοση υπολογίζεται ως εξής: Relative throughput = [1873.7 kg/hr (Stream 11)/ 4140.8 kg/hr (Ethanol final product Stream 14)]</li> </ul>	

Πίνακας A5. Χαρακτηριστικά των βημάτων

Molecular Sieves	
<b>Relative Throughput</b>	1
<b>Storage Time</b>	2 weeks
<b>Temperature Minimum</b>	25 C
<b>Temperature Maximum</b>	25 C
<b>Pressure Minimum</b>	5 bara
<b>Pressure Maximum</b>	5 bara
<b>Multistreaming</b>	1
<b>Materials of Construction</b>	SS
<p><i>Σημειώσεις:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Η σχετική απόδοση υπολογίζεται ως εξής: Relative throughput = [4140.8 kg/hr (Stream 14)/ 4140.8 kg/hr (Ethanol final product Stream 14)]</li> </ul>	

- Βιβλιογραφία Παραρτήματος

- 1 Taylor JH. The 'process step scoring' method for making quick capital estimates. Engineering and Process Economics 1977; 2(4): 259-67

Παράρτημα Β

## Περίληψη

Το Παράρτημα Β περιλαμβάνει τους υπολογισμούς του κόστους επένδυσης για μια διεργασία του βιοδιωλιστηρίου ΒΔ2. Συγκεκριμένα μελετάται η διεργασία πυρόλυσης 3093.5 kg/hr λιγνίνης. Η προσέγγιση κοστολόγησης ακολουθεί την θερμοδυναμική μέθοδο εκτίμησης του Λανγκ.

## Εφαρμογή θερμοδυναμικής μεθόδου (Λανγκ)

- Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Το κόστος επένδυσης για τη παραγωγή 12740 t/y βιοελαίου υπολογίζεται 13.87 Μ€ (2009).

- Μεθοδολογία

Το κόστος επένδυσης (σε Μ\$ και βάση το έτος 1993) υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση (1)

$$\text{Investment [mill\$ 1993]} = 3.0 * (\text{energy losses [MW]})^{0.84} \quad (1)$$

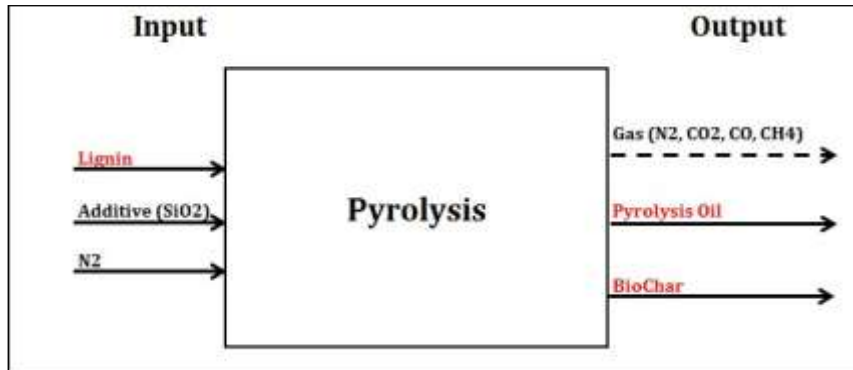
$$\text{όπου, Energy losses} = \text{LHV}_{(\text{feed} + \text{fuel})} - \text{LHV}_{(\text{product})} \quad (2)$$

$\text{LHV}_{(\text{feed} + \text{fuel})}$ ,  $\text{LHV}_{(\text{product})}$  είναι η χαμηλή θερμογόνος δύναμη (ΧΘΔ) της τροφοδοσίας και των καύσιμων που χρησιμοποιεί η διεργασία πολλαπλασιασμένο επί τη ροή του ρεύματος εισόδου.

Ο ετήσιος συντελεστής μετατροπής κόστους από το 1993 στο 2009 παίρνει τη τιμή  $af = 1,34689$  και το συνάλλαγμα που χρησιμοποιήθηκε είναι: Δολάρια σε Ευρώς  $1 \$ = 0.706$  €.

- Αναλυτικοί υπολογισμοί

Το Σχήμα Β1 παρουσιάζει η αφαιρετική μονάδα διεργασίας πυρόλυσης. Τα ρεύματα μάζας συνοψίζονται στον Πίνακα Β1.



Σχήμα Β1. Αφαιρετική μονάδα της διεργασίας Πυρόλυσης

Πίνακας Β1. Εισερχόμενα και εξερχόμενα ρεύματα της διεργασίας

<b>Mass Balance</b>			
<b>Input Stream</b>			
<b>Stream</b>	<b>Composition</b>	<b>Flowrate(kg/hr)</b>	<b>LHV (MW)</b>
Lignin		3093.43	17.36
Additive	SiO <sub>2</sub>	6186.86	
N <sub>2</sub>		8661.61	
<b>Total in (kg/hr)</b>		17941.89	
<b>Output Stream</b>			
<b>Stream</b>	<b>Composition</b>	<b>Flowrate(kg/hr)</b>	<b>LHV (MW)</b>
Gas	N <sub>2</sub>	8661,60	
	CO <sub>2</sub>	433,08	
	CO	247,47	
	CH <sub>4</sub>	61,87	0.86
	H <sub>2</sub> O	618,69	
Pyrolysis Oil	Light Ends	123,74	0,69
	Monomeric Phenols	247,47	1,08
	Oligomeric Phenols	618,69	2,64
Bio - Char	Bio-Char	742,42	5.53
	Ash + Additive	6186,86	
<b>Total out (kg/hr)</b>		17941,89	

Ο υπολογισμός της ΧΘΔ κάθε ρεύματος βασίζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα και υπολογισμούς. Συγκεκριμένα:

- ΧΘΔ Λιγνίνης

Η ΧΘΔ της λιγνίνης βιβλιογραφικά παίρνει τη τιμή 20206 KJ/Kg ([7], [8]). Βάση υπολογισμού αποτελούν τα 24.5 kt/y. Θεωρώντας ότι η μονάδα λειτουργεί 7920 hr/y η ποσότητα της λιγνίνης που παράγεται είναι 3093.5 kg/h. Συνεπώς η ΧΘΔ σε MW υπολογίζεται LHV [MW] Lignin=17.36

- ΧΘΔ Αερίου

Ένα από τα τρία προϊόντα της πυρόλυσης είναι ένα ρεύμα μικτό ρεύμα αερίου. Σαν ΧΘΔ θεωρούμε τη τιμή του CH<sub>4</sub> που δίνεται 50 kJ/kg. [2]

- ΧΘΔ Βιοελαίου

Το βιοέλαιο αποτελεί το υγρό προϊόν της πυρόλυσης. Μια πιθανή σύσταση της παρουσιάζεται στον Πίνακα Β1 (προσωπική επικοινωνία με το ECN). Για τον υπολογισμό της ΧΘΔ κάθε συστατικού χρησιμοποιείται η Εξίσωση (3) [5].

$$HHV = 341C + 1322 H + 120 O + 120 N + 68,6 S + 15,3 ash \quad (3)$$

Μια συνήθης έκφραση συσχέτισης της υψηλής θερμογόνου δύναμης με τη χαμηλή δίνεται από την εξίσωση (4) που βασίζεται σε προσομοιώσεις Aspen[3]:

$$HHV = LHV + Q_{vH_2O} \quad (4)$$

όπου  $Q_{vH_2O}$  είναι θερμότητα εξάτμισης του νερού και δίνεται από την Εξίσωση (5)

$$Q_{vH_2O} = m_{H_2O} * H_v \quad (5)$$

όπου  $H_v$  η θερμότητα εξάτμισης  $H_v = 2260 \text{ J/g}$ .

Σύμφωνα με τη σύσταση που προτείνεται βιβλιογραφικά [6] η ΧΘΔ διατίθεται στον Πίνακα Β2.

Πίνακας Β2. Σύσταση του εξερχομένου ρεύματος βιοελαίου

		LHV (Mj/kg)
Light Ends	Methanol	20,15
Monomeric Phenols	Guaiacols	12,72
	Syringols	18,45
	4-ethylophenol	15,82
Oligomeric Phenols	Oligomeric Phenols	15,36



- ΧΘΔ του Βιοάνθρακα

Ο βιο-άνθρακας (Bio Char) είναι το στερεό προϊόν της πυρόλυσης. Ο υπολογισμός της ΧΘΔ έγινε με βάση τη βιβλιογραφία. [4]

- Υπολογισμοί

Ο Πίνακας Β3 συνοψίζει τους υπολογισμούς ΧΘΔ των εισερχόμενων και εξερχόμενων ρευμάτων της διεργασίας και το κόστους.

Πίνακας Β3. Σύνοψη αποτελεσμάτων

<b>Economic Evaluation</b>		
<b>LHV in (MW)</b>	<b>LHV out (MW)</b>	<b>Energy Loss (MW)</b>
17,36	10,80	6,57
<b>Investment ( \$M 1993)</b>		<b>Investment ( \$M 2009)</b>
14.58		19.64
Annual factor	1.35	

$$\text{LHV}_{\text{feed+fuel}} = \text{LHV}_{\text{lignin}} = 17.36 \text{ MW} \quad (6)$$

$$\text{LHV}_{\text{products}} = \text{LHV}_{\text{Pyrolysis\_Oil}} + \text{LHV}_{\text{Gas}} + \text{LHV}_{\text{BioChar}} = 10.80 \text{ MW} \quad (7)$$

Από τις εξισώσεις (6) και (7) το κόστος επένδυσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Fixed cost Investment [mill€ 2009]} = 0.706 \cdot af^3 \cdot 3.0 \cdot (\text{energy losses [MW]})^{0.84} =$$

$$0.706 \cdot af^3 \cdot 3.0 \cdot (\text{LHV}_{(\text{feed} + \text{fuel})} - \text{LHV}_{(\text{product})} [\text{MW}])^{0.84} = 19.64 \text{ mill\$ (2009) or } 13.87 \text{ mill€ (2009)}$$

- Κατανάλωση ενέργειας

Οι ενεργειακές ανάγκες της πυρόλυσης λιγνίνης είναι 1.29 MW (1.5 MJ/kg dry lignin).

- Βιβλιογραφία Παραρτήματος

- 1 PVC markets of Europe and South-East Asia: analysis of profitability and production cost, Deloitte, 2010
- 2 [http://en.wikipedia.org/wiki/Heat\\_of\\_combustion](http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion)
- 3 Aspen Process Simulation

- 4 [http://ec.europa.eu/energy/renewables/bioenergy/doc/pyrolysis/025bm\\_422\\_1991.pdf](http://ec.europa.eu/energy/renewables/bioenergy/doc/pyrolysis/025bm_422_1991.pdf)
- 5 L.P.L.M. Rabou, J. van Doorn, A. van der Drift, Phyllis fase 4: Onderhoud, uitbreiding en statistische onderbouwing, April 2000
- 6 De Wild PJ, Huijgen, WJJ, Heeres HJ. Bubbling fluidised bed pyrolysis of wheat-straw derived organosolv lignin for phenolic chemicals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.(2011)
- 7 K. Raveendran and Anuradda Ganesh. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. *Fuel* Volume 75, Issue 15, November 1996, Pages 1715-1720
- 8 Wolfgang Hesse "Phenolic Resins" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002, Wiley-VCH, Weinheim
- 9 J.-P. Lange, *Cattech* 2001, 5, 82–95

Παράρτημα Γ

## Περίληψη

Το Παράρτημα Γ περιλαμβάνει δεδομένα για τις τιμές πρώτης ύλης και προϊόντων του βιοδιυλιστηρίου ΒΔ2 (Πίνακας Γ1) καθώς και δεδομένα κόστους επένδυσης για δυο διαφορετικούς τύπους βιομάζας (Πίνακας Γ2).

Πίνακας Γ1. Τιμές τροφοδοσίας και προϊόντων

1.	Raw Material	2.	Price € / t	4.	Raw Material	5.	Price
		3.	dry matter				€/ t dry matter
6.	Wheat	7.	72,90	8.	Birch	9.	64,62
10.	Rice	11.	37,03	12.	Poplar	13.	71,50
14.	Product Name	15.	Price €/t	16.	Product Name	17.	Price €/t
18.	Xylonic Acid	19.	61370	20.	Isopropanol	21.	1667
22.	1,2,4,Butanetrico- trinitrate	23.	90000	24.	Polyacrylate	25.	1971
26.	Difurfuryldisocyanate	27.	15000	28.	PEIF	29.	1079
30.	XOS	31.	8500	32.	Pulp	33.	550
34.	Xylitol	35.	3500	36.	PEF	37.	1079
38.	APP	39.	2500	40.	Ethylene_Glycol	41.	800
42.	Hydrogel	43.	1887,5	44.	2,6-FDCA Ester	45.	622
46.	Bio Polyester	47.	1483	48.	Glucose	49.	373
50.	XB polyester	51.	1750	52.	Sorbitol	53.	583
54.	Polyamide <sub>1</sub>	55.	1000	56.	Isosorbite	57.	502
58.	Dichloroethane	59.	433	60.	2G sorbitan	61.	502
62.	Bio PVC	63.	681	64.	Lignin Castor Oil	65.	4200
66.	Wood Adhesive	67.	360	68.	Bio pu coating	69.	10000
70.	C5_fraction	71.	360	72.	Pf resin	73.	1076
74.	Ethanol	75.	560	76.	Aromatic Polyols	77.	1620
78.	Ethylene	79.	906	80.	Activated Carbon	81.	2093
82.	Polypropylene	83.	970	84.	Phenolic	85.	800
86.	Furfural	87.	597	88.	oligomers	89.	1750
90.	Propylene	91.	930	92.	Phenolic	93.	12000
94.	Polyamide <sub>2</sub>	95.	4000	96.	monomers	97.	835
98.	Polyester	99.	7523	98.	Vanillin	101.	1076
102.	HMF	103.	5000	99.	Carbon Black	105.	109
				100.	Phenolic-oligo- monomers		
				104.	Bio-Char		

Πίνακας Γ2. Κόστος επένδυσης για δύο είδη βιομάζας του ΒΔ2 με τη μέθοδο LHV

Process	Wheat (r <sub>1</sub> )		Rice (r <sub>2</sub> )	
	f <sub>1</sub> <sup>out</sup> (t/y)	IC (M€)	f <sub>1</sub> <sup>out</sup> (t/y)	IC (M€)
I <sub>2</sub> <sup>G</sup>	13770,08	4,72	19303,28	6,59
I <sub>10</sub> <sup>G</sup>	5431,20	17,57	7228,80	18,46
I <sub>9</sub> <sup>G</sup>	12352,56	15,62	17316,16	16,03
I <sub>23</sub> <sup>G</sup>	9340,96	107,08	13094,40	142,21
I <sub>7</sub> <sup>G</sup>	2673,04	41,06	3747,12	45,81
I <sub>24</sub> <sup>G</sup>	3270,40	2,49	4347,28	3,16
I <sub>32</sub> <sup>G</sup>	20162,64	105,67	28264,56	140,33
I <sub>22</sub> <sup>G</sup>	9182,16	3,65	12871,84	4,85
I <sub>8</sub> <sup>G</sup>	12422,40	64,36	14401,12	66,50
I <sub>21</sub> <sup>G</sup>	5417,30	19,34	7594,10	17,03
I <sub>31</sub> <sup>G</sup>	5274,96	19,44	7394,64	17,18
I <sub>33</sub> <sup>G</sup>	6543,52	18,77	6543,52	18,77
I <sub>11</sub> <sup>G</sup>	29600,00	34,89	27594,00	27,63
I <sub>12</sub> <sup>G</sup>	33003,20	39,92	30717,84	32,45

Process	Poplar (r <sub>3</sub> )		Birch (r <sub>4</sub> )	
	f <sub>1</sub> <sup>out</sup> (t/y)	IC (M€)	f <sub>1</sub> <sup>out</sup> (t/y)	IC (M€)
I <sub>2</sub> <sup>G</sup>	16332,32	5,63	24779,76	8,40
I <sub>10</sub> <sup>G</sup>	5973,36	18,70	9056,48	20,52
I <sub>9</sub> <sup>G</sup>	14651,04	16,04	22228,88	17,75
I <sub>23</sub> <sup>G</sup>	11079,04	123,58	16809,44	175,40
I <sub>7</sub> <sup>G</sup>	3170,40	34,84	4810,16	46,46
I <sub>24</sub> <sup>G</sup>	3592,32	2,71	5446,24	6,02
I <sub>32</sub> <sup>G</sup>	23914,32	121,96	36283,36	173,09
I <sub>22</sub> <sup>G</sup>	10890,72	4,21	9748,64	5,98
I <sub>8</sub> <sup>G</sup>	11699,20	65,01	17035,76	66,84
I <sub>21</sub> <sup>G</sup>	6425,30	12,41	9748,64	14,68
I <sub>31</sub> <sup>G</sup>	6256,48	12,55	8948,48	15,85
I <sub>33</sub> <sup>G</sup>	7197,04	20,40	10911,20	28,96
I <sub>11</sub> <sup>G</sup>	26798,00	33,26	3505,53	31,23
I <sub>12</sub> <sup>G</sup>	30473,20	38,74	4407,36	41,95

Παράρτημα Δ

## Περίληψη

Το παράρτημα Δ περιλαμβάνει τους Πίνακες Δ1 και Δ18 με τις παραμέτρους των εξισώσεων του προτύπου που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 8. Οι Mountraki et al. (2016) περιγράφουν αναλυτικά τις εξισώσεις που σχετίζονται με τη κάθε μονάδα..

- Τεχνολογίες αξιοποίησης υγρών αποβλήτων

Πίνακας Δ1. Παράμετροι για το μοντέλο της αναερόβια χώνευσης

<b>Anaerobic Digestion</b>						
Regr. Param BOD [kg/m <sup>3</sup> ]	$\alpha_{1 j,k}$	$\alpha_{2 j,k}$	$\alpha_{1 j,k}$	$\alpha_{2 j,k}$	$f_{1 jk}$	$c_{1 jk}$
[25,35]			0.0029			
(35,50]			0.004			
(50,75]			0.006			
(75,110]			0.0092			
(110,170]	0.10	0.00	0.00137	101.81	0.048	0.0037
(170,250]			0.02			
(250,350]			0.0028			
(350,500]			0.0405			
(500,740]			0.059			
(740,1100]			0.0875			

Πίνακας Δ2. Παράμετροι για το μοντέλο της ενεργούς ίλυος

	k	BOD (kg/m <sup>3</sup> )			
		[120,170]	(170,240]	(240,320]	(320,380]
Sludge [kg/day]	$\alpha_{1,j,k}$	0.056	0.08	0.11	0.1424
	$\alpha_{2,j,k}$			3474.7	
Energy Needs [kWh/yr]	$e_{1,jkp}$	41.3	59	81.125	59
	$e_{2,jkp}$			22563	
Fixed Cost 10 <sup>-6</sup> [M\$/yr]	$f_{1,jk}$			72	
	$f_{2,jk}$			368.043	
Operating Cost 10 <sup>-6</sup> [M\$/yr]	$c_{1,jk}$			4.58	
	$c_{2,jk}$			36.295	

Πίνακας Δ3. Παράμετροι για το μοντέλο των βιολογικών φίλτρων

	k	BOD (kg/m <sup>3</sup> )				
		[120,170]	(170,230]	(230,320]	(320,420]	(420,520]
Sludge [kg/day]	$\alpha_{1,j,k}$	0.058	0.08	0.11	0.148	0.188
	$\alpha_{2,j,k}$			432.54		
Energy Needs [kWh/yr]	$e_{1,jkp}$	17.864	24.64	33.88	45.584	57.904
	$e_{2,jkp}$			104693		
Fixed Cost 10 <sup>-6</sup> [M\$/yr]	$f_{1,jk}$			-0,00007		
	$f_{2,jk}$			56.89		
	$f_{3,jk}$			244.791		
Operating Cost 10 <sup>-6</sup> [M\$/yr]	$c_{1,jk}$			278		
	$c_{2,jk}$			0.505		

Πίνακας Δ4. Παράμετροι για το μοντέλο των περιστρεφόμενων βιολογικών δίσκων

	k	BOD (kg/m <sup>3</sup> )	
		[100,380]	
Sludge [kg/day]	$\alpha_{1,j,k}$	1.43	
	$\alpha_{2,j,k}$	-1.27	
Fixed Cost 10 <sup>-6</sup> [M\$/yr]	$f_{1,jk}$	0.1605	
	$f_{2,jk}$	-448.27	
Operating Cost 10 <sup>-6</sup> [M\$/yr]	$c_{1,jk}$	0.006	
	$c_{2,jk}$	2060.1	



Πίνακας Δ5. Παράμετροι για το μοντέλο της αεριζόμενης δεξαμενής

		k			
TSS [kg/day]		[4000,8000]	(8000,12000]	(12000,135000]	>135000
Sludge [kg/day]	$\alpha_{1jk}$	0.555	0.80	1.38	0.95
	$\alpha_{2jk}$			0	
Energy Needs [kWh/yr]	$e_{1jkp}$			104.37	
	$e_{2jkp}$			-554875	
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1jk}$			0.184	
	$f_{2jk}$			118.06	
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1jk}$			3.93	
	$c_{2jk}$			-20877	

Πίνακας Δ6. Παράμετροι για το μοντέλο της δεξαμενής εξισορρόπησης

		k				
BOD [kg/m <sup>3</sup> ]		[80,110]	(110,150]	(150,200]	(200,250]	(250,290]
Sludge [kg/day]	$\alpha_{1jk}$			1.66		
	$\alpha_{2jk}$			0		
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1jk}$	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0
	$f_{2jk}$	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0

- Τεχνολογίες αξιοποίησης στερεών αποβλήτων

Πίνακας Δ7. Παράμετροι για το μοντέλο της καύσης

		Combustion					
		k					
LHV (MJ/kg)		[-2.5,-3.5]	(-3.5,-4.5]	(-4.5,-10]	(-10,-16]	(-16,-25]	(-25,-40]
Ash [kg/day]	$\alpha_{1jk}$						0.15
	$\alpha_{2jk}$						0.00
Energy [kWh/yr]	$\alpha_{1jk}$	2722.22	3500.00	5950.00	1.00	2.00	10111.11
	$\alpha_{2jk}$						0.00
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1jk}$						9.26
	$f_{2jk}$						0.00
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1jk}$						4.71
	$c_{2jk}$						-510.00

Πίνακας Δ8. Παράμετροι για το μοντέλο της αποτέφρωσης

Incineration		
Ash [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.20
	$\alpha_{2j}$	0.00
Gas [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.67
	$\alpha_{2j}$	-85.99
Energy [kWh/yr]	$\alpha_{1j}$	125.65
	$\alpha_{2j}$	$2.00 \cdot 10^6$
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	200.00
	$f_{2j}$	0.00

Πίνακας Δ9. Παράμετροι για το μοντέλο της αεριοποίησης

Gasification		
Gas [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.85
	$\alpha_{2j}$	0.00
Liquid [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.05
	$\alpha_{2j}$	0.00
Char [kWh/yr]	$\alpha_{1j}$	0.10
	$\alpha_{2j}$	0.00
Energy (product) [kWh/yr]	$\alpha_{1j}$	28000.00
	$\alpha_{2j}$	0.00
Energy (required) [kWh/yr]	$e_{1j}$	5714.28
	$e_{2j}$	0.00
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	185.51
	$f_{2j}$	-152.08

Πίνακας Δ10. Παράμετροι για το μοντέλο της γρήγορης πυρόλυσης

Fast Pyrolysis		
Oil [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.500
	$\alpha_{2j}$	0.000
Char [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.200
	$\alpha_{2j}$	0.000
Gas [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.300
	$\alpha_{2j}$	0.000
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	0.040
	$e_{2jp}$	0.000
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	0.035
	$c_{2j}$	0.000
Fixed Cost [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.042
	$f_{2j}$	0.670

Πίνακας Δ11. Παράμετροι για το μοντέλο της αργής πυρόλυσης  
Slow Pyrolysis

Oil [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.30
	$\alpha_{2j}$	0.00
Char [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.35
	$\alpha_{2j}$	0.00
Gas [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.35
	$\alpha_{2j}$	0.00
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	320.00
	$e_{2jp}$	0.00
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	0.035
	$c_{2j}$	0.00
Fixed Cost [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.01185
	$f_{2j}$	0.00

Πίνακας Δ12. Παράμετροι για το μοντέλο της φρύξης  
Torrefaction

Char [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.350
	$\alpha_{2j}$	0.000
Energy [kWh/year]	$e_{1jp}$	0.002
	$e_{2jp}$	0.000
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	0.00315
	$c_{2j}$	0.670
Fixed Cost [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.035
	$f_{2j}$	0.000

- Τεχνολογίες αξιοποίησης αερίων αποβλήτων

Πίνακας Δ13. Παράμετροι για το μοντέλο της χημικής απορρόφησης με διαλύτη ΜΕΑ  
Chemical absorption (MEA)

CO <sub>2</sub> captured [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.0575
	$\alpha_{2j}$	0.0000
Solvent [kg/day]	$\beta_{1j}$	0.0022
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	1037.70
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.70
	$f_{2j}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	0.30

Πίνακας Δ14. Παράμετροι για το μοντέλο της χημικής απορρόφησης με διαλύτη

MDEA		
Chemical absorption (MDEA)		
CO2 captured [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.319
	$\alpha_{2j}$	0.000
Solvent [kg/day]	$\beta_{1j}$	0.0011
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	477.78
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.90
	$f_{2j}$	$9.8 \cdot 10^{-6}$
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	20

Πίνακας Δ15. Παράμετροι για το μοντέλο της φυσικής απορρόφησης με διαλύτη

Rectisol		
Physical absorption (Rectisol)		
CO2 captured [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.334
	$\alpha_{2j}$	0.000
Solvent [kg/day]	$\beta_{1j}$	61.30
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	136 847.00
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.80
	$f_{2j}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	0.0048

Πίνακας Δ16. Παράμετροι για το μοντέλο της φυσικής απορρόφησης με διαλύτη Selexol

Physical absorption (Selexol)		
CO2 captured [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.334
	$\alpha_{2j}$	0.000
Solvent [kg/day]	$\beta_{1j}$	185.85
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	227 093.00
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.80
	$f_{2j}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	0.0079

Πίνακας Δ17. Παράμετροι για το μοντέλο του βρόγχου ασβεστίου

Ca-loop		
CO2 captured [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.319
	$\alpha_{2j}$	0.000
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	477.78
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.003
	$f_{2j}$	30 831.00
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	0.0092

Πίνακας Δ18. Παράμετροι για το μοντέλο της κρυογενικής μεθόδου

Cryogenic methods		
CO2 captured [kg/day]	$\alpha_{1j}$	0.3433
	$\alpha_{2j}$	0.000
Energy [kWh/yr]	$e_{1jp}$	36.725
Fixed Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$f_{1j}$	0.0005
	$f_{2j}$	10.472
Operating Cost $10^{-6}$ [M\$/yr]	$c_{1j}$	1.00

- Βιβλιογραφία Παραρτήματος

- 1 Mountraki, M. Tsakalova, A. Panteli, A. I. Papoutsi, and A. C. Kokossis, Integrated waste management in multi-product bio-refineries: systems optimization and analysis of a real-life industrial plant , Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55 (12), pp 3478–3492

Παράρτημα Ε

## Περίληψη

Το Παράρτημα Ε περιλαμβάνει τους Πίνακες Ε1 και Ε2 που παρουσιάζουν τις τιμές ισοδύναμου διοξειδίου του άνθρακα ανά τόνο προϊόντος για τις βιο-διεργασίες του ΒΔ1 και τις μονάδες συμβατικού διυλιστηρίου. αντίστοιχα.

Πίνακας Ε1. Χαρακτηριστικά εκπομπών CO<sub>2</sub> Βιοδιεργασιών

<b>Διεργασίες Βιοδιυλιστηρίου</b>	<b>tn CO<sub>2</sub>-eq/ tn product</b>
Wood Chips → Indirect Gasification → Syngas	0,01
Syngas → MethanolSynthesis → Methanol	0,001
Syngas → Frementation → Ethanol	1,25
Ethanol → Dehydration → Ethylene	0,47
CornStover → Fermentation → Ethanol	0,06
Wood Chips → Fermentation → Ethanol	0,24
Syngas → AlcoholSynthesis → Alcohols	0,49
Methanol → MTO → Olefins	8,75
Syngas → AmmoniaSynthesis → NH <sub>3</sub>	4,58
Glycerol → Gl to PG → Propylene Glycol	1,34
Propylene Pr to PG → Propylene Glycol	1,74
Biogas → Reforming → Syngas	0,48
MSW → AnaerobicDigestion → Biogas	1,29
Propylene → Pr to Ace → Acetone	0,82
Propylene → Pr to But → n-Butanol	0,13
Plant Oil → Transesterification → Biodiesel + Glycerol	3,23
Glycerol → AnaerobicDigestion → Biogas	0,16
Corn Stover → ABE_Fermentation → Acetone, Butanol, Ethanol	0,07
Wood Chips → Direct Gasification → Syngas	0,01

Πίνακας Ε2. Χαρακτηριστικά εκπομπών CO<sub>2</sub> Συμβατικών Διεργασιών

<b>Διεργασίες Συμβατικού Διωλιστηρίου</b>	<b>tn CO<sub>2</sub>-eq/ tn product</b>
Ethane→ Oxidative Dehydrogenation→ Ethylene	0,31
Ethane→ Steam Cracking→Ethylene	0,95
Naptha→Steam_Cracking→ HVCs	0,5
Natural Gas Reforming → Syngas → FT →FT Naptha	0,4
FT Naptha→ Steam Cracking → HVCs	0,47
Byproducts→Catalytic Cracking→ HVCs	0,6
Naptha→ Steam Cracking→ Ethylene	1,73
Propane→ Steam Cracking→ Ethylene	1,04
GasOil→ Steam Cracking→ Ethylene	2,29
Methanol→ MTP → Propylene	0,3
Methanol→ MTO →HVCs	8,75
Methane → Oxidative Coupling→ Ethylene	0,2
Coal Naptha→ Steam Cracking →HVCs	0,55
Crude Oil → Refining → Naptha	0,15
Crude Oil → Separation→ Byproducts	0,2
NaturalGas→ Separation→ Methane	0,19
NaturalGas→ Separation→ Ethane	0,19
Natural Gas → Steam Reforming →Syngas	0,48
Coal→ Gasification→ Syngas	3,71
Coal→ Liquefaction→ Coal Naptha	3,41

## • Βιβλιογραφία Παραρτήματος

- 1 Ανδρίστου Ε. (2014) Συστημική Προσέγγιση στην Ολοκλήρωση Συμβατικού Διωλιστηρίου με Βιοδιωλιστήριο
- 2 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