



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Συστημικό υπολογιστικό πλαίσιο για την αποτίμηση αειφορίας και την υποστήριξη αποφάσεων σε αρχικά στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού βιοδιωλιστηρίων

A computational systems framework to assess and support decisions on the sustainable development of biorefineries in early stages of design

Διδακτορική Διατριβή
Παρασκευή Κάρκα

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Α. Κοκόσης, Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)

Δ. Διακουλάκη, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ

Γ. Μαυρωτάς, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2018

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

Αντί προλόγου

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Ανάλυσης Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Για τη συμβολή τους στην περάτωση της διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω πολλούς ανθρώπους, των οποίων ο ρόλος υπήρξε καθοριστικός για την ολοκλήρωσή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, κ. Αντώνη Κοκόση, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και δέχτηκε με χαρά να επιβλέψει την παρούσα διατριβή, καθώς και να με εντάξει ως μέλος της ερευνητικής του ομάδας. Οι χρήσιμες συμβουλές και κατευθύνσεις του έδρασαν θετικά σε όλη την πορεία της έρευνας.

Επίσης, οφείλω ειλικρινείς ευχαριστίες στον κ. Σταύρο Παπαδοκωνσταντάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή στο Chalmers University of Technology, ο οποίος υποστήριξε συστηματικά αυτή την προσπάθεια με δημιουργικές παρεμβάσεις διαθέτοντας πολύ χρόνο και μοιράστηκε τις γνώσεις και την εμπειρία του στη θεματική περιοχή της διατριβής.

Από τους ανθρώπους που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της διατριβής δε θα μπορούσα ασφαλώς να παραλείψω τα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, την Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Δανάη Διακουλάκη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ κ. Γιώργο Μαυρωτά. Οι συμβουλές και οι παραινέσεις τους αποτέλεσαν κίνητρο και πηγή γνώσης σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω, επίσης, στον Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ, π. Πρύτανη ΕΜΠ και επισκέπτη Καθηγητή του Πανεπιστημίου Texas A&M, κ. Νίκο Μαρκάτο. Η συμβολή του υπήρξε καθοριστική για την περάτωση της διατριβής επιδεικνύοντας υπομονή, επιμονή και εμπιστοσύνη σε όλες μου τις προσπάθειες.

Πολλές ευχαριστίες απευθύνω, επίσης, στον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Χαράλαμπο Σαρίμβη και την Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Μαγδαληνή Κροκίδα, από τους οποίους άντλησα χρήσιμη γνώση σε διάφορα θέματα της ερευνητικής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τους συνεργάτες μου και μέλη της ερευνητικής ομάδας του Καθηγητή κ. Αντώνη Κοκόση στην οποία συμμετέχω όλα αυτά τα χρόνια, για τις επιστημονικές και φιλικές συμβουλές που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Νίκο και Αγγελική για τη διαρκή στήριξή τους και το κουράγιο που μου παρείχαν σε κάθε βήμα αυτής της προσπάθειας και, ιδιαιτέρως, την αδερφή μου Ελένη, Φιλολόγο-Γλωσσολόγο για την επιμέλεια του κειμένου της διατριβής.

Παρασκευή Κάρκα
Αθήνα, Ιούλιος 2018

Περιεχόμενα

Περίληψη	9
PhD thesis title	13
A computational systems framework to assess and support decisions on the sustainable development of biorefineries in early stages of design	13
Abstract	13
Κεφάλαιο 1	16
Εισαγωγή	16
1.1 Αντικείμενο της διατριβής	16
1.2 Στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού διεργασιών	18
1.3 Λήψη αποφάσεων σε διάφορα στάδια ανάπτυξης διεργασιών	20
1.4 Κριτήρια αξιολόγησης αειφορίας διεργασιών	23
1.5 Πεδίο εφαρμογής της προτεινόμενης μεθόδου	24
1.6 Παράδειγμα εφαρμογής της διατριβής.....	27
1.7 Ανασκόπηση μεθόδων αξιολόγησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων	30
1.8 Συνεισφορά της διατριβής	32
1.9 Δομή διατριβής	35
Κεφάλαιο 2	37
Η αειφορία ως έννοια στην αξιολόγηση των βιοδυλιστηρίων – Μέθοδοι αποτίμησής της.....	37
2.1 Εισαγωγή - Ο ρόλος της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας και χημικών προϊόντων	37
2.2 Αξιολόγηση αειφορίας διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας	41
2.3 Τεχνολογίες αξιοποίησης βιομάζας για την παραγωγή χημικών προϊόντων και καυσίμων	44
2.4 Η μέθοδος Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (AKZ).....	47
2.4.1 Κύκλος ζωής προϊόντων βιομάζας.....	49
2.4.2 Ιστορική αναδρομή στην ανάπτυξη της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής	50
2.4.3 Τα βήματα εφαρμογής της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.....	52
2.4.4 Μέθοδοι εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων	59
2.4.5 Εργαλεία υλοποίησης Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.....	61
2.5 Εξόρυξη δεδομένων και μηχανική μάθηση	63
2.6 Δέντρα απόφασης	64
2.7 Νευρωνικά δίκτυα.....	72
Κεφάλαιο 3	77
Μεθοδολογικό πλαίσιο ανάπτυξης μοντέλων εκτίμησης δεικτών AKZ σε αρχικά στάδια σχεδιασμού	77
3.1 Εισαγωγή	77
3.2 Βήματα ανάπτυξης της μεθόδου αποτίμησης δεικτών AKZ	77
3.3 Το μαθηματικό πρόβλημα.....	80
3.4 Σύνθεση διεργασιών και μονοπάτια-Ορισμοί.....	82

3.5 Παράμετροι περιγραφής μονοπατιών σύνθεσης.....	87
3.5.1 Ανεξάρτητες μεταβλητές	87
3.5.2 Εξαρτημένες μεταβλητές	92
3.6 Μοντέλα ταξινόμησης με χρήση δέντρων απόφασης.....	94
3.6.1 Προετοιμασία δεδομένων	95
3.6.2 Αλγόριθμος κατασκευής μοντέλων με χρήση δέντρων ταξινόμησης.....	96
3.6.3 Ερμηνεία των δέντρων απόφασης.....	100
3.7 Μοντέλα εκτίμησης δεικτών AKZ με χρήση νευρωνικών δικτύων	101
3.7.1 Προετοιμασία δεδομένων	101
3.7.2 Αλγόριθμος ανάπτυξης μοντέλων με χρήση νευρωνικών δικτύων	102
3.7.3 Αξιολόγηση μοντέλων	108
Κεφάλαιο 4	109
Συλλογή δεδομένων βιοδυλιστηρίων και υπολογισμός δεικτών AKZ.....	109
4.1 Εισαγωγή	109
4.2 Διεργασίες και προϊόντα	110
4.3 Τύποι βιομάζας	114
4.4 Μονοπάτια σύνθεσης και πλατφόρμες χημικών προϊόντων	116
4.5 Αξιολόγηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων μονοπατιών σύνθεσης με AKZ	119
4.6 Ανάλυση δεδομένων	127
4.7 Δομή βάσης δεδομένων	136
4.8 Κατηγορίες δεδομένων και πίνακες δεδομένων	137
Κεφάλαιο 5	142
Αποτελέσματα επίδοσης μοντέλων στην εκτίμηση δεικτών Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.....	142
5.1 Εισαγωγή	142
5.2 Υπολογιστικό πλαίσιο εκτίμησης δεικτών AKZ με χρήση δέντρων απόφασης.....	142
5.3 Υπολογιστικό πλαίσιο εκτίμησης δεικτών AKZ με νευρωνικά δίκτυα	151
5.4 Ανάλυση της δομής των προτύπων και εξόρυξη γνώσης	158
5.4.1 Εξόρυξη πληροφορίας από τη δομή των δέντρων απόφασης.....	158
5.4.2 Σημασία ανεξάρτητων μεταβλητών των νευρωνικών δικτύων.....	160
Κεφάλαιο 6	164
Εφαρμογή δέντρων απόφασης σε περιπτώσεις βιοδυλιστηρίων	164
6.1 Εισαγωγή	164
6.2 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης και εξαγωγή κανόνων.....	164
6.3 Αξιολόγηση εφαρμογής δέντρων απόφασης σε βιοδυλιστήρια.....	174
6.3.1. Συλλογή δεδομένων	174
6.3.2 Επαλήθευση εκτιμήσεων των δεικτών CC και CED με χρήση δέντρων απόφασης.....	179
6.3.3 Αξιολόγηση της επίδοσης των μοντέλων.....	181

6.4 Εφαρμογή νευρωνικών δικτύων σε περιπτώσεις βιοδιυλιστηρίων και αξιολόγηση της επίδοσής τους	188
6.5 Συνεισφορά δέντρων απόφασης στη λήψη αποφάσεων	195
6.5.1 Επιλογή τεχνολογίας για την παραγωγή προϊόντος	196
6.5.2 Παραγωγή διυδροξυακετόνης με βιοκαταλυτική μέθοδο και με οξείδωση.....	199
6.5.3 Επανασχεδιασμός διεργασίας	202
6.5.4 Αξιοποίηση χημικού ενδιάμεσου προϊόντος βιομάζας	206
Κεφάλαιο 7	209
Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	209
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	217
Παράρτημα Ι Δεδομένα παραδείγματος εφαρμογής.....	228
Παράρτημα ΙΙ Πληροφορίες δείγματος δεδομένων	234
Παράρτημα ΙΙΙ Πληροφορίες μοντέλων εκτίμησης επιπτώσεων AKZ.....	270

Σχήματα

Σχήμα 1. 1 Αναπαράσταση διαθέσιμης πληροφορίας και βαθμών ελευθερίας σχεδιασμού κατά τη διάρκεια ανάπτυξης μιας διεργασίας	20
Σχήμα 1. 2 Στάδια ανάπτυξης διεργασίας, αποφάσεις και εργαλεία λήψης αποφάσεων	22
Σχήμα 1. 3 Αρχικά στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού στα οποία εφαρμόζεται η προτεινόμενη μέθοδος	26
Σχήμα 1. 4 Παραδείγματα βιοδιυλιστηρίων στα οποία οι μέθοδοι αποτίμησης αειφορίας μπορούν να εφαρμοστούν.....	30
Σχήμα 2. 1 Παραγωγή βιοκαυσίμων από διάφορες τροφοδοσίες και τεχνολογίες (Azapagic & Perdan, 2011)	44
Σχήμα 2. 2 Η ανάλυση κύκλου ζωής ενός προϊόντος ακολουθώντας τις προσεγγίσεις “Cradle to gate” και “Cradle to grave”	48
Σχήμα 2. 3 Κύκλος ζωής προϊόντων βιομάζας	50
Σχήμα 2. 4 Κύκλος ζωής προϊόντων πετρελαίου	50
Σχήμα 2. 5 Μεθοδολογικό πλαίσιο Ανάλυσης Κύκλου Ζωής όπως ορίζεται από το πρότυπο ISO	53
Σχήμα 2. 6 Ορισμός συστήματος, ορίων και περιβάλλοντος.....	56
Σχήμα 2. 7 Βήματα εκτίμησης επιπτώσεων μέσου και τελικού σημείου (Azapagic & Perdan, 2011).....	60
Σχήμα 2. 8 Γενική αναπαράσταση ενός δέντρου απόφασης.....	64
Σχήμα 2. 9 Τυπική τοπολογία ενός νευρωνικού δικτύου RBF	73
Σχήμα 3. 1 Βήματα μεθοδολογικού πλαισίου	78
Σχήμα 3. 2 Συστημική περιγραφή της μεθόδου εκτίμησης δεικτών AKZ.....	81
Σχήμα 3. 3 Αναπαράσταση μονοπατιών αξιοποίησης βιομάζας	83
Σχήμα 3. 4 Αλγόριθμος ανάπτυξης μοντέλων με χρήση δέντρων απόφασης.....	98
Σχήμα 3. 5 Αλγόριθμος ανάπτυξης μοντέλων με χρήση νευρωνικών δικτύων	103
Σχήμα 4. 1 Πλατφόρμα αερίου σύνθεσης.....	117
Σχήμα 4. 2 Πλατφόρμα σακχάρων/λιγνίνης	118
Σχήμα 4. 3 Πλατφόρμα βιοαερίου	118

Σχήμα 4. 4 Πλατφόρμα βιοντίτζελ	119
Σχήμα 4. 5 Βήματα υπολογισμού δεικτών με εφαρμογή της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής	121
Σχήμα 4. 6 Προφίλ δεικτών ΑΚΖ για τις περιπτώσεις των CED (a), GWP (b) water depletion (c)για την πλατφόρμα του αερίου σύνθεσης.....	134
Σχήμα 4. 7 Συσχέτιση δεικτών CED και CC για τις μεθόδους κατανομής επιπτώσεων (Ε.Α. οικονομική κατανομή, Μ.Α. φυσική κατανομή με βάση το λόγο μαζών/θερμικού περιεχομένου)	135
Σχήμα 4. 8 Απεικόνιση σχεσιακής βάσης δεδομένων	136
Σχήμα 5. 1 Ιστόγραμμα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων του σφάλματος ταξινόμησης κατά τη διαδικασία της επαλήθευσης για τα πλήρως αναπτυγμένα (α) και τα κομμένα δέντρα (β).....	144
Σχήμα 5. 2 Ευαισθησία και εξειδίκευση των δέντρων απόφασης κατά την επαλήθευση για όλους τους δείκτες ΑΚΖ και τα σενάρια κατανομής επιπτώσεων ((α) μοντέλα με πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών και με συνοπτικό (β))	148
Σχήμα 5. 3 Τιμές ευαισθησίας και εξειδίκευσης ανά κλάση εξόδου για τα μοντέλα με σφάλμα <20% κατά το στάδιο της επαλήθευσης.....	149
Σχήμα 5. 4 ROC γράφημα για κλάσεις εξόδου μοντέλων με ασθενή επίδοση πρόβλεψης	150
Σχήμα 5. 5 (α, β) Διάγραμμα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων των τιμών του συντελεστή προσδιορισμού, R^2_{cv} , για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες και συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών.....	152
Σχήμα 5. 6 (α, β) Διάγραμμα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων των τιμών του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες και συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών.....	153
Σχήμα 5. 7 (α, β) Διάγραμμα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων των τιμών της ρίζας του μέσου τετραγωνικού σφάλματος, RMSE, για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες και συνοπτικό σύνολο μεταβλητών.....	153
Σχήμα 5. 8 (α,β,γ) Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συντελεστή προσδιορισμού (R^2_{cv}) για τα 138 μοντέλα.	156
Σχήμα 5. 9 Μέση τιμή σημασίας για τα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση για τα μοντέλα με πλήρες (α) και συνοπτικό (β) αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών	159
Σχήμα 5. 10 (α, β) Σημασία μεταβλητών για τα μοντέλα με πλήρες και συνοπτικό σύνολο μεταβλητών	162
Σχήμα 6. 1 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης για αθροιστικούς δείκτες.....	167
Σχήμα 6. 2 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης για δείκτες κατανάλωσης πόρων.....	168
Σχήμα 6. 3 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης για δείκτες που σχετίζονται με περιβαλλοντικά φαινόμενα	169
Σχήμα 6. 4 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης για τους δείκτες CC και CED χρησιμοποιώντας το πλήρες σύνολο μεταβλητών.....	172
Σχήμα 6. 5 Ανάλυση ευαισθησίας των τριών μεγεθών επίδοσης για επιλεγμένα δέντρα απόφασης	174
Σχήμα 6. 6 Διαγράμματα ροής για την παραγωγή γλυκόζης (α) και ηλεκτρικού οξέος (β) προερχόμενα από προσομοιώσεις λεπτομερούς σχεδιαστικής κλίμακας (Morales et al., 2016)	175
Σχήμα 6. 7 Μονοπάτια σύνθεσης προϊόντων που χρησιμοποιούνται για επαλήθευση και δεν ανήκουν στο σύνολο δεδομένων εκπαίδευσης.....	176
Σχήμα 6. 8 Επίδραση των δεικτών υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης συναρτήσει του επιπέδου απλοποίησης (CED).....	185

Σχήμα 6. 9 Επίδραση των δεικτών υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης συναρτήσει του επιπέδου απλοποίησης (CC)	186
Σχήμα 6. 10 Τεχνολογίες παραγωγής γλυκόζης	197
Σχήμα 6. 11 Ακολουθία κανόνων για την εκτίμηση του δείκτη CC για τις τρεις τεχνολογίες παραγωγής γλυκόζης	198
Σχήμα 6. 12 Χημοκαταλυτική παραγωγή DHA στην περίπτωση υψηλής και χαμηλής καθαρότητας (Lari, et al., 2016)	203
Σχήμα 6. 13 Ακολουθία κανόνων για την εκτίμηση του δείκτη CC με το συνοπτικό σύνολο μεταβλητών	204
Σχήμα 6. 14 Ακολουθία κανόνων για την εκτίμηση του δείκτη CC με το πλήρες σύνολο μεταβλητών..	205
Σχήμα 6. 15. Εναλλακτικές επιλογές αξιοποίησης αερίου σύνθεσης προερχόμενο από αεριοποίηση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας	206
Σχήμα 6. 16. Ροές μαζών για την περίπτωση του σχεδιασμού βιοδιυλιστηρίου που συμπαράγει μεθανόλη και αμμωνία	208

Πίνακες

Πίνακας 1. 1 Παραδείγματα κριτηρίων αιεφορίας που χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό διεργασιών	24
Πίνακας 2. 1 Σύνοψη αλγορίθμων εκμάθησης αναφορικά με τον αριθμο και τον τύπο των εξαρτημένων μεταβλητών (Debeljak & Dzˇeroski, 2011)	67
Πίνακας 3. 1 Δομή δεδομένων εκπαίδευσης των προτύπων	81
Πίνακας 3. 2 Ανεξάρτητες μεταβλητές αναφέρονται στη μοριακή δομή του προϊόντος	89
Πίνακας 3. 3 Ανεξάρτητες μεταβλητές που αναφέρονται στη διεργασία αποικοδόμησης της βιομάζας... ..	90
Πίνακας 3. 4 ανεξάρτητες μεταβλητές που αναφέρονται στο μονοπάτι σύνθεσης	90
Πίνακας 3. 5 Δείκτες AKZ για τους οποίους αναπτύσσονται τα αντίστοιχα μοντέλα	93
Πίνακας 3. 6 Δείκτες αξιολόγησης επίδοσης συνολικά και ανά κλάση του μοντέλου.....	99
Πίνακας 4. 1 Προϊόντα και διεργασίες που ανήκουν στο σύνολο δεδομένων.....	112
Πίνακας 4. 2 Τύποι βιομάζας και διεργασίες που επιλέχθηκαν από βάσεις δεδομένων Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.....	115
Πίνακας 4. 3 Τιμές δεικτών για CC, CED, WD για τα προϊόντα της βάσης δεδομένων ταξινομημένα ανάλογα με την πλατφόρμα χημικού προϊόντος και τη μέθοδο κατανομής επιπτώσεων	129
Πίνακας 4. 4 Περιπτώσεις μονοπατιών σύνθεσης όπου φαίνεται η διακύμανση των τιμών των δεικτών AKZ	132
Πίνακας 4. 5 Διεργασίες	137
Πίνακας 4. 6 Κατηγορίες προϊόντων	138
Πίνακας 4. 7 Προϊόντα.....	138
Πίνακας 4. 8 Λειτουργικά χαρακτηριστικά προϊόντων	139
Πίνακας 4. 9 Ροές προϊόντων.....	140
Πίνακας 4. 10 Πίνακας συστημάτων μελέτης.....	140
Πίνακας 4. 11 Δείκτες AKZ ανά kg προϊόντος.....	141
Πίνακας 5. 1 Μέσο σφάλμα ταξινόμησης για τα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση (μικρότερο από 20%)	145
Πίνακας 5. 2 Ακρίβεια πρόβλεψης ανά κλάση για τα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση.....	148

Πίνακας 5. 3 Σύγκριση αποτελεσμάτων της προτεινόμενης μεθόδου και των αποτελεσμάτων του εργαλείου FineChem.....	157
Πίνακας 5. 4 Σύγκριση αποτελεσμάτων της προτεινόμενης μεθόδου και των αποτελεσμάτων του εργαλείου FineChem.....	161
Πίνακας 5. 5 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση στατιστικών δεικτών για τους δείκτες CC και CED με χρήση 18 μεταβλητών.....	163
Πίνακας 6. 1 Επίδοση επιλεγμένων μοντέλων χρησιμοποιώντας το δείγμα εκπαίδευσης	165
Πίνακας 6. 2 Δεδομένα μεταβλητών που περιγράφουν τα μονοπάτια σύνθεσης	177
Πίνακας 6. 3 Δεδομένα εξαρτημένων μεταβλητών (CED, CC) μονοπατιών σύνθεσης που χρησιμοποιούνται για επαλήθευση	177
Πίνακας 6. 4 Εύρος τιμών στο οποίο αντιστοιχούν οι κλάσεις των προτύπων CC και CED	179
Πίνακας 6. 5 Σύνοψη αποτελεσμάτων από την εφαρμογή των δέντρων απόφασης για τους δείκτες CED και CC	180
Πίνακας 6. 6 Σύνοψη αποτελεσμάτων επαλήθευσης ανά κλάση.....	183
Πίνακας 6. 7 Πίνακας σύνοψης αποτελεσμάτων για το δείκτη CED	184
Πίνακας 6. 8 Πίνακας σύνοψης αποτελεσμάτων για το δείκτη CC	184
Πίνακας 6. 9 Υπολογισμός δεικτών υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης των μοντέλων για τους δείκτες CED και CC	185
Πίνακας 6. 10 Μέτρο απόστασης Mahalanobis για εντοπισμό ακραίων τιμών του συνόλου επαλήθευσης	190
Πίνακας 6. 11 Εκτίμηση τιμών για τον δείκτη CC στην περίπτωση του τελικού προτεινόμενου μοντέλου με όλο το δείγμα δεδομένων με χρήση 24 μεταβλητών.....	191
Πίνακας 6. 12 Εκτίμηση τιμών για τον δείκτη CC στην περίπτωση του τελικού προτεινόμενου μοντέλου με όλο το δείγμα δεδομένων με χρήση 30 μεταβλητών.....	192
Πίνακας 6. 13 Εκτίμηση τιμών για τον δείκτη CC στην περίπτωση του τελικού προτεινόμενου μοντέλου με όλο το δείγμα δεδομένων με χρήση 18 μεταβλητών.....	192
Πίνακας 6. 14 Εκτιμήσεις δεικτών CC και CED χρησιμοποιώντας τους κανόνες των δέντρων απόφασης που υποδεικνύει η γραφική απεικόνισή τους.....	201
Πίνακας 6. 15 Εκτίμηση δείκτη CC με χρήση νευρωνικών δικτύων.....	202
Πίνακας 6. 16 Σύνοψη αποτελεσμάτων για την εφαρμογή δέντρων απόφασης για τον δείκτη CC με χρήση του συνοπτικού συνόλου μεταβλητών.....	204
Πίνακας 6. 17 Σύνοψη αποτελεσμάτων για την εφαρμογή δέντρων απόφασης για τον δείκτη CC με χρήση του πλήρους συνόλου μεταβλητών.....	205
Πίνακας 6. 18 Εκτιμήσεις δεικτών CC και CED χρησιμοποιώντας τους κανόνες των δέντρων απόφασης που υποδεικνύει η γραφική απεικόνισή τους.....	207

Περίληψη

Αντικείμενο και στόχος της διατριβής Η έννοια της αειφορίας αποκτά όλο και μεγαλύτερη βαρύτητα στο σχεδιασμό των διεργασιών. Οι βασικές αρχές της λήψης αποφάσεων κατά τα στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού των διεργασιών έχουν διευρυνθεί σήμερα ενσωματώνοντας, εκτός από τα παραδοσιακά θεωρούμενα οικονομικά κριτήρια, και άλλες σημαντικές πτυχές, περιβαλλοντικής και κοινωνικής υπόστασης. Οι διαδικασίες παραγωγής που αξιοποιούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως είναι η βιομάζα, θεωρούνται ανταγωνιστικές επιλογές προς τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής προϊόντων από ορυκτούς πόρους, καθιστώντας την αξιολόγηση της αειφορικής τους επίδοσης, ένα εργαλείο για την καθιέρωσή τους ως τεχνολογικά ώριμες επιλογές. Επιπλέον, ο καινοτόμος χαρακτήρας των τεχνολογιών βιομάζας και, επομένως, ο βαθμός διαθεσιμότητας σε δεδομένα και πρόσβασης σε λεπτομερείς σχεδιαστικές προτυποποιήσεις αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους για τους υπεύθυνους λήψης αποφάσεων, ώστε να προχωρήσουν προς αυτήν την κατεύθυνση.

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η υποστήριξη των αποφάσεων σε αρχικά στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού των βιοδιυλιστηρίων, στη βάση κριτηρίων αειφορίας, τα οποία αφορούν ένα μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τα οποία υιοθετούνται για να αξιολογήσουν τις διαδικασίες παραγωγής προϊόντων τους. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα επιπτώσεων που εξετάζονται στη διατριβή είναι η χρήση πόρων (όπως το νερό και η ενέργεια), η περιβαλλοντική υποβάθμιση των οικοσυστημάτων (ευτροφισμός, οξίνιση κ.λπ.) και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Η Αξιολόγηση του Κύκλου Ζωής (AKZ) (Life Cycle Assessment - LCA) θεωρείται, γενικά, ως κατάλληλη μέθοδος για την εκτίμηση δεικτών αειφορίας διεργασιών. Ωστόσο, η μέθοδος για να εφαρμοστεί απαιτεί μεγάλο όγκο και συχνά δυσπρόσιτα δεδομένα για διεργασίες, τα οποία δεν είναι διαθέσιμα στα αρχικά στάδια σχεδιασμού. Η παρούσα εργασία παρέχει μια προσέγγιση για τον εξορθολογισμό (streamlining) της AKZ για ένα εύρος διαδικασιών σύνθεσης προϊόντων που προέρχονται από βιομάζα. Η προτεινόμενη μέθοδος διαφοροποιείται από τις συμβατικές εργασίες AKZ, καθώς σκοπός της είναι να υποστηρίζει αποφάσεις σε αρχικά στάδια, προϋποθέτοντας την ελάχιστη ανάγκη σε δεδομένα και προτείνοντας μια σειρά δεικτών AKZ, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιου είδους διεργασίες. Επίσης, η μέθοδος αναδεικνύει τις κρίσιμες παραμέτρους που διαμορφώνουν το ύψος της τιμής των δεικτών AKZ, αξιοποιώντας πληροφορία από ένα εύρος περιπτώσεων βιοδιυλιστηρίων και παρέχοντας έτσι χρήσιμη ανατροφοδότηση στα αρχικά στάδια σχεδιασμού.

Στόχος της διατριβής είναι η ανάπτυξη ενός υπολογιστικού πλαισίου για την εκτίμηση δεικτών AKZ χημικών ουσιών και καυσίμων προερχόμενων από βιομάζα, η οποία επιτυγχάνεται με αξιοποίηση πληροφοριών που είναι διαθέσιμες σε αρχικά στάδια σχεδιασμού. Έτσι, οι εκτιμήσεις μπορούν να διεξαχθούν "πριν τον λεπτομερή σχεδιασμό" και παρακάμπτοντας την ανάγκη για απογραφική ανάλυση των διεργασιών (δηλαδή ισοζύγια μάζας, ενέργειας, εκπομπές και απόβλητα) και χωρίς τη χρήση μοντέλων, όπως είναι οι προσομοιωτές διεργασιών και τα εργαλεία λογισμικού AKZ.

Το καινοτόμο στοιχείο του υπολογιστικού πλαισίου είναι ότι υποστηρίζει τη λήψη αποφάσεων χρησιμοποιώντας τεχνικές που μπορούν να κατευθύνουν σχεδιαστικές επιλογές σε αρχικά στάδια, όπως τα δέντρα απόφασης που δίνουν προσεγγιστικές εκτιμήσεις εντός του εύρους μιας κλάσης, μέσω μιας αλληλουχίας κανόνων ή/και συμπληρωματικά τα νευρωνικά δίκτυα, όπου απαιτείται μια αριθμητική εκτίμηση, παρακάμπτοντας τα αναλυτικά και χρονοβόρα βήματα αξιολόγησης των πιθανών σχεδιαστικών επιλογών που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Αντίθετα, οι συμβατικές μέθοδοι ξεκινούν με την προσομοίωση των επιμέρους λειτουργιών της παραγωγικής διαδικασίας με χρήση εργαλείων προσομοίωσης (π.χ. Aspen Plus), την ανάλυση των ροών, τη σύνθεση απογραφικών πινάκων και τη χρήση λογισμικών AKZ (π.χ. SimaPro, Umberto).

Μέθοδοι και εργαλεία υλοποίησης Το προτεινόμενο υπολογιστικό πλαίσιο χρησιμοποιεί δέντρα απόφασης και νευρωνικά δίκτυα ως τεχνικές μοντελοποίησης, οι οποίες είναι σε θέση να αναλύουν δεδομένα, να αναγνωρίζουν πρότυπα και παραμέτρους από ένα δείγμα δεδομένων και να αναδεικνύουν στην περίπτωση της συγκεκριμένης διατριβής, κρίσιμες παραμέτρους που διαμορφώνουν το ύψος ενός δείκτη AKZ. Τα δέντρα απόφασης διαμορφώνουν κανόνες της μορφής "if-then", χρησιμοποιώντας ένα σύνολο κρίσιμων παραμέτρων που περιγράφουν τη διαδικασία σύνθεσης ενός επιθυμητού προϊόντος σε σχέση με τις διάφορες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα μοντέλα ταξινομούν τα προϊόντα σε τρεις κατηγορίες, σε εκείνα με χαμηλό, μεσαίο και υψηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Τα νευρωνικά δίκτυα χρησιμοποιούνται ως μια κοινώς αποδεκτή μέθοδος για την αποτύπωση των σχέσεων μεταξύ των δεδομένων εισόδου και εξόδου και τη δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης.

Οι πληροφορίες για την εκπαίδευση των μοντέλων αφορούν τριάντα τρία προϊόντα, καθένα από τα οποία παράγονται μέσω διαφόρων τρόπων σύνθεσης και τα οποία αντιπροσωπεύουν τις σημαντικότερες ομάδες που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία. Η βάση δεδομένων στηρίζεται στη συλλογή 52 διεργασιών, οι οποίες μετά από κατάλληλο συνδυασμό συνθέτουν 92 συστήματα μελέτης που αναπτύχθηκαν από τον κατάλληλο συνδυασμό αυτών των διεργασιών ώστε να παράγουν τα επιθυμητά προϊόντα.

Είκοσι τρεις δείκτες AKZ επελέγησαν ως εξαρτημένες μεταβλητές (ένας κάθε φορά για κάθε μοντέλο), σύμφωνα με τις μεθόδους ReCiPe και Cumulative Energy Demand (CED). Οι μέθοδοι αυτές παρέχουν ένα ευρύ φάσμα δεικτών για διάφορα περιβαλλοντικά θέματα, όπως η κλιματική

αλλαγή, ο ευτροφισμός, η οξίνιση, κ.λπ., καθώς και η ζήτηση ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Οι τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών για τα αντίστοιχα προϊόντα εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας την αναλυτική μέθοδο AKZ σύμφωνα με το ISO 14040 για κάθε σύστημα μελέτης. Η λειτουργική μονάδα, η ροή αναφοράς βάσει της οποίας γίνεται η αξιολόγηση και η συνολική ανάλυση, είναι 1 kg προϊόντος. Οι τιμές των δεικτών AKZ κάθε παρατήρησης του συνόλου δεδομένων παρέχονται, επίσης, για τρεις προσεγγίσεις κατανομής επιπτώσεων (μάζα, τιμή αγοράς, υποκατάσταση).

Οι μεταβλητές εισόδου (ανεξάρτητες μεταβλητές) αναφέρονται στη μοριακή δομή του προϊόντος και σε παραμέτρους που σχετίζονται με την διαδικασία σύνθεσης όπως για παράδειγμα εκείνες που περιγράφουν τη χημεία, την πολυπλοκότητα και γενικές συνθήκες λειτουργίας (π.χ. εύρος θερμοκρασίας, απόδοση κλπ., αριθμός ενδιάμεσων σταδίων επεξεργασίας για τη σύνθεση του τελικού προϊόντος). Οι ανεξάρτητες μεταβλητές διακρίνονται σε δύο ομάδες 24 και 30 (συνοπτικό και πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών) ανάλογα με το επίπεδο πρόσβασης σε πληροφορίες στα αρχικά στάδια σχεδιασμού.

Συνολικά, αναπτύσσονται 138 σύνολα δεδομένων (23 δείκτες AKZ x 3 μέθοδοι κατανομής επιπτώσεων x 2 σύνολα, συνοπτικό και πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών) για τη διαδικασία της μοντελοποίησης.

Αποτελέσματα και συζήτηση Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ότι το μέσο σφάλμα ταξινόμησης για τα δέντρα απόφασης κυμαίνεται μεταξύ 13.4% και 43.8% για τα διάφορα σύνολα δεδομένων που αφορούν σε δείκτες AKZ και μεθόδους κατανομής επιπτώσεων. Οι μέθοδοι κατανομής επιπτώσεων με βάση φυσικές και οικονομικές παραμέτρους παρουσιάζουν καλύτερες επιδόσεις ταξινόμησης (έως και 25% σφάλμα) σε σύγκριση με την προσέγγιση υποκατάστασης για πολλούς δείκτες AKZ, όπως η κλιματική αλλαγή (CC), η αθροιστική ζήτηση ενέργειας (CED) και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Για την πλειονότητα των μοντέλων, οι κλάσεις χαμηλής και υψηλής τιμής (Low και High) χαρακτηρίζονται από καλύτερη πρόβλεψη σε σχέση με τη μεσαία κλάση (Medium). Η ερμηνεία επιλεγμένων δέντρων αποφάσεων αναλύεται ως προς τα επίπεδα απλοποίησης και τους δύσκολα ερμηνεύσιμους κλάδους. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των δέντρων απόφασης για πρόσφατες δημοσιευμένες μελέτες περιπτώσεων δείχνουν ότι εννέα από τις δεκατρείς περιπτώσεις και επτά από τις δεκαέξι κατηγοριοποιήθηκαν σωστά για τους δείκτες CED και CC, αντίστοιχα. Επιπλέον, εξετάστηκαν οι περιπτώσεις, όπου τα μοντέλα υπερεκτίμησαν και υποεκτίμησαν την κλάση στην οποία ανήκει ένα προϊόν για τους δείκτες CC και CED αναδεικνύοντας έτσι τη χρησιμότητά τους να στηρίζουν τη λήψη αποφάσεων σε αρχικά στάδια σχεδιασμού.

Τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων εκτιμούν τιμές δεικτών AKZ και η ικανότητα εκτίμησής τους εκφράζεται ως η μέση τιμή τριών στατιστικών δεικτών, του R^2_{CV} (συντελεστής προσδιορισμού), του συντελεστή συσχέτισης Pearson R, και της τετραγωνικής ρίζας του μέσου σφάλματος (RMSE) ως αποτέλεσμα 500 επαναλήψεων της διαδικασίας εκπαίδευσης/επαλήθευσης. Οι τιμές για το

δείκτη R^2_{CV} κυμαίνονται μεταξύ τιμών κοντά στο μηδέν (π.χ. για διάφορους δείκτες όπως ο ευτροφισμός γλυκού νερού (FE), η οικοτοξικότητα (FET) και η εξάντληση νερού (WD)) και φθάνουν μέχρι την τιμή 0.8 (για δείκτες που σχετίζονται με χρήση ενέργειας και την κλιματική αλλαγή).

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα Η προτεινόμενη μέθοδος παρέχει κατάλληλα μοντέλα τα οποία αξιοποιούν ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές και εύκολα ερμηνεύσιμες δομές, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εργαλεία προ-επιλογής διεργασιών σε αρχικά στάδια και πριν από λεπτομερείς σχεδιαστικές μεθόδους και συμβατικές προσεγγίσεις AKZ. Η «διαφανής» δομή των δέντρων απόφασης, καθώς και οι δυνατότητες μοντελοποίησης νευρωνικών δικτύων διευκολύνουν τον εντοπισμό κρίσιμων μεταβλητών εισόδου, παρέχοντας έτσι υποστήριξη σε αποφάσεις που αφορούν τις παραμέτρους διεργασιών, την επιλογή πρώτων υλών κ.λπ. οι οποίες διαμορφώνουν το βαθμό αειφορίας των βιοδυλιστηρίων.

PhD thesis title

A computational systems framework to assess and support decisions on the sustainable development of biorefineries in early stages of design

Abstract

Purpose The concept of sustainable development has gained significant ground in process design. The basis of decision making along the process development stages has been enlarged from the traditional economic criteria to incorporate also other important considerations such as environmental and social aspects. Production processes from renewable sources (e.g. biomass feedstocks) appear as competitive options to the conventional fossil-based equivalents, making the assessment of their sustainability performance a necessary tool for their establishment as technologically mature choices. On top of that, the innovative character of bio-based production, and therefore, of data availability and access on detailed process modelling, is a challenging point for decision makers to move towards this direction.

The scope of this PhD thesis is to support decisions in early stages of the development and design of biorefineries, on the basis of sustainability criteria with regard to their production processes over a range of impacts. Representative examples of impacts considered in this research work are the use of resources (such as water and energy), the environmental degradation of ecosystems (eutrophication, acidification, etc.) and the impacts on human health.

Life Cycle Assessment (LCA) is generally considered as a suitable methodology for the evaluation of the LCA metrics of processes. However, it requires large amount and often inaccessible process data at the early design stages. The present study provides an approach to streamline LCA for a broad set of biomass process chains. The proposed method breaks away from conventional LCA work in that its purpose is to support decision at early stages, assuming minimal use of data available and pointing to the most dominant LCA impacts, thus providing useful feedback to process design.

The study aims at the development of a framework for estimation of LCA metrics of bio-based chemicals and fuels using information which can be accessed in early design stages. Thus, assessments can be conducted “ahead of (detailed) design” without detailed process inventories, (i.e. mass and energy balances and emissions) and without models as process simulators and LCA software tools.

The innovative element of the present computational framework is that it supports decision making that can direct design choices in early stages, using methods such as decision trees that give approximate estimates, in the range of a class label, through a sequence of rules and/or neural networks when a numerical estimation is necessary, avoiding the analytical and time-consuming

steps to assess the possible design options which are the current practice. Instead, conventional methods start by simulating the individual production processes using simulation tools (e.g. Aspen Plus), analyze flows, compile inventory tables and use LCA softwares (e.g. SimaPro, Umberto).

Materials and Methods The proposed computational framework employs decision trees and neural networks as modeling techniques, which are able to analyze data and identify patterns and parameters, which formulate the environmental profile of biorefinery systems. Decision trees are used which form “if-then rules”, using a set of critical parameters of the process chain with respect to various environmental impacts. The models classify products into three classes, namely having low, medium and high environmental impact. Neural Networks were also employed as a commonly used method for mapping relations among input and output data and creating prediction models.

The primary information for training the models refer to the thirty-three products produced from various synthesis paths which represent the most important groups found in literature. Products are derived from 52 unit processes which form 92 study systems developed from the appropriate combination of these unit processes producing products of interest.

Twenty-three LCA metrics were selected as target attributes (one for each model), according to the ReCiPe and the Cumulative Energy Demand (CED) methods which provide a wide range of metrics for various environmental issues such as climate change, eutrophication, acidification, etc., and the non renewable fossil energy demand. Target attributes for the corresponding products were estimated using the LCA method according to the ISO 14040 for each study system. The functional unit, the reference flow on the basis of which the assessment and the overall analysis is referred, is 1kg of product. Values of LCA metrics of each observation of the dataset are also provided for three allocation approaches (mass, market price, substitution).

Descriptor variables refer to the molecular structure of the product of interest and process-chain related variables corresponding to chemistry, complexity and generic process conditions (e.g. process chain temperature ranges, efficiency factors etc., number of processing steps for the synthesis of the final product). Descriptor variables are arranged into two sets of 24 and 30 input variables depending on the level of access on early design stages, i.e. lab scale and conceptual design level respectively.

In total, 138 datasets are compiled (23 LCA metrics x 3 allocation approaches x 2 sets of full/reduced input attributes) for the modelling task.

Results and discussion The obtained results demonstrate that the average classification error for the decision trees ranges between 13.4% and 43.8% for the various LCA metrics and allocation approaches. Allocation approaches present a better classification performance (up to 25% error) compared to the substitution approach for many LCA metrics such as Climate Change, CED, and

Human Health. For the majority of models low and high output classes are characterized by better predictive performance compared to the medium class. The interpretability of selected decision trees is analysed in terms of pruning levels and “irrational” branches. The results of the application of the decision trees for recently published case studies show that nine out of thirteen cases and seven out of sixteen were correctly classified for CED and CC metrics, respectively. Additionally, cases where models overestimated and underestimated class labels were also quantified providing their suitability to support decision making in early stages of design.

Neural network models are able to estimate LCA metrics and their estimation capability is expressed as the average R^2_{CV} values (coefficient of determination) as a result of 500 iterations in a cross validation procedure. Values for R^2_{CV} range between close to 0 (e.g. for various environmental issues such as freshwater eutrophication (FE), freshwater ecotoxicity (FET), water depletion, etc. for all allocation scenarios) to 0.8 (for instance for energy and climate change related metrics).

Conclusions and recommendations The proposed approach provides a first generation of models in the form of computationally inexpensive and easily interpretable decision trees, that can be used as pre-screening tools for the environmental assessment of bio-based production ahead of detailed design and conventional LCA approaches. The transparent structure of the decision trees as well as the neural network modelling capabilities facilitate the identification of critical decision variables, thus providing insights for improvement in terms of process parameters, biomass feedstock or even targeted product.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο της διατριβής

Αντικείμενο της διατριβής είναι η υποστήριξη αποφάσεων στα αρχικά στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού βιοδυλιστηρίων με γνώμονα την αειφορία τους δηλαδή την επίδοσή τους ως προς ένα εύρος περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που σχετίζονται με τη λειτουργία των διεργασιών παραγωγής προϊόντων τους. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα επιπτώσεων που εξετάζονται στη διατριβή είναι η χρήση πόρων (νερού και ενέργειας), η περιβαλλοντική υποβάθμιση των οικοσυστημάτων (ευτροφισμός, οξίνιση κ.α.) και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Τα βήματα σχεδιασμού διεργασιών περιγράφονται αναλυτικά σε εργασίες συγγραφέων όπως για παράδειγμα των Ulrich (1984), Douglas (1988), Ray & Johnston (1989), Sinnott (2000), Seider et al. (1999), Biegler et al. (1997). Μεταξύ αυτών οι Grossmann et al. (1987) δίνουν έμφαση στην ευελιξία των βαθμών ελευθερίας κατά το σχεδιασμό μιας νέας διεργασίας (grass root design) και στον υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας κατά τον επανασχεδιασμό μιας υπάρχουσας (process retrofit) τονίζοντας ότι στη δεύτερη περίπτωση ο σχεδιαστής μηχανικός, εκτός από τη διερεύνηση των εναλλακτικών σχεδιαστικών λύσεων, καλείται να αντιμετωπίσει τους οικονομικούς περιορισμούς οι οποίοι επιβάλλουν την, κατά το μέγιστο δυνατό, επαναχρησιμοποίηση του υπάρχοντος εξοπλισμού.

Η έννοια της αειφορίας στα διάφορα στάδια σχεδιασμού περιέχεται σε εργασίες των Sugiyama et al. (2008), Azaragic & Perdan, (2000), Albrecht et al. (2010), οι οποίες εστιάζουν στα «*αρχικά στάδια σχεδιασμού*» (στάδια εργαστηριακής κλίμακας και μέρος του προκαταρκτικού σχεδιασμού). Ο όρος αυτός, σύμφωνα με τους συγγραφείς, αναφέρεται στο στάδιο όπου γεννιέται η βασική ιδέα για την παραγωγή ενός προϊόντος και η πληροφορία για τον τρόπο παραγωγής του προέρχεται από την εργαστηριακή κλίμακα όπου αποδεικνύεται η τεχνική εφικτότητα του τρόπου σύνθεσής του. Στο στάδιο αυτό παρέχεται εκείνος ο βαθμός πληροφορίας που είναι επαρκής στους μηχανικούς σχεδιασμού ώστε να σχεδιάσουν τις βασικές λειτουργίες της διεργασίας (βαθμός μετατροπής, συμπαραγόμενα προϊόντα, θερμότητα αντίδρασης κ.α.). Ωστόσο, η αποτίμηση της

αιφορίας των διεργασιών σε αυτό το στάδιο με σκοπό την επιλογή της περισσότερο βιώσιμης λύσης, απαιτεί μεγάλο και συχνά δυσπρόσιτο όγκο δεδομένων.

Η Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής (AKZ) θεωρείται ως η καταλληλότερη μέθοδος για την αποτίμηση της αιφορικής επίδοσης των διεργασιών (Finnveden et al., 2009; Guine´e et al., 2002), η οποία λαμβάνει υπόψιν, εκτός από τη λειτουργία των ίδιων των παραγωγικών διεργασιών, όλα τα στάδια του κύκλου ζωής των προϊόντων από την εξόρυξη των πρώτων υλών και την είσοδό τους στις εργοστασιακές μονάδες μέχρι και την τελική απόθεσή τους στο περιβάλλον με τη μορφή αποβλήτων.

Στόχος της διατριβής είναι η ανάπτυξη ενός μεθοδολογικού πλαισίου που εκτιμά δείκτες AKZ στα αρχικά στάδια σχεδιασμού των βιοδιυλιστηρίων και υποστηρίζει τη λήψη αποφάσεων, απαιτώντας ελάχιστη χρήση δεδομένων και αναδεικνύοντας τις κρίσιμες κατηγορίες επιπτώσεων στο περιβάλλον. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αποφάσεων που λαμβάνονται στα στάδια αυτά είναι η καταλληλότερη επιλογή της τεχνολογίας, από περιβαλλοντική και οικονομική σκοπιά, για την παραγωγή ενός προϊόντος ή η ευνοικότερη αξιοποίηση μιας τροφοδοσίας προς ένα σύνολο προϊόντων. Η αποτίμηση γίνεται σε επίπεδο συστήματος, βασίζεται δηλαδή στην ανάλυση εισροών και εκροών και προσφέρει χρήσιμη ανατροφοδότηση στα διάφορα στάδια σχεδιασμού των διεργασιών για τους σημαντικότερους παράγοντες που διαμορφώνουν την τιμή των δεικτών AKZ, μέσω των οποίων εκφράζεται ποσοτικά το ύψος μιας κατηγορίας επίπτωσης. Η συστημική προσέγγιση και η χρήση κρίσιμων παραμέτρων της προτεινόμενης μεθόδου είναι χαρακτηριστικά εμπνευσμένα από άλλους τομείς, όπως η ταχεία οικονομική αξιολόγηση κόστους κεφαλαίου διεργασιών χημικής βιομηχανίας, σύμφωνα με τη μέθοδο Taylor (Taylor, 1977).

Η προτεινόμενη μέθοδος αξιοποιεί τα νευρωνικά δίκτυα και τα δέντρα απόφασης ως τεχνικές αποτίμησης και υποστήριξης αποφάσεων, οι οποίες στοχεύουν στην ανάλυση της δομής και την εξαγωγή συσχετίσεων και κανόνων που διέπουν τη λειτουργία ενός εύρους περιπτώσεων βιοδιυλιστηρίων, γεγονός που αποτελεί πρωτοτυπία σε εργασίες AKZ.

Η πρωτογενής πληροφορία προέρχεται από τη συλλογή στοιχείων από ένα εύρος περιπτώσεων βιοδιυλιστηρίων τα οποία συνθέτουν μια βάση δεδομένων απαραίτητη για το πρώτο βήμα της παρούσας διατριβής. Η γνώση που εξάγεται έχει τη μορφή κανόνων διαφόρων αποφάσεων και παραμέτρων σχεδιασμού. Αποτελεί χρήσιμη ανατροφοδότηση, από ένα προχωρημένο στάδιο σχεδιασμού στο οποίο αναφέρονται οι περιπτώσεις που ανήκουν στη βάση δεδομένων για αξιοποίηση στα αρχικά στάδια σχεδιασμού και προσφέρει υποστήριξη στις αποφάσεις που είναι αναγκαίες κατά την έναρξη ενός έργου.

Η γνώση του βαθμού αιφορίας μιας διεργασίας κατά τα αρχικά στάδια ανάπτυξής της συνεισφέρει στην εξοικονόμηση αξιοσημείωτης προσπάθειας, τόσο σε χρόνο όσο και πόρους από την πλευρά των μηχανικών. Επίσης, η προτεινόμενη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως

εργαλείο κατάταξης (ranking) των διεργασιών αναδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο την ευνοϊκότερη επιλογή και διευκολύνοντας την απόρριψη εκείνων των σχεδιαστικών επιλογών που δεν πληρούν τις προϋποθέσεις ως προς ένα κριτήριο. Παράλληλα, πλεονεκτεί στην εφαρμογή, ειδικά για περιπτώσεις διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας, οι οποίες αντιπροσωπεύουν στην πλειοψηφία τους καινοτόμες τεχνολογίες, συχνά χαμηλής τεχνολογικής ωριμότητας συγκριτικά με τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής και η γνώση για αυτές προέρχεται από εργαστηριακή κλίμακα. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι συμβατικές μέθοδοι αποτίμησης αειφορίας όπως η Ανάλυση Κύκλου Ζωής είναι δύσκολο να εφαρμοστούν, γι' αυτό και η συνεισφορά της προτεινόμενης πρωτότυπης μεθόδου κινείται προς αυτή την κατεύθυνση.

1.2 Στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού διεργασιών

Η ανάπτυξη μιας διεργασίας ορίζεται ως η διαδικασία που ξεκινά από την απόφαση παραγωγής ενός συγκεκριμένου χημικού προϊόντος και τελειώνει με την εκκίνηση μιας πλήρως λειτουργικής μονάδας για την παραγωγή του. Συνήθως, αυτή ταυτίζεται με την ανάγκη κατασκευής μιας μονάδας, όταν πρόκειται για περιπτώσεις δημιουργίας ενός νέου προϊόντος με βελτιωμένες ιδιότητες ή με κάποιον εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ή λιγότερο συχνά με την τροποποίηση μιας υπάρχουσας διεργασίας. Η διάκριση των σταδίων μέχρι την παραγωγή ενός προϊόντος έχει υιοθετηθεί σε εργασίες σχετικές με εξειδικευμένα χημικά προϊόντα, φαρμακευτικά και φυτοπροστατευτικά προϊόντα από τους Uerdingen (2002) και Geisler (2003).

Σε κάθε περίπτωση, χρειάζονται τα κατάλληλα εργαλεία σχεδιασμού και λήψης αποφάσεων. Στην περίπτωση μιας νέας διεργασίας, τα διαθέσιμα δεδομένα είναι συνήθως πολύ περιορισμένα. Στο στάδιο αυτό καθοριστική είναι η συνεισφορά της χημείας και της χημικής μηχανικής. Αφενός, η πρώτη προδιαγράφει τα χαρακτηριστικά του νέου προϊόντος ως προς τη σύνθεσή του, (υγρή και στερεή μορφή, φυσικές και χημικές ιδιότητες) και διαμορφώνει τις προδιαγραφές για την ποιότητά του. Αφετέρου, η γνώση της χημικής μηχανικής διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον σχεδιασμό της παραγωγικής διαδικασίας, καθώς οι μηχανικοί καλούνται να πάρουν αποφάσεις σχετικά με την κλίμακα της παραγωγής, αλλά και να επιτύχουν τις προδιαγραφές που έχουν τεθεί από το στάδιο της χημικής έρευνας. Επίσης, καλούνται να ενδυναμώσουν την παραγωγή του προϊόντος μέσα από επιλογές βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών, να επιλέξουν μεταξύ διαφόρων εναλλακτικών τρόπων παραγωγής, να σχεδιάσουν λεπτομέρειες εξοπλισμού, (π.χ. σωληνώσεις, διατάξεις κ.α.), να προγραμματίσουν διεργασίες διαλείποντος έργου (batch processes) ή τον αυτόματο έλεγχο εκκίνησης και διακοπής λειτουργίας. Τέλος, η ανάλυση επικινδυνότητας και ο ποιοτικός έλεγχος είναι βασικά κριτήρια σε κάθε στάδιο σχεδιασμού.

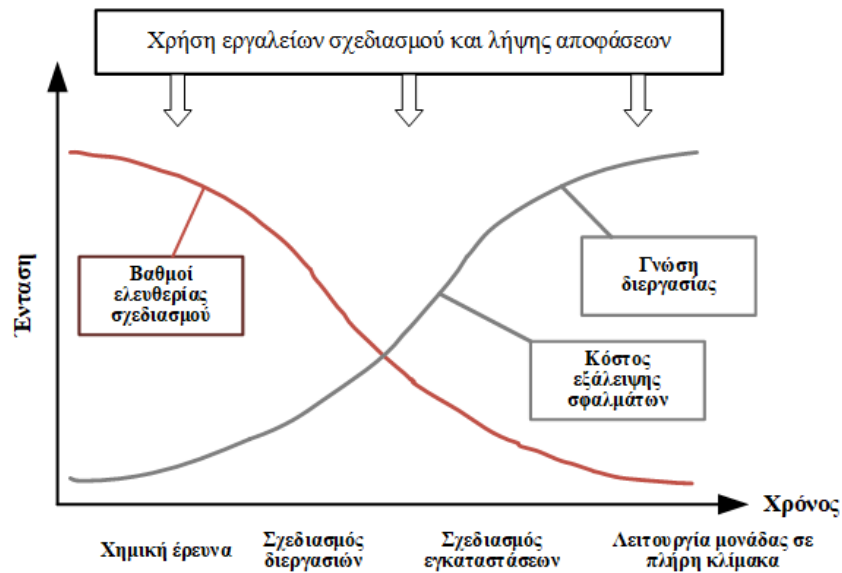
Σύμφωνα με τους Sinnott (2000), Heinzle & Hungerbühler (1997) και Sugiyama et al. (2008), η ανάπτυξη μιας διεργασίας ακολουθεί, γενικά, μια διαδοχή από διακριτά στάδια που ξεκινούν από την ιδέα του αρχικού προϊόντος έως την ανάπτυξη της διεργασίας. Κάθε στάδιο σχετίζεται με ένα διαφορετικό επίπεδο διαθέσιμων δεδομένων, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την αποτίμηση της αειφορίας. Αυτά είναι: η χημική έρευνα, ο προκαταρκτικός σχεδιασμός της διεργασίας (process design), ο λεπτομερής σχεδιασμός των εγκαταστάσεων (plant design) και η εκκίνηση της λειτουργίας της μονάδας διεργασίας (Σχήμα 1.1).

Στη *φάση χημικής έρευνας* διερευνώνται οι εφικτοί τρόποι σύνθεσης του επιθυμητού προϊόντος και προσδιορίζονται σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα για τις ουσίες που συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις. Πηγές δεδομένων σε αυτό το στάδιο αποτελούν τα εργαστηριακά πειράματα και τα βιβλιογραφικά δεδομένα και αφορούν στην απόδοση του κύριου προϊόντος, τον τύπο και την ποσότητα των παραπροϊόντων και τη θερμότητα της αντίδρασης.

Στη *φάση σχεδιασμού των διεργασιών (προκαταρκτικός σχεδιασμός)* αξιολογείται ένας αριθμός εναλλακτικών διεργασιών και επιλέγεται ένας αριθμός καλύτερων λύσεων (Hoffmann, 2001). Εδώ, η διεργασία αρχίζει και αναπαρίσταται με τη μορφή απλών διαγραμμάτων (block flow diagrams) (Turton et al., 2009) και στη συνέχεια, εκτός από την αντίδραση, εμπλουτίζεται με τα στάδια του διαχωρισμού και καθαρισμού του προϊόντος, με τη χρήση βοηθητικών ροών και διαλυτών, με το σχεδιασμό επεξεργασίας ροών αποβλήτων ενώ στο τέλος του σταδίου αυτού καταστρώνονται τα βασικά ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Σε αυτό το στάδιο, η έλλειψη πληροφορίας συμπληρώνεται με δεδομένα από πιλοτικές μονάδες.

Η *φάση σχεδιασμού των εγκαταστάσεων (λεπτομερής σχεδιασμός)* αφορά στην κατάστρωση λεπτομερών ισοζυγίων μάζας και ενέργειας για τις επιλεγμένες εναλλακτικές λύσεις, τον προσδιορισμό της καλύτερης διεργασίας, τον σχεδιασμό και τη διαστασιολόγηση του εξοπλισμού, τον αυτόματο έλεγχο, την αναγνώριση των βέλτιστων παραμέτρων λειτουργίας της διεργασίας και την τελική διαμόρφωση της διάταξης της εγκατάστασης. Στο τέλος αυτού του σταδίου, η μονάδα είναι έτοιμη να κατασκευαστεί.

Στην τελευταία φάση που είναι η *λειτουργία*, η χημική μονάδα είναι κατασκευασμένη και έχει ξεκινήσει να λειτουργεί.



Σχήμα 1. 1 Αναπαράσταση διαθέσιμης πληροφορίας και βαθμών ελευθερίας σχεδιασμού κατά τη διάρκεια ανάπτυξης μιας διεργασίας

Τα αρχικά στάδια ανάπτυξης διεργασιών χαρακτηρίζονται από ελάχιστη διαθέσιμη γνώση, ενώ πρέπει να ληφθούν σημαντικές αποφάσεις, ώστε να επιλεγεί η καταλληλότερη λύση μεταξύ διαφόρων εναλλακτικών επιλογών. Καθώς προχωρά η εξέλιξη της διεργασίας, οι βαθμοί ελευθερίας μειώνονται σταθερά, ενώ συνεχώς αυξάνονται οι γνώσεις για τη διεργασία και αυξάνεται ραγδαία το κόστος εξάλειψης εσφαλμένων επιλογών που έγιναν σε προηγούμενα στάδια.

1.3 Λήψη αποφάσεων σε διάφορα στάδια ανάπτυξης διεργασιών

Τα στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού μιας διεργασίας είναι αλληλένδετα με μια σειρά από αποφάσεις. Η έναρξη του έργου ξεκινά με την αναγκαιότητα υλοποίησης που είναι αποτέλεσμα της αναγνώρισης μιας οικονομικής ευκαιρίας ή/και κοινωνικής ανάγκης (π.χ. ανάγκη ενός νέου προϊόντος ή μιας νέας διεργασίας). Για παράδειγμα, μια χημική βιομηχανία αναγνωρίζει την ανάγκη των καταναλωτών για ένα νέο προϊόν ενώ παράλληλα αυτό το προϊόν θα της προσφέρει οικονομικό όφελος. Σε αυτό το στάδιο, οι βαθμοί ελευθερίας εκφράζονται ως η μεγάλη διαθεσιμότητα των εναλλακτικών τρόπων σύνθεσης, η επιλογή μεταξύ πολλών προϊόντων που καλύπτουν την ίδια λειτουργική ανάγκη, η επιλογή της τεχνολογίας παραγωγής και των διαφόρων τύπων τροφοδοσίας, των ενεργειακών πόρων, το φάσμα προϊόντων από τα οποία η οικονομία έχει ανάγκη, τα παραπροϊόντα από την παραγωγή ενός επιθυμητού προϊόντος, η αξιοποίησή τους, κ.α.

Σε αυτό το στάδιο, γίνεται μια πρώτη αξιολόγηση μεταξύ των επιλογών με βάση ποιοτικά κριτήρια και τη γνώμη εμπειρογνομόνων ενώ κάποιες απορρίπτονται (screening) στη βάση κριτηρίων αιεφορίας.

Ο βιώσιμος σχεδιασμός διεργασιών απαιτεί μια συστημική προσέγγιση στην οποία η αιεφορία δεν αντιμετωπίζεται ως ένα επιπλέον απαιτούμενο, αλλά ενσωματώνεται με συστηματικό τρόπο στα βήματα του σχεδιασμού. Αυτό σημαίνει ότι, εκτός των κριτηρίων, που παραδοσιακά χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό και τα οποία είναι οικονομικά και τεχνικά, τα περιβαλλοντικά και κοινωνικά θέματα πρέπει, επίσης, να ενσωματώνονται παράλληλα σε κάθε επίπεδο ανάπτυξης.

Διάφορες εργασίες εστιάζουν στη δυνατότητα χρήσης εργαλείων λήψης αποφάσεων, όπως είναι η AKZ στην επιλογή μεταξύ διαφόρων σχεδιαστικών λύσεων (Azapagic, 1999) αλλά και στη δυνατότητα εφαρμογής της στα διάφορα στάδια σχεδιασμού και ανάπτυξης μιας διεργασίας (Azapagic et al., 2006; Keoleian, 1993).

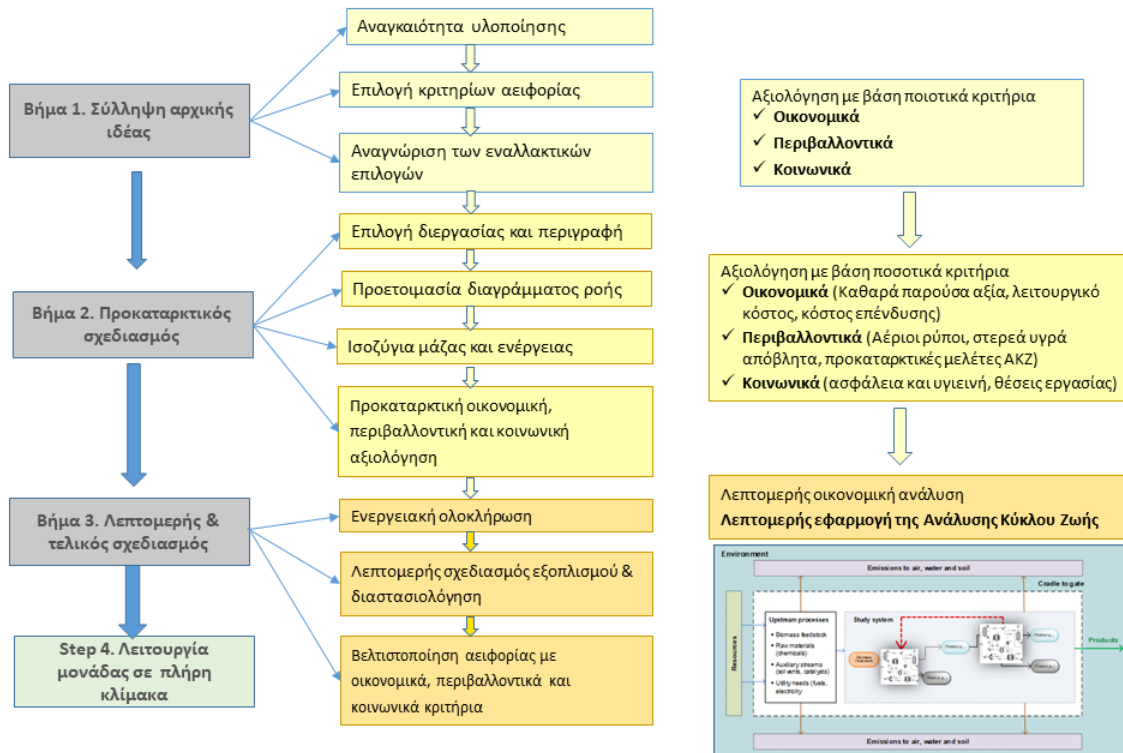
Στη φάση του προκαταρκτικού σχεδιασμού, η εφαρμογή AKZ πλήρους κλίμακας περιορίζεται αυστηρά από τον μη καθορισμένο χαρακτήρα του συστήματος προϊόντων. Ένα ολοκληρωμένο ποσοτικό μοντέλο είναι δύσκολο να αναπτυχθεί και να εφαρμοστεί για ένα τέτοιο σύστημα. Σε αυτή τη φάση σχεδιασμού, οι τεχνικές AKZ βασίζονται σε ποιοτική ή ημι-ποσοτική πληροφορία και οι λίστες κριτηρίων ελέγχου θεωρούνται πλέον χρήσιμα εργαλεία. Οι κατευθυντήριες γραμμές και οι λίστες κριτηρίων ελέγχου κατευθύνουν τους σχεδιαστές στις παραμέτρους που πρέπει να λαμβάνουν υπόψη κατά την εξέλιξη του έργου, όπως κανόνες για την ανακύκλωση της συσκευασίας ή της επεξεργασίας των προϊόντων μετά τη χρήση τους.

Το στάδιο του προκαταρκτικού σχεδιασμού προϋποθέτει, τελικά, μια επιλογή η οποία θα μελετηθεί λεπτομερώς μέχρι το τέλος. Χαρακτηριστικές αποφάσεις που λαμβάνονται κατά το στάδιο του προκαταρκτικού σχεδιασμού είναι η επιλογή του τόπου κατασκευής της μονάδας και ο βαθμός ολοκλήρωσής της με άλλες μονάδες, καθώς είναι καθοριστική για τη βιωσιμότητά της, όσον αφορά στην πρόσβασή της σε υποδομές, σε νομοθεσίες και σε κανονισμούς στους οποίους υπόκειται (Οδηγία για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης, Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές).

Στάδια ανάπτυξης διεργασίας

Βήματα σχεδιασμού

Εργαλεία λήψης αποφάσεων



Σχήμα 1. 2 Στάδια ανάπτυξης διεργασίας, αποφάσεις και εργαλεία λήψης αποφάσεων

Η αξιολόγηση της περιβαλλοντικής αιεφορίας βασίζεται στην έκφραση δύο τύπων δεικτών, τις ροές εκπομπών και αποβλήτων και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η πρώτη κατηγορία μπορεί να προκύψει από το στάδιο του προκαταρκτικού σχεδιασμού αξιοποιώντας πληροφορίες για τις ροές αποβλήτων (αέριοι ρύποι, υγρά και στερεά απόβλητα) που προκύπτουν από τα διαγράμματα ροής. Η αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων γίνεται με μια συστημική θεώρηση μεταφράζοντας τις ροές αποβλήτων και λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα βήματα μετασχηματισμού των ροών σε μια προσέγγιση πλήρους κύκλου ζωής «cradle to grave» (δηλαδή από την εξόρυξη πρώτων υλών μέχρι και την απόθεση των προϊόντων στο περιβάλλον).

Στο στάδιο του λεπτομερούς σχεδιασμού λαμβάνονται αποφάσεις για την επιλογή του εξοπλισμού, τη βελτιστοποίηση της μονάδας ενώ επιλέγεται η πιο ωφέλιμη από πλευράς αιεφορίας σχεδιαστική λύση μεταξύ διαφόρων εφικτών λύσεων. Η περιβαλλοντική και ενεργειακή διάσταση της αιεφορίας με ΑΚΖ απαιτεί δεδομένα προερχόμενα από διαγράμματα ροής και χρήση υπολογιστικών εργαλείων. Στην εργασία του Keoleian (1993), τονίζεται επίσης ο βαθμός δυσκολίας εφαρμογής ΑΚΖ πλήρους κλίμακας ανάλογα με το βαθμό πολυπλοκότητας του

συστήματος που εξετάζεται και η χρονική υστέρηση μεταξύ του σχεδιασμού και της αξιολόγησης μιας διεργασίας. Η πολυπλοκότητα του συστήματος επηρεάζει, με τον τρόπο αυτό, την πολυπλοκότητα της ανάλυσης. Ο αριθμός των υλικών και των σταδίων επεξεργασίας θα καθορίσει το επίπεδο προσπάθειας που απαιτείται για τη διεξαγωγή της ανάλυσης. Οι AKZ σύνθετων προϊόντων, όπως τα αυτοκίνητα, απαιτούν τεράστιους πόρους για να υλοποιηθούν αλλά και χρόνο μεταξύ του σχεδιασμού, της παραγωγής και του χρόνου ζωής μέχρις ότου μια πλήρης ανάλυση να έχει ικανοποιητικό επίπεδο πληροφορίας για να πραγματοποιηθεί. Οι περισσότερες μελέτες που είναι διαθέσιμες στο κοινό αναφέρονται σε σχετικά απλά προϊόντα, τα οποία συχνά αποτελούνται από μεμονωμένα υλικά, και η παρούσα συνεισφορά αποτελεί ένα πρώτο βήμα σε αυτή την κατεύθυνση.

1.4 Κριτήρια αξιολόγησης αειφορίας διεργασιών

Σε κάθε στάδιο ανάπτυξης μιας διεργασίας απαιτούνται κριτήρια αειφορίας και μέθοδοι, ικανά να αποτιμήσουν την επίδοση των διαφόρων εναλλακτικών επιλογών, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση και τον προσδιορισμό των πιο κρίσιμων επιλογών. Γενικά, υπάρχουν τρεις βασικές συνιστώσες της αειφορίας: η οικονομική, η περιβαλλοντική και η κοινωνική, όπως παρουσιάζονται στις εργασίες των Azaragic et al. (2006), Azaragic & Perdan (2011) και IChemE, (2003). Οι συνιστώσες αυτές είναι προσαρμοσμένες ειδικά για την περίπτωση της χημικής βιομηχανίας και παρουσιάζουν μια ολοκληρωμένη εικόνα των κριτηρίων που λαμβάνονται υπόψη κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού. Ειδικά για τα αρχικά στάδια σχεδιασμού, όπου δεν είναι ξεκάθαρο ποιες εναλλακτικές επιλογές σχεδιασμού υπάρχουν και ποια ζητήματα αειφορίας μπορεί να σχετίζονται με τη μονάδα που αναπτύσσεται, ή όταν υπάρχει ανάγκη να σχεδιαστεί μια νέα μονάδα, τότε ο μηχανικός στρέφεται προς μια σειρά γενικά αποδεκτών κριτηρίων που βρίσκουν εφαρμογή στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Τέτοια παραδείγματα κριτηρίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Για παράδειγμα, αντιπροσωπευτικά οικονομικά κριτήρια σε μικροοικονομικό επίπεδο περιλαμβάνουν παράγοντες, όπως είναι το πάγιο και τα λειτουργικά κόστη, τα κέρδη ενώ σε μακροοικονομικό επίπεδο περιλαμβάνουν την προστιθέμενη αξία, τους φόρους και τις επενδύσεις για πρόληψη ρύπανσης, υγιεινή και ασφάλεια εγκαταστάσεων. Τα περιβαλλοντικά κριτήρια περιλαμβάνουν την αποτίμηση των αποβλήτων και των εκπομπών στο περιβάλλον, που προέρχονται από τη λειτουργία των διεργασιών. Επιπλέον, αφορούν και στις επιπτώσεις ευρύτερης κλίμακας που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής των ροών. Οι ροές αυτές εισέρχονται σε μια διεργασία και αφορούν στην εξόρυξη πρώτων υλών, στην τροφοδοσία τους προς άλλες διεργασίες, στη χρήση των προϊόντων που παράγονται από τις μελετώμενες διεργασίες και την απόθεσή τους στο περιβάλλον. Οι επιπτώσεις αυτές εκφράζονται με τη μορφή της κλιματικής αλλαγής, της οξίνισης, της τοξικότητας στον άνθρωπο κ.α. Η κοινωνική διάσταση περιλαμβάνει

την υγιεινή και ασφάλεια εγκαταστάσεων, τόσο για τους εργαζόμενους, όσο για το κοινωνικό σύνολο, καθώς οι καταναλωτές είναι οι τελικοί χρήστες των παραγόμενων προϊόντων και υπηρεσιών. Άλλα κοινωνικά κριτήρια είναι οι πιθανές θέσεις εργασίας που σχετίζονται με τη διεργασία, η όχληση και η δημόσια αποδοχή, τα οποία είναι αναγκαία για την ομαλή ανάπτυξη και λειτουργία της μονάδας σε μακροχρόνια βάση.

Η παρούσα διατριβή εστιάζει στην περιβαλλοντική διάσταση της αειφορίας εξετάζοντας δείκτες που σχετίζονται με επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και εξάντληση πόρων. Όμως, το γεγονός ότι εκτιμά και αθροιστικούς δείκτες που προτείνονται από μεθόδους της ΑΚΖ, όπως ο δείκτης που αξιολογεί ποσοτικά τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, μπορεί να αποτελέσει χρήσιμη πληροφορία για να υποστηρίξει και άλλες διαστάσεις της αειφορίας.

Πίνακας 1. 1 Παραδείγματα κριτηρίων αειφορίας που χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό διεργασιών

Οικονομικά κριτήρια	Περιβαλλοντικά κριτήρια	Κοινωνικά κριτήρια
Μικρο-οικονομικά	Χρήση ενέργειας	Δημιουργία θέσεων εργασίας
Κόστος κεφαλαίου	Χρήση νερού	Ασφάλεια και υγιεινή εργαζομένων
Λειτουργικά κόστη	Εκπομπές στην ατμόσφαιρα	Ασφάλεια και υγιεινή πολιτών
Αποδοτικότητα	Εκπομπές σε υδάτινους	Ασφάλεια και υγιεινή
Επενδύσεις (πχ παροπλισμός, υγιεινή και ασφάλεια κτλ)	Στερεά απόβλητα	Οχλήσεις (οσμή, θόρυβος, οπτική επίδραση, μεταφορά)
Μακρο-οικονομικά	Παγκόσμια υπερθέρμανση	Κοινωνική αποδοχή
Προστεθέμενη αξία	Καταστροφή του όζοντος	
Φόροι (πράσινοι φόροι, φόρος άνθρακα)	Οξίνιση	
Άλλες επενδύσεις(πρόληψη ρύπανσης, ασφάλεια εγκαταστάσεων, παροπλισμός)	Φωτοχημική ρύπανση	
Πιθανά κόστη για περιβαλλοντικές υποχρεώσεις	Ευτροφισμός	
	Τοξικότητα στον άνθρωπο	
	Τοξικότητα σε χερσαία και υδατικά συστήματα	

1.5 Πεδίο εφαρμογής της προτεινόμενης μεθόδου

Το μεθοδολογικό πλαίσιο που προτείνεται, υποστηρίζει τη λήψη αποφάσεων με βάση την περιβαλλοντική διάσταση της αειφορίας, λαμβάνοντας υπόψη ένα εύρος κριτηρίων περιβαλλοντικής προστασίας. Εφαρμόζεται στα αρχικά στάδια ανάπτυξης μιας διεργασίας, δηλαδή κατά την εργαστηριακή έρευνα και τον προκαταρκτικό σχεδιασμό της. Για μια τέτοια

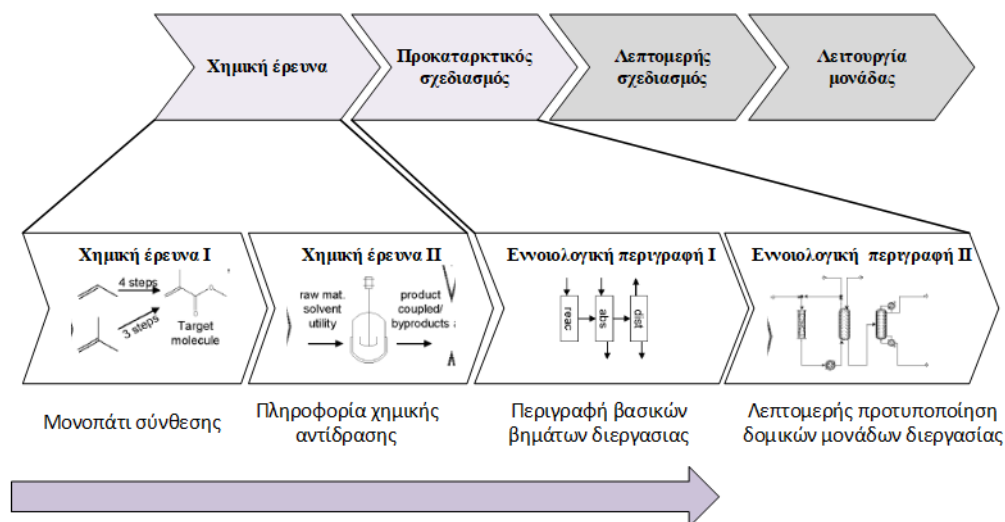
εκτίμηση, είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθούν όσο το δυνατόν περισσότερες ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες που είναι διαθέσιμες σε αυτά τα στάδια ανάπτυξης. Η εργασία των Sugiyama et al. (2008) αποτελεί ένα σημαντικό βήμα προς αυτήν την κατεύθυνση. Η προσέγγισή τους λαμβάνει υπόψη παράγοντες, όπως το κόστος των πρώτων υλών, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και την ανάλυση επικινδυνότητας για περιπτώσεις προϊόντων πετροχημικής βιομηχανίας. Η εργασία των Patel et al. (2012) συνέχισε προς αυτή την κατεύθυνση τροποποιώντας τη μέθοδο που προτείνεται από τους Sugiyama et al. (2008) ώστε να εφαρμοστεί για αξιολόγηση διεργασιών βιομάζας και για συγκριτική αξιολόγηση με αντίστοιχες πετροχημικές και την εμπλούτισε με παραμέτρους που σχετίζονται άμεσα με αυτού του είδους τις διεργασίες, όπως είναι η παρουσία βημάτων προεπεξεργασίας της βιομάζας ή ο αριθμός συμπαραγόμενων προϊόντων.

Το Σχήμα 1. 3 δείχνει την πορεία ανάπτυξης μιας διεργασίας και τα στάδια στα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί η προτεινόμενη μέθοδος. Αυτά στην παρούσα ανάλυση υποδηλώνονται με τον όρο «αρχικά στάδια ανάπτυξης μιας διεργασίας» σύμφωνα με τους Sugiyama et al. (2008) και είναι:

- Η χημική έρευνα
- Ο προκαταρκτικός σχεδιασμός της διεργασίας

Η προτεινόμενη μέθοδος στη διατριβή βρίσκει εφαρμογή μέχρι το επίπεδο του προκαταρκτικού σχεδιασμού εννοιολογικού επιπέδου I, πριν ακόμα, δηλαδή, διαμορφωθούν τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Αυτό το επίπεδο διαμορφώνει και το μέγιστο βαθμό πληροφορίας που θα απαιτούν οι μεταβλητές, ώστε να είναι δυνατή η εκτίμηση σε αρχικά στάδια.

Ο λόγος που ο βαθμός της απαιτούμενης πληροφορίας περιορίζεται στο επίπεδο I του προκαταρκτικού σχεδιασμού είναι ότι μεγαλύτερη λεπτομέρεια θα οδηγούσε σε απαίτηση δεδομένων που θα προέρχονταν από λεπτομερή σχεδιασμό και σε βαθύτερη γνώση της παραγωγικής διαδικασίας. Άλλωστε, σε ένα τέτοιο προχωρημένο επίπεδο ανάλυσης θα ήταν εφικτή η εκπόνηση μιας αναλυτικής αξιολόγησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων με AKZ.



Σχήμα 1. 3 Αρχικά στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού στα οποία εφαρμόζεται η προτεινόμενη μέθοδος

Τα επίπεδα εφαρμογής της προτεινόμενης μεθόδου καθώς και τα σχετικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα ανά επίπεδο αναλύονται στη συνέχεια.

Επίπεδο χημικής έρευνας

Βασικοί στόχοι αυτού του επιπέδου είναι η απόδοση και η ποιότητα του προϊόντος. Η πληροφορία που αντλείται από αυτό το επίπεδο I είναι η γνώση των μεθόδων χημικής σύνθεσης, καθώς, επίσης και όλοι οι εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής ενός προϊόντος. Δεδομένου ότι τα ποσοτικά δεδομένα για την παραγωγή του προϊόντος βασίζονται αποκλειστικά σε στοιχειομετρικές αναλογίες της αντίδρασης και ο βαθμός απόδοσης θεωρείται 100% χωρίς να λαμβάνεται υπόψιν πιθανή περίσσεια ποσότητα αντιδρώντων από αυτό το στάδιο δεν αποκτάται καμία ποσοτική πληροφορία. Στο επίπεδο εργαστηριακής κλίμακας II, οι πληροφορίες βασίζονται σε εργαστηριακά πειράματα και καταστρώνονται στοιχειώδη ισοζύγια μάζας και ενεργειακές απαιτήσεις, όπως η ενθαλπία της αντίδρασης, καθώς και πληροφορίες αντίδρασης, όπως ο βαθμός μετατροπής, εκλεκτικότητα σε προϊόν/παραπροϊόντα, θερμοκρασία και πίεση αντίδρασης, τύπος βοηθητικών μέσων, διαλύτη, καταλύτη κ.α. και βασικές ποσοτικές πληροφορίες. Στη βάση αυτών των πληροφοριών δομούνται και τα επόμενα στάδια σχεδιασμού, τα οποία στοχεύουν στην αξιοποίηση των βασικών αρχών μάζας και ενέργειας και στην εφαρμογή σε μεγαλύτερη κλίμακα. Κύριες πηγές πληροφορίας για τα επίπεδα εργαστηριακής κλίμακας είναι η βιβλιογραφία και τα πειράματα.

Επίπεδο προκαταρκτικού σχεδιασμού

Αφού προσδιοριστεί το επίπεδο χημικής έρευνας και τα μονοπάτια παραγωγής του προϊόντος, δηλαδή, οι χημικές αντιδράσεις μέσω των οποίων θα παραχθεί το επιθυμητό προϊόν, επόμενος στόχος είναι η διαμόρφωση των βασικών λειτουργιών της διεργασίας. Εδώ, επιχειρείται μια

εννοιολογική αναπαράσταση της διαδικασίας παραγωγής, όπου οι διεργασίες παραγωγής περιλαμβάνουν τη βασική αντίδραση και παράλληλα εμπλουτίζεται με πληροφορίες που αφορούν στις ανάντη και κατάντη μονάδες που σχετίζονται με τη βασική αντίδραση. Οι εν λόγω μονάδες είναι οι τεχνικές διαχωρισμού των προϊόντων (π.χ. μια τυπική σειρά είναι η έκπλυση, απορρόφηση και απόσταξη) ως ένα επιθυμητό επίπεδο καθαρότητας, μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων και προδιαγραφές εξοπλισμού. Οι πληροφορίες που απαιτούνται στο στάδιο αυτό είναι ίδιες με εκείνες του σταδίου της χημικής έρευνας, με τη διαφορά ότι εδώ είναι δυνατό να έχουν αναβαθμιστεί και επαληθευτεί από σχετικές εργαστηριακές έρευνες και να έχουν εμπλουτιστεί με επιπλέον δευτερεύουσες αντιδράσεις. Τα μοντέλα προσομοίωσης είναι απλά και δεν απαιτούν τη χρήση χημικών κινητικών ή πολύπλοκων μοντέλων διαχωρισμού στις αποστακτικές στήλες.

Στο στάδιο εννοιολογικής αναπαράστασης II περιγράφονται με μεγαλύτερο βαθμό λεπτομέρειας οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών στις αποστακτικές στήλες (πητικότητες για προσομοίωση θερμοδυναμικής ισορροπίας) και οι κινητικές των αντιδράσεων. Τέλος, σε αυτό το στάδιο μπορεί να εφαρμοστεί ενεργειακή ολοκλήρωση μέσα από βασικές γνώσεις θερμοκρασίας ρευμάτων και βασικών σταδίων διαχωρισμού και καθαρισμού του τελικού προϊόντος.

1.6 Παράδειγμα εφαρμογής της διατριβής

Η λήψη αποφάσεων στο στάδιο έναρξης ενός έργου είναι μια δύσκολη διαδικασία η οποία βασίζεται στην επιλογή μιας ή περισσότερων εναλλακτικών λύσεων λαμβάνοντας υπόψη οικονομικά, περιβαλλοντικά και κοινωνικά κριτήρια σε συνθήκες υψηλής αβεβαιότητας. Ειδικά για την περίπτωση των βιοδυλιστηρίων, τυπικές κατηγορίες αποφάσεων αφορούν στην πιο ωφέλιμη, από οικονομικής πλευράς, αξιοποίηση της βιομάζας προς ένα ευρύ φάσμα υποψήφιων προϊόντων με κατά το δυνατό χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ορυκτά ισοδύναμα προϊόντα τους. Εναλλακτικά, μια αντίστοιχη απόφαση θα μπορούσε να σχετίζεται με την παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος μέσω του πιο ωφέλιμου τρόπου παραγωγής του από περιβαλλοντική ή οικονομική σκοπιά μεταξύ διαφόρων εναλλακτικών επιλογών.

Οι παραδοσιακές μέθοδοι αποτίμησης αειφορίας (όπως η Ανάλυση Κύκλου Ζωής και η κοστολόγηση μονάδων κτλ.) είναι πιο κατάλληλες για εφαρμογή στα μεταγενέστερα στάδια σχεδιασμού εκεί όπου υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα και σε μεγάλο βαθμό λεπτομέρειας. Όμως, η πρόσβαση σε πληροφορία είναι αντιστρόφως ανάλογη των βαθμών ελευθερίας κατά τη λήψη αποφάσεων κατά τη διάρκεια ανάπτυξης ενός έργου.

Επομένως, η ανάγκη για εξοικονόμηση χρόνου και πόρων καθιστά σημαντική την υποστήριξη της λήψης αποφάσεων σε αρχικά στάδια σχεδιασμού με απλές και υπολογιστικά ανέξοδες μεθόδους ώστε να είναι δυνατή η ενσωμάτωση της έννοιας της αειφορίας όταν οι βαθμοί ελευθερίας δεν

είναι ακόμα κορεσμένοι. Για την επίτευξη αυτής της προσέγγισης στο στάδιο έναρξης ενός έργου, είναι απαραίτητη η γνώση παραμέτρων που συμβάλλουν σημαντικά στη διαμόρφωση της αειφορικής επίδοσής του, οι οποίες μπορούν να προσφέρουν εκείνο τον ελάχιστο αλλά επαρκή βαθμό πληροφορίας που θα καλύψει το κενό γνώσης και θα υποστηρίξει τις εκτιμήσεις της αειφορίας πριν από τον λεπτομερή σχεδιασμό.

Για παράδειγμα στο Σχήμα 1. 4 παρουσιάζεται μια σειρά προϊόντων τα οποία μπορούν να παραχθούν μέσω θερμοχημικής επεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας. Επιπλέον, το Σχήμα 1. 4 παρουσιάζει διάφορες τεχνολογικές επιλογές για την παραγωγή ενός επιθυμητού προϊόντος, όπως για παράδειγμα το αιθυλένιο. Η εφαρμογή μιας μεθόδου αξιολόγησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων, όπως είναι η AKZ, είτε για την εύρεση υποσχόμενων τεχνολογικών επιλογών και μονοπατιών για τη μετατροπή της βιομάζας είτε για την παραγωγή αιθυλενίου από διάφορα μονοπάτια απαιτεί σημαντική προσπάθεια προτυποποίησης που στις περισσότερες των περιπτώσεων ισοδυναμεί με εργασία πολλών ανθρωπομηνών, ώστε να ολοκληρωθεί ο σχεδιασμός των διεργασιών αλλά και η ολοκλήρωσή τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα με στόχους σχεδιασμού διεργασιών βιομάζας και αντίστοιχα πακέτα εργασίας αποτελούν δύο ερευνητικά έργα, το ABC (Assessing Biomass to Chemicals) που χρηματοδοτήθηκε από το τμήμα περιβάλλοντος DEFRA του Ηνωμένου Βασιλείου (Kokossis et al., 2013; Tsakalova et al., 2015) και το έργο FP7 BIOCORE (The Biocore project, 2010-2014).

Συγκεκριμένα, η πλατφόρμα του αερίου σύνθεσης αποτελείται από 12 διεργασίες και παράγει 14 διαφορετικά προϊόντα μετά από τον κατάλληλο συνδυασμό αυτών των διεργασιών. Η εφαρμογή της μεθόδου AKZ για τα μονοπάτια σύνθεσης αυτών των προϊόντων προϋποθέτει την προετοιμασία 12 ανεξάρτητων διαγραμμάτων ροής καθένα από τα οποία περιέχει έναν αριθμό από μικρότερες λειτουργικές μονάδες που πρέπει να μοντελοποιηθούν και την επιλογή μιας σειράς παραμέτρων σχεδιασμού όπως η αναλογία μάζας των συμπαραγόμενων προϊόντων (π.χ. αναλογία προπυλενίου/αιθυλενίου), οι απαιτήσεις σε βοηθητικές παροχές (νερό, ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα), η ενεργειακή ολοκλήρωση και ο βαθμός ανάκτησης της θερμότητας στον κύκλο του ατμού για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (π.χ. η συμπαραγωγή αερίου σύνθεσης με ηλεκτρική ενέργεια από τη μονάδα αεριοποίησης).

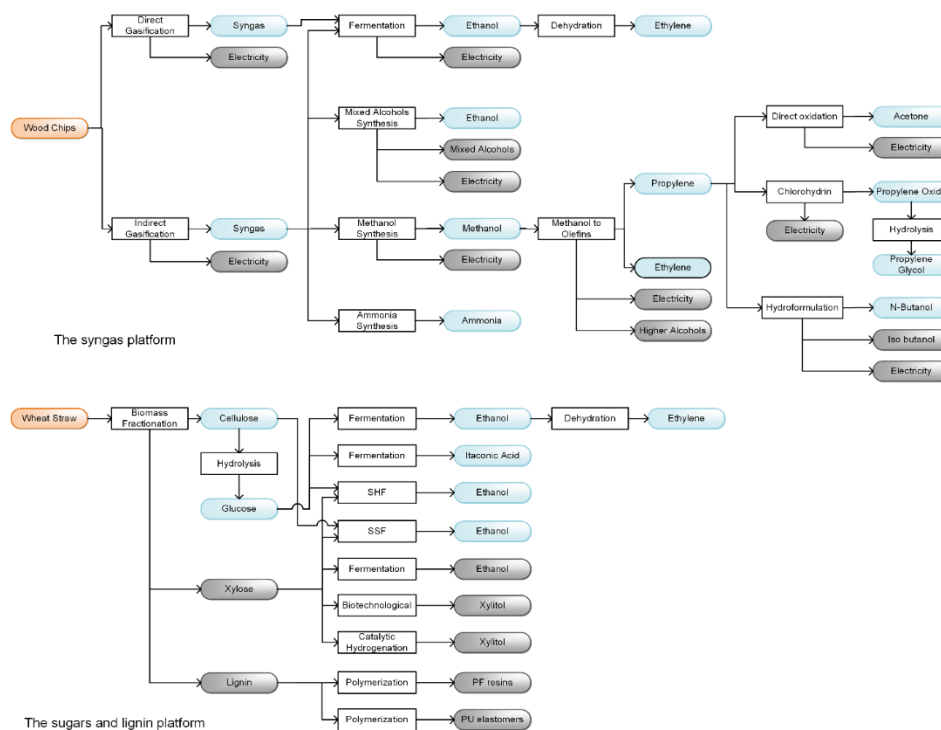
Για την πλατφόρμα του αερίου σύνθεσης, η προτυποποίηση απαιτεί την ανάλυση 44 εισερχόμενων και 57 εξερχόμενων ροών σε σχέση με τη σύνθεσή τους και το χαρακτηρισμό τους ως προϊόντα ανάντη διεργασιών, ως φυσικοί πόροι ή απόβλητα. Στην πρώτη περίπτωση, τα προϊόντα χρησιμοποιούνται στις διεργασίες ως βοηθητικές παροχές για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών, ή ως αντιδρώντα και διαλύτες. Στην περίπτωση αυτή, για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διεργασιών με AKZ οι ροές αυτές πρέπει να αντιστοιχηθούν με βάσεις δεδομένων AKZ (όπως η Ecoinvent) και να επιλεγούν αντιπροσωπευτικές διεργασίες που παράγουν ισοδύναμα προϊόντα ώστε να εκτιμηθεί η επίπτωση που σχετίζεται με όλα τα ανάντη στάδια που

συμμετέχουν έμμεσα στον τρόπο παραγωγής τους. Στην περίπτωση που μια ροή χαρακτηριστεί ως πόρος (π.χ. αέρας και επιφανειακά ύδατα) πρέπει να αποδοθούν συντελεστές χαρακτηρισμού που δείχνουν τη συνεισφορά του σε μια περιβαλλοντική κατηγορία ή ως απόβλητο που απαιτεί κατάλληλα μοντέλα επεξεργασίας αποβλήτων, αντίστοιχα.

Παρόμοια προσπάθεια μοντελοποίησης για την επιλογή του πιο βιώσιμου τρόπου παραγωγής αιθυλενίου από τις πλατφόρμες του αερίου σύνθεσης και των σακχάρων/λιγνίνης φαίνεται στο Σχήμα 1. 4. Τα μονοπάτια παραγωγής αιθυλενίου συμπεριλαμβανομένων των σεναρίων επεξεργασίας των συμπαραγόμενων προϊόντων είναι 8 όπως περιγράφεται στο Παράρτημα, (Πίνακες I1 και I2) ενώ για να κατασκευασθούν αυτά τα σενάρια απαιτούνται 14 διαφορετικά διαγράμματα ροής για τις αντίστοιχες διαδρομές και διαμόρφωση των αντίστοιχων σεναρίων σχημάτων βιοδιυλιστηρίων.

Μόλις εφαρμοστεί η λεπτομερής μέθοδος AKZ, εξετάζονται ενδεχόμενες βελτιώσεις των αποτελεσμάτων μέσω της αναγνώρισης και της τροποποίησης των παραμέτρων με τη μεγαλύτερη βαρύτητα (π.χ. βαθμός απόδοσης μιας διεργασίας, χρήση ενός διαλύτη με υψηλή τοξικότητα κατά την παραγωγική του διαδικασία η οποία επιβαρύνει το περιβαλλοντικό προφίλ της διεργασίας στην οποία χρησιμοποιείται κτλ.).

Η χρησιμότητα και πρωτοτυπία της διατριβής έγκειται στο να υπογραμμίζει πολλές από αυτές τις παραμέτρους των οποίων η γνώση είναι δυνατόν να ανακτηθεί όσο το δυνατό νωρίτερα κατά την ανάπτυξη μιας διεργασίας και σίγουρα πριν από τις λεπτομερείς προσομοιώσεις και τις δοκιμές στα μετέπειτα στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού.



Σχήμα 1. 4 Παραδείγματα βιοδιυλιστηρίων στα οποία οι μέθοδοι αποτίμησης αιφορίας μπορούν να εφαρμοστούν

1.7 Ανασκόπηση μεθόδων αξιολόγησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί αρκετές προσεγγίσεις με στόχο την αξιολόγηση της βιωσιμότητας της παραγωγής χημικών προϊόντων. Οι προσεγγίσεις αυτές διαφοροποιούνται ως προς το βαθμό απαιτούμενης πληροφορίας και ως προς την πληρότητά τους να καλύπτουν διάφορες πτυχές της αιφορίας. Οι 12 αρχές της «πράσινης χημείας» και της «πράσινης μηχανικής» που διατυπώθηκαν από τους Anastas & Zimmerman (2003), Anastas & Warner (1998), θεωρήθηκαν ως πρωτοποριακές ερευνητικές εργασίες που παρείχαν κατευθυντήριες γραμμές, ποιοτικής μορφής τόσο για την αποτίμηση αιφορίας σε εργαστηριακό επίπεδο όσο και στο στάδιο σχεδιασμού προϊόντων και διεργασιών. Αυτές οι προσεγγίσεις, παρόλο που δεν παρείχαν αναλυτικά βήματα για την εφαρμογή τους με συστηματικό τρόπο, υιοθετήθηκαν σε πραγματικές περιπτώσεις βιομηχανιών - χημική, φαρμακευτική και μεταποιητική βιομηχανία - αποδεικνύοντας τη συνεισφορά τους στη βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης των μονάδων (Diwekar, 2003; McDonough, Braugart, & Anastas, 2003).

Μια πρώτη προσπάθεια ποσοτικής έκφρασης των αρχών της πράσινης χημείας για την αξιολόγηση των μονοπατιών σύνθεσης οργανικών προϊόντων διατυπώθηκε από τους Curzons et al. (2001) και Constable et al. (2002) για τον κλάδο της φαρμακευτικής. Το πλαίσιο της μεθόδου που προτείνεται στην εργασία τους προσφέρει τη δυνατότητα αξιολόγησης νέων μονοπατιών σύνθεσης ενώ μια

πρότυπη βάση δεδομένων περιλαμβάνει ένα εύρος από χημικές αντιδράσεις ικανό να επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση για περιπτώσεις διεργασιών και μονοπατιών σύνθεσης που δεν ανήκουν στο δείγμα δεδομένων. Η σύγκριση βασίζεται σε ένα σύνολο από περιβαλλοντικούς δείκτες (όπως οικονομίας ατόμου (atom economy), απόδοσης του άνθρακα (carbon efficiency), απόδοσης της αντίδρασης (reactants mass efficiency), κ.λπ.) και οικονομικούς δείκτες (κόστος πρώτων υλών). Στο ίδιο σκεπτικό, το εργαλείο Eco-Scale, μια μέθοδος αξιολόγησης βασισμένη σε ένα σύστημα βαθμολόγησης χρησιμοποιεί ποιοτικούς και ποσοτικούς δείκτες υποστηρίζοντας την αξιολόγηση της σύνθεσης οργανικών προϊόντων ήδη από το στάδιο της εργαστηριακής κλίμακας (Van Aken et al., 2006).

Μια σειρά περισσότερο αναλυτικών μεθόδων περιλαμβάνουν στοιχεία οικονομικής ανάλυσης, περιβαλλοντικής επίδοσης και αξιολόγησης κοινωνικών επιπτώσεων ενσωματώνοντας την έννοια του κύκλου ζωής. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι εργασίες των Azapagic & Perdan (2000), η μέθοδος GREENSCOPE (Gonzalez & Smith, 2003; Ruiz-Mercado et al., 2012) και η μέθοδος PROSUITE (Blok et al., 2013) οι οποίες χρησιμοποιούν δείκτες ομαδοποιημένους σε κατηγορίες ανάλογα με την πτυχή της αειφορίας στην οποία αναφέρονται ή το αντικείμενο ενδιαφέροντος και τα όρια του συστήματος στο οποίο στοχεύει η αξιολόγηση (δηλαδή διεργασία ή προϊόν). Άλλα παραδείγματα είναι το εργαλείο αξιολόγησης της οικο-αποδοτικότητας στη χημική βιομηχανία της BASF (Blok et al., 2013), ο αλγόριθμος WAR (Waste Reduction Algorithm) (Young & Cabezas, 1999; Young et al., 2000) που αξιολογούν περιβαλλοντικές επιπτώσεις χρησιμοποιώντας δεδομένα από πραγματικές μελέτες περίπτωσης ή αποτελέσματα προσομοίωσης διεργασιών. Συνεπώς, οι προσεγγίσεις αυτές ανήκουν σε μια κατηγορία μεθόδων οι οποίες για να χρησιμοποιηθούν απαιτούν λεπτομερή γνώση του συστήματος μελέτης.

Το πρώτο βήμα προς την αξιοποίηση πληροφορίας - ποιοτικής ή ποσοτικής - διαθέσιμης σε αρχικά στάδια σχεδιασμού, ικανής να υποστηρίξει αποφάσεις, επιτεύχθηκε από τους Sugiyama et al. (2008), και Albrecht et al. (2010). Στις εργασίες αυτές, η γνώση για το σχεδιασμό μιας διεργασίας παρουσιάζεται σε διακριτά επίπεδα, καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από ένα διαφορετικό βαθμό διαθεσιμότητας και λεπτομέρειας (επίπεδο εργαστηριακής έρευνας, επίπεδα εννοιολογικής αναπαράστασης). Σε κάθε επίπεδο προτείνονται κατάλληλες μέθοδοι προτυποποίησης και ένα σύνολο δεικτών αξιολόγησης που αναφέρονται σε οικονομικά μεγέθη, στην περιβαλλοντική επίδοση λαμβάνοντας υπόψη τον κύκλο ζωής του προϊόντος, στην επικινδυνότητα (hazard) και στην τεχνική διάσταση (π.χ. διαθεσιμότητα πρώτης ύλης, διάρκεια ζωής καταλύτη, πομπυλοκότητα διεργασίας κτλ.). Στην ίδια κατεύθυνση εστιάζει η μέθοδος των Patel et al. (2012), στην οποία διατηρούνται όλα τα κριτήρια αειφορίας που προτάθηκαν στην εργασία των Sugiyama et al. (2008) και εμπλουτίστηκαν με έναν αριθμό δεικτών δίνοντας έμφαση σε πληροφορίες που μπορούν να ανακτηθούν σε εργαστηριακή κλίμακα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε περιπτώσεις διεργασιών βιομάζας και χρησιμοποιήθηκε για τη σύγκρισή τους με προϊόντα προερχόμενα από ορυκτές πρώτες ύλες. Επιπλέον, η ίδια μέθοδος έχει εφαρμοστεί για

«ταχείες εκτιμήσεις» δεικτών αειφορίας και την ανάδειξη των πιο βιώσιμων επιλογών αξιοποίησης βιοαιθανόλης προς διάφορα παράγωγά της (Posada et al., 2013).

Σε αντίθεση με τις προαναφερθείσες "ευρεστικές" μεθόδους, η AKZ είναι μια συστηματική μέθοδος, καθοριζόμενη από τον Διεθνή Οργανισμό Προτυποποίησης (International Standardization Organization-ISO) και περιγραφόμενη από συγκεκριμένα βήματα κατά την εφαρμογή της. Παρότι αποτελεί κατάλληλο εργαλείο για περιβαλλοντικές εκτιμήσεις, μια λεπτομερής AKZ απαιτεί δεδομένα, συνήθως, μη διαθέσιμα κατά τα πρώτα στάδια του σχεδιασμού μιας παραγωγικής διαδικασίας. Για την αντιμετώπιση αυτού του περιορισμού, έχουν αναφερθεί βελτιωμένες προσεγγίσεις της μεθόδου AKZ χρησιμοποιώντας προσεγγιστικούς δείκτες (proxy indicators), ποιοτικά μοντέλα και εξισώσεις παλινδρόμησης (Hunt et al., 1998). Αυτές οι μέθοδοι συνήθως αναφέρονται σε συγκεκριμένους τομείς εφαρμογής, όπως η επεξεργασία νερού (Schulz et al., 2012), η παραγωγή ενέργειας (Moreau et al., 2012), τα διυλιστήρια πετρελαίου (Weston et al., 2011) και η σύνθεση χημικών προϊόντων (Eckelman, 2016; Tula et al., 2017).

Το εργαλείο FineChem

Σε αυτή την κατεύθυνση των "streamline" μεθόδων ανήκει το εργαλείο Finechem, που εκτιμά τη χρήση των πόρων και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής της πετροχημικής παραγωγής, με βάση τη μοριακή δομή προϊόντων, παρακάμπτοντας την ανάγκη για ανάλυση της διεργασίας (Wernet et al., 2008; Wernet et al., 2010). Το εργαλείο αναπτύχθηκε, χρησιμοποιώντας δεδομένα από βάσεις δεδομένων ανάλυσης κύκλου ζωής και βιομηχανικές πηγές για τεχνολογικά ώριμες παραγωγικές διαδικασίες. Οι δείκτες AKZ που εκτιμά το εργαλείο FineChem είναι ο Eco-indicator-99 (EI99), η αθροιστική ζήτηση ενέργειας (CED) και το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη (GWP) χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της πολλαπλής παλινδρόμησης (MR) και τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (ANN). Το FineChem δε μπορεί να αντικαταστήσει μια πλήρη AKZ λόγω του περιορισμένου αριθμών των δεδομένων με τα οποία εκπαιδεύτηκε και έτσι είναι αδύνατο να μπορεί να ανταποκριθεί στις ιδιαιτερότητες κάθε AKZ, όμως μπορεί να είναι χρήσιμο εάν υπάρχει έλλειψη δεδομένων σε περιπτώσεις όπως π.χ. σχεδιασμός νέας διεργασίας, διαχείριση εφοδιαστικής αλυσίδας, θέματα εμπιστευτικότητας κτλ.

1.8 Συνεισφορά της διατριβής

Στόχος της διατριβής είναι η υποστήριξη αποφάσεων στα αρχικά στάδια ανάπτυξης και σχεδιασμού βιοδιυλιστηρίων με γνώμονα κυρίως την περιβαλλοντική διάσταση της αειφορίας

τους. Στα πλαίσια της διατριβής αξιολογείται η επίδοσή τους με τη χρήση ενός εύρους δεικτών AKZ αποτιμώντας το ύψος των επιπτώσεων, για τις οποίες είναι υπεύθυνη η λειτουργία των διεργασιών παραγωγής προϊόντων τους.

Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος υποστηρίζει την αξιολόγηση των διεργασιών πριν το στάδιο του λεπτομερούς σχεδιασμού, παρακάμπτοντας την ανάγκη για δεδομένα που προέρχονται από εξαντλητικές διαδικασίες προσομοίωσης που απαιτούν μεγάλο όγκο σε πληροφορία, (όπως τα ισοζύγια μάζας, ενέργειας, εκπομπές και ροές αποβλήτων) και υπολογιστικά εργαλεία όπως προσομοιωτές και λογισμικά που υλοποιούν μελέτες AKZ.

Η μέθοδος που προτείνεται στη διατριβή αυτή είναι εμπνευσμένη από την ιδέα του εργαλείου Finechem και την ποιοτική και ημι-ποσοτική πληροφορία που χρησιμοποιούν στις εργασίες τους οι Sugiyama et al. (2008) για περιπτώσεις πετροχημικών προϊόντων ή προϊόντων βιομάζας οι Karka et al. (2014) (προϊόν της παρούσας διατριβής) και Patel et al. (2006). Τα υπολογιστικά πρότυπα που αναπτύσσονται χρησιμοποιούν το ελάχιστο επίπεδο πληροφορίας στη βάση του οποίου είναι δυνατό να εκτιμηθεί ένα εύρος επιπτώσεων που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής προϊόντων βιομάζας.

Το πρωτογενές σύνολο δεδομένων προέρχεται από την ερευνητική εργασία των Karka et al. (2017) (προϊόν της παρούσας διατριβής) όπου περιλαμβάνονται αντιπροσωπευτικές ομάδες καυσίμων (π.χ. αιθανόλη, βιοαέριο κτλ.) ή προϊόντων χημικής βιομηχανίας (αμμωνία, ρητίνες, ελαστομερή κτλ.) προερχόμενα από διάφορους τύπους βιομάζας και συνοδευόμενα από πληροφορίες για τις διεργασίες παραγωγής τους, (συνθήκες λειτουργίας, βαθμοί απόδοσης κτλ.). Το σύνολο των δεδομένων συνοδεύεται από τις τιμές των δεικτών AKZ για κάθε παρατήρηση, υπολογισμένες με τρεις διαφορετικές μεθόδους κατανομής επιπτώσεων, (φυσική κατανομή, οικονομική κατανομή και υποκατάσταση).

Ο μηχανισμός πρόβλεψης στην παρούσα εργασία υιοθετεί τα δέντρα απόφασης, μια τεχνική μηχανικής μάθησης που έχει εφαρμοστεί σε αρκετούς τομείς, όπως η περιβαλλοντική επιστήμη, η ιατρική (Delen et al., 2005; Ramezankhani et al., 2014; Tayefi et al., 2017) και η ενέργεια (Yan et al., 2016; Yu et al., 2010) και τα νευρωνικά δίκτυα με σκοπό να επιτραπεί η σύγκριση και ο βαθμός επίδοσης των προτύπων της διατριβής συγκριτικά με την επίδοση των προτύπων του εργαλείου FineChem.

Τα δέντρα απόφασης σε σύγκριση με άλλες τεχνικές πρόβλεψης, όπως τα νευρωνικά δίκτυα, προσφέρουν ένα αξιόλογο επίπεδο ερμηνείας με τη μορφή κανόνων “if-then” που παρέχουν στους χρήστες πληροφορίες για τις κρίσιμες παραμέτρους του μονοπατιού σύνθεσης και διαμορφώνουν το ύψος ενός δείκτη AKZ μέσω μιας εύκολα ερμηνεύσιμης δομής που μοιάζει με κατευθυνόμενο γράφο δενδροειδούς απεικόνισης.

Η τεχνική προτυποποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ανεξάρτητα είτε ως μέθοδος μετα-ανάλυσης για την εξαγωγή κανόνων από πιο πολύπλοκες προσεγγίσεις προτυποποίησης "μαύρου κουτιού" (Schmitz et al., 1999). Στα πλαίσια της διατριβής αυτής, τα δέντρα απόφασης αναπτύσσονται άμεσα από τα μοντέλα και τα δεδομένα των αλυσίδων διεργασιών βιομάζας (Karka et al., 2017).

Τα αναπτυγμένα μοντέλα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε εκείνα που αναπτύχθηκαν με βάση το πλήρες και σε εκείνα που αναπτύχθηκαν με βάση το συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών, που είναι διαθέσιμες στα αρχικά στάδια σχεδιασμού.

Η προσέγγιση που περιγράφεται στην παρούσα διατριβή, περιλαμβάνει την εκτίμηση ενός ευρέος φάσματος δεικτών ανάλυσης κύκλου ζωής προϊόντων βιομάζας τους οποίους η βιομηχανία ενδιαφέρεται να γνωρίζει και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανεξάρτητο εργαλείο ή ενσωματωμένο συμπληρωματικό εργαλείο με άλλες μεθόδους αξιολόγησης του κύκλου ζωής.

Τα καινοτόμα στοιχεία της διατριβής είναι τα ακόλουθα:

- Η ανάπτυξη μιας σειράς μοντέλων που εκτιμούν ένα εύρος δεικτών AKZ εκφράζοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις (εξάντληση πόρων, ευτροφισμός, οξίνιση, επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία) των διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας σε σύγκριση με τις υπάρχουσες μεθόδους που εστιάζουν κατά κανόνα στους δείκτες της χρήσης ενέργειας και της κλιματικής αλλαγής.
- Οι επιπτώσεις εκτιμώνται σε επίπεδο ανάλυσης συστήματος, που περιλαμβάνει τα επιμέρους συστήματα παραγωγής ενός προϊόντος ξεκινώντας από την εξόρυξη πρώτων υλών και φθάνοντας μέχρι τη διεργασία παραγωγής του (cradle to gate), χωρίς απαίτηση αναζήτησης πληροφορίας σε βάσεις δεδομένων AKZ. Για την εκτίμηση των επιπτώσεων χρησιμοποιούνται δείκτες AKZ, αξιοποιώντας πληροφορία που είναι διαθέσιμη σε αρχικά στάδια σχεδιασμού.
- Τα πρότυπα υπερτερούν σε σχέση με τις προσεγγίσεις «μαύρου κουτιού» καθώς υιοθετούν την τεχνική των δέντρων απόφασης η οποία προσφέρει μια οπτική αναπαράσταση της δομής των δεδομένων σε σύγκριση με άλλες τεχνικές όπως η παλινδρόμηση και τα νευρωνικά δίκτυα.
- Η ανάπτυξη των προτύπων και η ανάλυση της ευαισθησίας τους ως προς τις ανεξάρτητες μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν ανέδειξε εκείνες τις παραμέτρους που συμβάλουν στη διαμόρφωση της τιμής ενός δείκτη AKZ συνεισφέροντας έτσι ως εργαλείο που μπορεί να κατευθύνει μηχανικούς σχεδιασμού και ερευνητές που ασχολούνται με την AKZ για περαιτέρω διερεύνηση των σχεδιαστικών παραμέτρων μιας διεργασίας.

- Το δείγμα δεδομένων για την ανάπτυξη των μοντέλων προέκυψε από έναν συστημικό τρόπο. Τα δείγματα δεδομένων εκπαίδευσης αναπτύχθηκαν ακολουθώντας κοινά χρησιμοποιούμενες προσεγγίσεις σε μια πλήρη AKZ σχετικά με τον τρόπο κατανομής επιπτώσεων (allocation methods) γεγονός που αναδεικνύει την ευαισθησία των μοντέλων στην εκτίμηση δεικτών ανάλογα με την προσέγγιση AKZ που ταιριάζει σε κάθε περίπτωση.

Η προτεινόμενη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο κατάταξης κατά την αξιολόγηση διεργασιών σε αρχικά στάδια σχεδιασμού τους. Παράλληλα, πλεονεκτεί στην εφαρμογή, ειδικά για περιπτώσεις διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας οι οποίες αντιπροσωπεύουν στην πλειοψηφία τους καινοτόμες τεχνολογίες, συχνά χαμηλής τεχνολογικής ωριμότητας συγκριτικά με τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής και η γνώση για αυτές προέρχεται από εργαστηριακή κλίμακα. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι συμβατικές μέθοδοι αποτίμησης αειφορίας όπως η Ανάλυση Κύκλου Ζωής είναι δύσκολο να εφαρμοστούν γι' αυτό και η συνεισφορά της προτεινόμενης μεθόδου κινείται προς αυτή την κατεύθυνση.

1.9 Δομή διατριβής

Η διατριβή διαρθρώνεται σε 6 κεφάλαια.

Το Κεφάλαιο 2, εστιάζει στην παρουσίαση βασικών θεωρητικών εννοιών που χρησιμοποιούνται στη διατριβή και αφορούν στη μέθοδο της AKZ και στις τεχνικές εξόρυξης δεδομένων.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται το μεθοδολογικό πλαίσιο ανάπτυξης προτύπων τα οποία εκτιμούν τις τιμές των δεικτών AKZ με τις τεχνικές των νευρωνικών δικτύων και των δέντρων απόφασης. Το μεθοδολογικό πλαίσιο παρέχει πληροφορίες για τους αλγορίθμους που χρησιμοποιήθηκαν και με βάση τους οποίους προκύπτει η μέση ικανότητα εκτίμησης κάθε δείκτη, ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιούνται δείκτες στατιστικής για την αξιολόγηση της επίδοσης των μοντέλων.

Το Κεφάλαιο 4 περιλαμβάνει το σύνολο των δεδομένων που χρησιμοποιείται για την εκπαίδευση των προτύπων. Για την ανάπτυξη των μοντέλων αναπτύχθηκε μια βάση δεδομένων για ένα εύρος περιπτώσεων βιοδυλιστηρίων.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η επίδοση των μοντέλων για κάθε δείκτη AKZ ενώ τα μοντέλα με τις καλύτερες επιδόσεις αναλύονται περαιτέρω ως προς το βαθμό συνεισφοράς κάθε μεταβλητής εισόδου.

Στο Κεφάλαιο 6 τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν επαληθεύονται χρησιμοποιώντας 16 περιπτώσεις βιοδιυλιστηρίων ενώ αναδεικνύονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κατά τη χρήση τους στη λήψη αποφάσεων.

Το Κεφάλαιο 7 συνοψίζει συμπεράσματα και προτάσεις για βελτίωση της μεθόδου και περαιτέρω έρευνα.

Κεφάλαιο 2

Η αιιφορία ως έννοια στην αξιολόγηση των βιοδιυλιστηρίων – Μέθοδοι αποτίμησής της

2.1 Εισαγωγή - Ο ρόλος της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας και χημικών προϊόντων

Η ισχυρή εξάρτηση των οικονομικών δραστηριοτήτων από τα ορυκτά καύσιμα λόγω της εντατικής χρήσης και κατανάλωσης των παραγώγων του πετρελαίου, η οποία συνδέεται άμεσα με την εξάντληση των πεπερασμένων πόρων, αποτελούν παράγοντες ανησυχίας περιβαλλοντικής και πολιτικής υπόστασης. Παράλληλα, επιστημονικές αναφορές, όπως η Τέταρτη Έκθεση Αξιολόγησης της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) κάνουν λόγο για δραστηριότητες οι οποίες είναι υπεύθυνες για την καύση ορυκτών καυσίμων και τις μεταβολές των χρήσεων γης ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων και οι οποίες διαταράσσουν το κλίμα ενώ υπογραμμίζουν ότι ο αυξανόμενος πληθυσμός και η κατά κεφαλή ζήτηση ενέργειας παγκοσμίως οδηγούν στην ταχεία αύξηση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (GHG), (Cherubini, 2010).

Τα ορυκτά καύσιμα συμμετέχουν κατά 82% στη συνολική προσφορά πρωτογενούς ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα. Το πετρέλαιο έχει τη μεγαλύτερη συμμετοχή στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα με ποσοστό 31.7% (σύμφωνα με στοιχεία του 2015) (IEA, 2017). Κύριος καταναλωτής πετρελαίου είναι ο τομέας των μεταφορών ο οποίος είναι υπεύθυνος για το 64.7% της συνολικής κατανάλωσης ακολουθούμενος από τις βιομηχανικές χρήσεις (23.9%) είτε για κάλυψη ενεργειακών αναγκών είτε ως τροφοδοσία (π.χ. βιομηχανία πολυμερών) και άλλες χρήσεις (οικιακός, αγροτικός και δημόσιος τομέας) κατά 11.4%, (IEA, 2017). Η συνολική παγκόσμια ζήτηση πετρελαίου ανέρχεται σε περίπου 87 εκατομμύρια βαρέλια ημερησίως (δεδομένα 2011) και αναμένεται να αυξηθεί σε περίπου 101 εκατομμύρια βαρέλια ημερησίως μέχρι το 2035. Η συνολική αυτή αύξηση είναι η εκτιμώμενη καθαρή μεταβολή ως αποτέλεσμα της μείωσης της ζήτησης σε χώρες του ΟΟΣΑ (Οργανισμός για την Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη) και της αύξησης της ζήτησης σε χώρες εκτός ΟΟΣΑ, ιδιαίτερα στην Ασία όπου οι αγορές δε διαθέτουν

ισχυρά πρότυπα οικονομίας καυσίμου και στη Μέση Ανατολή όπου επιδοτήσεις για χρήση ορυκτών καυσίμων συνεχίζουν να υφίστανται (OECD/IEA, 2013).

Οι βασικότερες κινητήριες δυνάμεις που θεωρούνται υπεύθυνες για την αύξηση της ζήτησης είναι οι τομείς των μεταφορών και της πετροχημικής βιομηχανίας. Η παραγωγή πετροχημικών προϊόντων το 2012 ήταν υπεύθυνη για την κατανάλωση 11.9 εκατομμυρίων βαρελιών ανά ημέρα, ποσότητα που αναμένεται να σημειώσει αύξηση κατά 3.6 εκατομμύρια βαρέλια μέχρι το έτος 2035 σύμφωνα με τα σενάρια του ΟΟΣΑ (OECD/IEA, 2013). Αντίστοιχα, για το ίδιο χρονικό διάστημα ο τομέας των μεταφορών εκτιμάται ότι θα σημειώσει αύξηση από 46.7 εκατομμύρια βαρέλια σε 58.8/ημέρα. Οι μεταφορές το 2035 αναμένεται να αντιστοιχούν στο 58% της συνολικής ζήτησης πετρελαίου και η χρήση σε πετροχημικά προϊόντα (που υπολογίζεται για περίπου 15 εκ. βαρέλια/ημέρα το έτος 2035) αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από την παρούσα συνολική ζήτηση πετρελαίου στην Κίνα, την Ινδία και την Ινδονησία. (OECD/IEA, 2013).

Ο τομέας των μεταφορών έχει τη δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά σε εκπομπές CO₂ μεταξύ άλλων τομέων τελικής κατανάλωσης μετά τη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αντιστοιχεί σε περισσότερο από το ένα πέμπτο (7.3 Gt) των εκπομπών CO₂ παγκοσμίως που οφείλονται στη χρήση ενεργειακών πόρων. Οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου από τον τομέα των μεταφορών έχουν υπερδιπλασιαστεί από το 1970 και έχουν αυξηθεί με ταχύτερο ρυθμό από οποιονδήποτε άλλο τομέα τελικής χρήσης σημειώνοντας αύξηση κατά 3.3 Gt/έτος. Οι οδικές μεταφορές (επιβατικές και εμπορικές) αποτελούν την κύρια αιτία της αύξησης, αντιπροσωπεύοντας πάνω από το 80% της αύξησης αυτής, λόγω της μεγάλης εξάρτησης από το πετρέλαιο. Παρά τις πολλές προσπάθειες, η εξάρτηση από το πετρέλαιο ως καύσιμο μεταφοράς δεν έχει ξεπεραστεί και τα βιοκαύσιμα παρόλο που έχουν σημειώσει κάποια ανάπτυξη, εξακολουθούν να καλύπτουν μόνο το 2% της ζήτησης καυσίμων στις οδικές μεταφορές σήμερα (κυρίως στη Βραζιλία, τις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ευρωπαϊκή Ένωση). Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για μετακινήσεις κυρίως σε ανερχόμενες οικονομίες σύμφωνα με σενάρια της IEA αναπόφευκτα θα οδηγήσει σε αύξηση της ζήτησης πετρελαίου και κατά συνέπεια σε αύξηση εκπομπών. Συνεπώς, η υιοθέτηση νέων τεχνολογιών με την ανάπτυξη οχημάτων εναλλακτικών καυσίμων, η χρήση βιοκαυσίμων και η εισαγωγή ηλεκτρικών οχημάτων στο στόλο των αυτοκινήτων αντιπροσωπεύουν μερικές από τις πρακτικές προκειμένου η αυξημένη απαίτηση σε μετακινήσεις να αποσυνδεθεί από την αύξηση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (OECD/IEA, 2015; Sims et al., 2014).

Προκειμένου να μειωθεί ταυτόχρονα η εξάρτηση από το πετρέλαιο, να μετριαστούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από την καύση ορυκτών καυσίμων και να ενδυναμωθεί η εγχώρια ενεργειακή ασφάλεια, απαιτούνται εναλλακτικοί πόροι για την παραγωγή χημικών προϊόντων και καυσίμων. Αναγνωρίζεται όλο και περισσότερο ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μεταξύ των οποίων και η βιομάζα, έχουν τη δυνατότητα να

υποκαταστήσουν ένα μεγάλο μέρος των ορυκτών πόρων και να μετριάσουν τις περιβαλλοντικές και κοινωνικές ανησυχίες.

Η βιομάζα αποτελεί μια υποσχόμενη εναλλακτική πρώτη ύλη για τη βιομηχανική παραγωγή, υποστηρίζοντας τόσο τους τομείς της ενέργειας όσο και των μη ενεργειακών τομέων (παραγωγή χημικών και τροφίμων) (Cherubini, 2010; Cherubini & Strømman, 2011). Σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία της IEA, η ενέργεια από βιομάζα συνεισφέρει στο 10% της συνολικής προσφοράς πρωτογενούς ενέργειας (παγκόσμιου πρωτογενούς ενεργειακού εφοδιασμού) από το 1990 παρόλο που η συνολική προσφορά ενέργειας αυξάνεται με μέσο ετήσιο ρυθμό 2.0%. Μεταξύ του 1990 και σήμερα η προσφορά ενέργειας από βιομάζα αυξήθηκε από 38 σε 52 EJ ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης ενεργειακής ζήτησης σε χώρες εκτός ΟΟΣΑ και ως αποτέλεσμα πολιτικών που υιοθετήθηκαν για την προώθηση της συμμετοχής ανανεώσιμων και εγχώριων ενεργειακών πηγών σε χώρες του ΟΟΣΑ αλλά και χώρες εκτός ΟΟΣΑ (World Energy Council, 2013). Οι σύγχρονες χρήσεις βιομάζας (για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας ή καυσίμων μεταφορών) αντιστοιχούσε το 2008 σε πρωτογενή τροφοδοσία βιομάζας περιεχομένου ίσου με 11.3 EJ από τα 50.3 EJ που αντιστοιχούσαν στη συνολική τροφοδοσία βιομάζας για το έτος 2008. Το 60% με 70% της συνολικής τροφοδοσίας βιομάζας χρησιμοποιείται σε αγροτικές περιοχές και αφορά ξυλάνθρακα, ξύλο, γεωργικά υπολείμματα και κοπριά που χρησιμοποιούνται για ανάγκες θέρμανσης στο μαγείρεμα, φωτισμό και θέρμανση χώρων κυρίως από τις αναπτυσσόμενες χώρες (Chum et al., 2011).

Η χρήση βιοενέργειας έχει αυξηθεί σταθερά σε παγκόσμιο επίπεδο σε απόλυτους αριθμούς τα τελευταία 40 χρόνια, με μεγάλες διαφορές μεταξύ των χωρών. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοενέργειας το έτος 2006, ήταν η Κίνα με 9 EJ βιομάζας για ενέργεια, ακολουθούμενη από την Ινδία (6 EJ), τις ΗΠΑ (2.3 EJ) και τη Βραζιλία (2 EJ) (Global Bioenergy Partnership (GBEP), 2008). Η βιοενέργεια παρέχει ένα σχετικά μικρό, αλλά αυξανόμενο μερίδιο της συνολικής προσφοράς πρωτογενούς ενέργειας (1 έως 4% το 2006) στις μεγαλύτερες βιομηχανικές χώρες (ομαδοποιημένες ως χώρες της G8: ΗΠΑ, Καναδάς, Γερμανία, Γαλλία, Ιαπωνία, Ιταλία, Ηνωμένο Βασίλειο και Ρωσία). Η χρήση στερεής βιομάζας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι ιδιαίτερα σημαντική στις εγκαταστάσεις χαρτοπολτού και βιομηχανίες χαρτιού και στα εργοστάσια ζάχαρης. Το μερίδιο της βιοενέργειας στη συνολική κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται γενικά στις χώρες του G8 μέσω της σύγχρονης χρήσης των διαφόρων μορφών βιομάζας όπως είναι η καύση, η συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η θέρμανση με σφαιρίδια (pellets), ιδιαίτερα σε χώρες όπως η Γερμανία, η Ιταλία και το Ηνωμένο Βασίλειο (Chum et al., 2011).

Από την άλλη πλευρά, το 2006, η βιοενέργεια συμμετείχε μεταξύ 5 έως 27% στη συνολική προσφορά πρωτογενούς ενέργειας στις μεγαλύτερες αναπτυσσόμενες χώρες (Κίνα, Ινδία, Μεξικό, Βραζιλία και Νότιο Αφρική), κυρίως μέσω της χρήσης παραδοσιακών μορφών (θέρμανση και μαγείρεμα) και πάνω από το 80% σε φτωχότερες χώρες. Το μερίδιο της βιοενέργειας στο συνολικό

μείγμα στην Ινδία, την Κίνα και το Μεξικό μειώνεται, κυρίως επειδή η παραδοσιακή χρήση βιομάζας αντικαθίσταται από την κηροζίνη και το υγροποιημένο αέριο πετρελαίου στις μεγάλες πόλεις. Ωστόσο, η κατανάλωση σε απόλυτη τιμή συνεχίζει να αυξάνεται. Η τάση αυτή ισχύει και για τις περισσότερες αφρικανικές χώρες, όπου η ζήτηση οφείλεται στη σταθερή αύξηση του ξύλου ως καύσιμη ύλη, ιδίως στη χρήση άνθρακα σε αναπτυσσόμενες αστικές περιοχές, (Chum et al., 2011).

Η αξιοποίηση βιομάζας δεν περιορίζεται μόνο στην παραγωγή καυσίμων αλλά και στην παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας (χημικά προϊόντα, τρόφιμα κτλ.). Ακόμα και σήμερα η πλειοψηφία των χημικών της οργανικής βιομηχανίας παράγεται συμβατικά από πετρέλαιο και φυσικό αέριο και η παραγωγή πετροχημικών προϊόντων ανέρχεται σε παγκόσμια κλίμακα σε 330 εκ. τόνους ενώ η παγκόσμια παραγωγή χημικών και πολυμερών από βιομάζα ανέρχεται σε 50 εκ. τόνους (IEA Bioenergy Task 42, 2013).

Υπάρχουν ήδη πολλά προϊόντα βιομάζας στην αγορά, ενώ στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EE), η χημική βιομηχανία χρησιμοποίησε περίπου 8.6 εκατομμύρια τόνους ανανεώσιμων πρώτων υλών (το 2011) συγκριτικά με τα 90 εκατομμύρια τόνους πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χημικών (Cefic, 2014). Παραδείγματα ανανεώσιμων πρώτων υλών είναι τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη, οι υδατάνθρακες, σάκχαρα και άμυλο, το φυσικό καουτσούκ κλπ. Η παγκόσμια κατανάλωση βιο-πλαστικών ανήλθε σε περίπου 0.9 εκατομμύρια τόνους το 2012, αντιπροσωπεύοντας περίπου 0.3% των 288 εκατομμυρίων τόνων πλαστικών που καταναλώθηκαν. Στην Ευρώπη παράγονται περίπου 0.3 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών από βιομάζα ετησίως ή περίπου 0.5% της παραγωγής πλαστικών που ανέρχεται σε 57 εκατομμύρια τόνους και μπορεί να αυξηθεί έως και 0.9 εκατομμύρια τόνους το 2020 (Scarlat et al., 2015).

Πολιτικές ενίσχυσης βιο-οικονομίας

Σε διάφορα επίπεδα ανάλυσης, περιφερειακό, εθνικό και διεθνές, υπάρχουν διάφορες κινητήριες δυνάμεις για την ενθάρρυνση της παραγωγής καυσίμων, ενέργειας και χημικών προϊόντων. Αυτές είναι:

- Η ενίσχυση της ενεργειακής ασφάλειας η οποία βασίζεται στην επιθυμία διαφόρων χωρών να μειώσουν την ενεργειακή εξάρτησή τους σε εισαγωγές ορυκτών καυσίμων.
- Η ενδυνάμωση του αγροτικού τομέα με αύξηση των θέσεων εργασίας και η ανάγκη για ανάπτυξη μιας αειφορικής οικονομίας από περιβαλλοντική, οικονομική και κοινωνική σκοπιά.
- Η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου

Διάφορες πολιτικές κινούνται προς αυτούς τους στόχους και ενθαρρύνουν την ανάπτυξη της βιοοικονομίας. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η Ευρωπαϊκή Οδηγία

για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (2009/28/EC) η οποία θέτει προδιαγραφές για την υποχρεωτική χρήση βιοκαυσίμων μαζί με τα συμβατικά καύσιμα και η Οδηγία για την ποιότητα των καυσίμων 2009/30/EC που θέτει ως στόχο τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 6% για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές ως το 2020. Άλλα παραδείγματα είναι η υποχρέωση του Ηνωμένου Βασιλείου για τα ανανεώσιμα καύσιμα μεταφορών, το γερμανικό διάταγμα για τη βιωσιμότητα των βιοκαυσίμων και η έκθεση Cramer στην Ολλανδία; επίσης, στις ΗΠΑ, το πρότυπο ανανεώσιμων καυσίμων που περιλαμβάνεται στο νόμο για την ενεργειακή ανεξαρτησία και ασφάλεια (Energy Independency and Security) του 2007 (EISA, 2007).

Οι κανονισμοί αυτοί συμπληρώνονται από μία ευρύτερη προσπάθεια μέσα από πλαίσια διαφόρων πολιτικών της ευρωπαϊκής επιτροπής που η χρήση βιομάζας για παραγωγή ενέργειας και χημικών προϊόντων αποτελεί βασικό συστατικό, όπως: ο «*Χάρτης πορείας για τη μετάβαση σε μια οικονομία χαμηλού άνθρακα*» το 2050 (COM (2011) 112) που καθορίζει ενδιάμεσα ορόσημα για μια οικονομικά αποδοτική πορεία, τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, επενδυτικές ανάγκες και ευκαιρίες σε διάφορους τομείς, «*η στρατηγική για την Ευρώπη του 2020*» (COM(2010)2020) που θέτει πέντε πρωταρχικούς στόχους για την ΕΕ για το 2020 όσον αφορά: την απασχόληση, έρευνα και ανάπτυξη, κλίμα και ενέργεια, εκπαίδευση, την κοινωνική ένταξη και τη μείωση της φτώχειας. Οι στόχοι για το κλίμα και την ενέργεια αποσκοπούν στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 20%, αυξάνοντας το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό μείγμα της ΕΕ στο 20% και την επίτευξη του στόχου ενεργειακής απόδοσης κατά 20% έως το 2020. Επιπλέον, ο «*χάρτης πορείας για μια αποδοτική – από πλευράς πόρων – Ευρώπη*», (COM(2011) 571) θέτει ένα πλαίσιο για δράσεις για την ανάπτυξη μιας αποδοτικής και βιώσιμης οικονομίας έως το 2050 και προτείνει τρόπους αύξησης της αποδοτικής χρήσης πόρων και της ορθής συσχέτισής της με την οικονομική ανάπτυξη. Το «*πλαίσιο πολιτικής για το κλίμα και την ενέργεια κατά την περίοδο από το 2020 έως το 2030*» και ο «*ενεργειακός χάρτης πορείας*» (Energy Roadmap 2050 (COM(2011)885)), επικεντρώνεται στην προώθηση της προόδου προς μια οικονομία χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού, μείωση της ενεργειακής εξάρτησης και δημιουργία νέων ευκαιριών για ανάπτυξη (Scarlat et al., 2015).

2.2 Αξιολόγηση αειφορίας διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας

Οι σύγχρονες βιομηχανικές οικονομίες στην προσπάθειά τους να υιοθετήσουν βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές, εστιάζουν το ενδιαφέρον τους στην παραγωγή προϊόντων από εναλλακτικούς πόρους, όπως είναι η βιομάζα. Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε καύσιμα, ηλεκτρική ενέργεια και προϊόντα προστιθέμενης αξίας μέσω ενός ευρέος φάσματος διεργασιών μετατροπής και αναβάθμισης. Παραδείγματα τέτοιων διεργασιών αποτελούν η κλασμάτωση της

βιομάζας, η υγροποίηση (liquefaction), η πυρόλυση, η υδρόλυση, η ζύμωση, η αεριοποίηση κ.α. (Demirbas, 2009; FitzPatrick et al., 2010; Demirbas, 2009). Σε τέτοιου είδους τεχνολογίες βασίστηκε η παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς (βιοντίζελ/βιο-εστέρες, βιοαιθανόλη και βιοαέριο) τα οποία σήμερα παράγονται σε εμπορική κλίμακα (Naik et al., 2010) και θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενες επιλογές προς την ενδυνάμωση της εγχώριας ενεργειακής ασφάλειας. Ωστόσο, η παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς σχετίστηκε με μειονεκτήματα, όπως η ανταγωνιστική χρήση πόρων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τροφίμων και με τη σχέση κόστους αποτελεσματικότητας των διεργασιών παραγωγής τους. Οι παράγοντες αυτοί ενήργησαν μεν ανασταλτικά στην ευρεία αποδοχή των βιοκαυσίμων αποτέλεσαν, όμως, κινητήρια δύναμη για έναν πολλά υποσχόμενο χώρο, εκείνο των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς (Cherubini, 2010), η παραγωγή των οποίων έχει αποδεσμευτεί από τον ανταγωνισμό με τις χρήσεις γης και παρουσιάζει καλύτερες περιβαλλοντικές επιδόσεις. Αν και η παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς δεν είναι ακόμα σε ώριμο στάδιο από τεχνολογικής πλευράς, η παρουσία προηγμένων τεχνολογιών είναι ανερχόμενη και γνωστή στη βιβλιογραφία ως βιοκαύσιμα τρίτης και τέταρτης γενιάς (Demirbas, 2009).

Η παραγωγή βιοκαυσίμων μεταφορών αντιμετωπίζει την πρόκληση της σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας, η οποία μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω της ανάπτυξης ολοκληρωμένων συστημάτων, των βιοδιωλιστηρίων, επωφελούμενη από τη συμπαραγωγή χημικών και βιοϋλικών, όπως τα πολυμερή (IEA Bioenergy Task 42, 2013; Kokossis et al., 2015). Τα βιοδιωλιστήρια αποτελούν υποσχόμενα τεχνολογικά συγκροτήματα τα οποία αποδομούν τη βιομάζα (π.χ. ξύλο, πράσινη φυτική βιομάζα (χόρτα), υπολείμματα καλαμποκιού κλπ.) σε μικρότερες δομικές μονάδες (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, τριγλυκερίδια κλπ), οι οποίες στη συνέχεια μετατρέπονται σε μια ποικιλία προϊόντων προστιθέμενης αξίας, όπως βιοκαύσιμα και χημικά προϊόντα (Cherubini et al., 2009; Sadhukhan et al., 2014; Kamm et al., 2010). Εκτός από το πλεονέκτημά τους να αξιοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα βιοδιωλιστήρια, αντίστοιχα με τα διωλιστήρια πετρελαίου, πλεονεκτούν λόγω της ολοκληρωμένης παραγωγής, η οποία συμβάλλει σε μια πιο βιώσιμη χρήση πόρων και κατ' επέκταση στον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Παρόλα αυτά, τα προϊόντα βιομάζας συνδέονται και με μειονεκτήματα. Εκτός από την απαίτηση εκτάσεων γης και τις μεταβολές των χρήσεων για την καλλιέργεια της βιομάζας, άλλες μορφές περιβαλλοντικών επιπτώσεων σχετίζονται με τη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων και του εδάφους που προκαλείται από τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων (Uihlein & Schebek, 2009; Cherubini et al., 2009). Επιπλέον, οι διεργασίες απαιτούν βοηθητικές παροχές (πρώτες ύλες και ενέργεια) προερχόμενες από ορυκτούς πόρους, γεγονός που υποβαθμίζει το περιβαλλοντικό όφελος του ανανεώσιμου χαρακτήρα των προϊόντων βιομάζας επηρεάζοντας, έτσι, το προφίλ τους τα οποία χάνουν τελικά το πλεονέκτημά τους έναντι των αντίστοιχων προϊόντων πετρελαίου και φυσικού αερίου. Είναι ευρέως αποδεκτό ότι η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής (AKZ) είναι ένα κατάλληλο εργαλείο για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των προϊόντων

βιομάζας αναγνωρίζοντας τις επιπτώσεις που σχετίζονται με την κατανάλωση ενέργειας και πρώτων υλών, καθώς και τις εκπομπές που συνδέονται με τα στάδια παραγωγής τους.

Διάφοροι συγγραφείς έχουν παρουσιάσει την AKZ ως την καταλληλότερη μέθοδο προκειμένου να αξιολογήσουν και να ερμηνεύσουν την περιβαλλοντική επίδοση διεργασιών παραγωγής βιοκαυσίμων και χημικών προϊόντων συναρτήσει των ισοζυγίων ενέργειας και των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (Singh et al., 2010; Iriarte & Villalobos, 2013; de Souza et al., 2010). Κοινό χαρακτηριστικό των εργασιών αυτών είναι η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενός συγκεκριμένου προϊόντος ή συστήματος και τα αντίστοιχα παραπροϊόντα του.

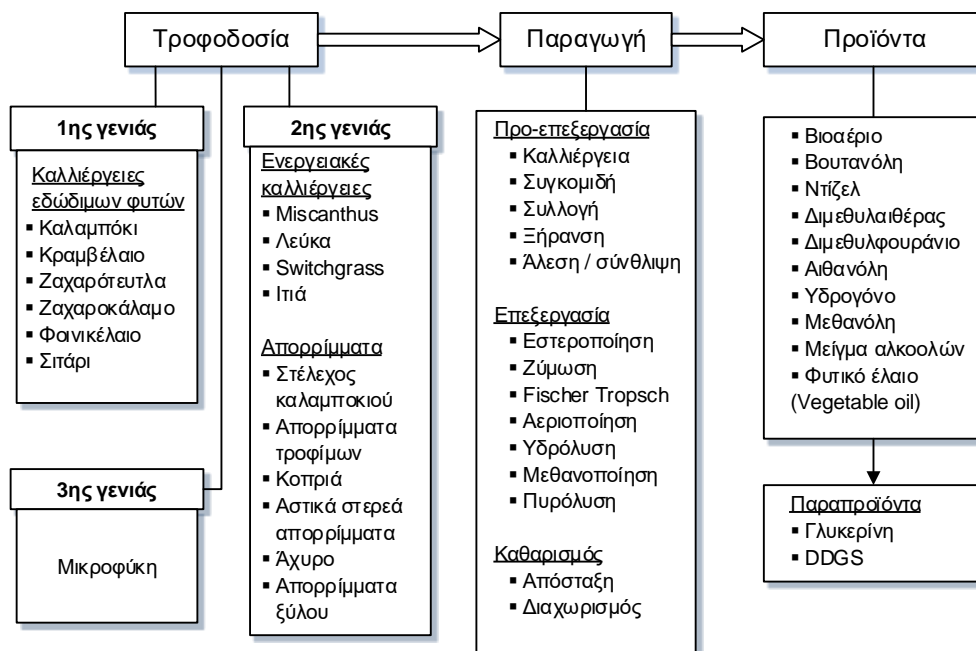
Έχει παρατηρηθεί ότι οι επιπτώσεις του κύκλου ζωής που σχετίζονται με τη χρήση ενέργειας στις διεργασίες για ένα ευρύ φάσμα συστημάτων προϊόντων από ανανεώσιμες και ορυκτές πρώτες ύλες ποικίλλουν σημαντικά, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του συστήματος (π.χ. τεχνολογίες μετατροπής και βαθμός απόδοσης) και τον επιλεγμένο ενεργειακό δείκτη - όταν προσμετράται στην αξιολόγηση μόνο η ανανεώσιμη μορφή ενέργειας, ή η ορυκτή ή και οι δύο μορφές-, που εκφράζει τον κύκλο ζωής (Cordella et al., 2013). Οι βασικές παραδοχές, όπως π.χ. η προτυποποίηση, η επιλογή της λειτουργικής μονάδας, τα συστήματα αναφοράς και οι μέθοδοι κατανομής και οι παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της AKZ ακόμη και για φαινομενικά όμοια συστήματα έχουν επίσης επισημανθεί σε αρκετές ερευνητικές εργασίες (Gnansounou et al., 2009; Cherubini, 2010; Ahlgren et al., 2015).

Άλλες εργασίες εστιάζουν σε πιο σύνθετες δομές συστημάτων που αξιοποιούν βιομάζα και στις περιπτώσεις αυτές αξιολογούν την περιβαλλοντική επίδοση των βιοδιυλιστηρίων στο σύνολό τους, χωρίς να κατανέμουν τις εκτιμήσεις τους ξεχωριστά ανά προϊόν. Σε αυτές τις προσεγγίσεις η λειτουργική μονάδα που επιλέγεται είναι η ποσότητα της βιομάζας που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία και, συνήθως, επικεντρώνονται στην συνολική απόδοση του βιοδιυλιστηρίου. Σε κάποιες περιπτώσεις το βιοδιυλιστήριο συγκρίνεται με ένα σύστημα αναφοράς βασισμένο σε ορυκτά καύσιμα και το οποίο παράγει λειτουργικά ισοδύναμα προϊόντα (Cherubini & Jungmeier, 2010; Uihlein & Schebek, 2009; Gnansounou et al., 2009; Cherubini & Ulgiati, 2010). Οι Gnansounou et al. (2009), επισημαίνουν ότι η εκτίμηση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου από την παραγωγή βιοκαυσίμων, συνυπολογίζοντας την υποκατάστασή τους σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα υπόκειται σε σημαντική αβεβαιότητα και ανακρίβειες που σχετίζονται με τις παραδοχές που γίνονται στην επιλογή των ορίων των συστημάτων μελέτης, τη λειτουργική μονάδα, τα συστήματα αναφοράς και τις μεθόδους κατανομής επιπτώσεων.

2.3 Τεχνολογίες αξιοποίησης βιομάζας για την παραγωγή χημικών προϊόντων και καυσίμων

Το ύψος της τιμής του πετρελαίου, η προτίμηση των καταναλωτών για προϊόντα φιλικά προς το περιβάλλον, η αύξηση του πληθυσμού και οι πεπερασμένες πρώτες ύλες αποτελούν μερικούς από τους παράγοντες που δημιουργούν νέες προοπτικές στην ανάπτυξη προϊόντων χημικής βιομηχανίας και πολυμερών προερχόμενα από βιομάζα. Τα προϊόντα βιομάζας μπορούν να παραχθούν από απλές γραμμές παραγωγής ή σύνθετες δομές διαφόρων μονοπατιών παραγωγής, όπως είναι τα βιοδυλιστήρια που αναλύονται στις επόμενες παραγράφους.

Ωστόσο, μια σημαντική κινητήριος δύναμη στην ανάπτυξη των βιοδυλιστηρίων είναι ο τομέας των μεταφορών. Ανάλογα με τον τύπο της τροφοδοσίας τα βιοκαύσιμα διακρίνονται σε πρώτη, δεύτερης ή τρίτης γενιάς, (Σχήμα 1. 1).



Σχήμα 2. 1 Παραγωγή βιοκαυσίμων από διάφορες τροφοδοσίες και τεχνολογίες (Azaragic & Perdan, 2011)

Βιοκαύσιμα πρώτης – δεύτερης γενιάς

Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς παράγονται από σάκχαρα, άμυλο, φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνολογίες (Demirbas, 2009). Τα πιο χαρακτηριστικά βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς είναι το βιοντίζελ (βιο-εστέρες), βιο-αιθανόλη, και το βιοαέριο. Τα καύσιμα αυτά παράγονται σήμερα σε εμπορική κλίμακα, θεωρούνται ώριμες τεχνολογίες και χαρακτηρίζονται

από τη δυνατότητα που έχουν να αναμειγνύονται με συμβατικά καύσιμα σε συγκεκριμένες αναλογίες, να καίγονται σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή να χρησιμοποιούνται σε οχήματα ευέλικτου καυσίμου (flexible fuel vehicle) ή φυσικού αερίου (Naik et al., 2010) ενώ θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενες επιλογές προς την ενδυνάμωση της εγχώριας ενεργειακής ασφάλειας.

Χαρακτηριστικό πλεονέκτημα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς είναι οι κοινοί τύποι βιομάζας (καλαμπόκι, άχυρο, ζαχαροκάλαμο), η ωριμότητα των τεχνολογιών αξιοποίησης της βιομάζας, και η συμβατότητα με τα ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, η παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς άρχισε να εγείρει ερωτήματα δεοντολογίας. Αυτά προκύπτουν από την ανταγωνιστική χρήση της τροφοδοσίας βιομάζας που χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία παραγωγής τροφίμων, τον ανταγωνισμό χρήσεων γης για καλλιέργεια βιομάζας και, με την σχέση κόστους αποτελεσματικότητας της παραγωγής τους λόγω υψηλής τιμής της βιομάζας. Οι παράγοντες αυτοί ενήργησαν μεν ανασταλτικά στην ευρεία αποδοχή των βιοκαυσίμων αποτέλεσαν όμως κινητήρια δύναμη για έναν πολλά υποσχόμενο χώρο, εκείνο των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς (Cherubini, 2010). Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς παράγονται από καλλιέργειες φυτών οι οποίες δεν προορίζονται για παραγωγή τροφίμων και είναι κυρίως λιγνοκυτταρινούχος πρώτη ύλη προερχόμενη από υπολείμματα της γεωργίας, της δασοκομίας και της βιομηχανίας και ειδικές ενεργειακές καλλιέργειες. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς είναι το βιοντίζελ και η παραγωγή αιθανόλης καθώς επίσης και διάφορα άλλα προϊόντα, όπως η μεθανόλη, το υδρογόνο ο διμεθυλαιθέρας κτλ. Συνήθεις διεργασίες παραγωγής τους είναι θερμοχημικές (πυρόλυση, αεριοποίηση και liquefaction) και βιοχημικές (αναερόβια χώνευση, ζύμωση κτλ.).

Η κατηγορία αυτή πλεονεκτεί έναντι των προαναφερθέντων ως προς την ανταγωνιστική χρήση γης και ως προς την περιβαλλοντική επίδοση των διεργασιών παραγωγής τους (Cherubini, 2010) Αν και η παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς δεν είναι ακόμα σε ώριμο στάδιο από τεχνολογικής πλευράς, ωστόσο, η παρουσία προηγμένων τεχνολογιών στον τομέα αυτό είναι ανερχόμενη και γνωστή στη βιβλιογραφία ως καύσιμα τρίτης (προερχόμενα από άλγες) και τέταρτης γενιάς (τεχνολογίες φυτικών ελαίων και βιοντίζελ σε βενζίνη) (Demirbas, 2009).

Η έννοια του βιο-διωλιστηρίου

Η παραγωγή βιοκαυσίμων με οικονομικά αποδοτικό τρόπο μπορεί να δώσει ώθηση στην ανάπτυξη τους και στην καθιέρωση της αξιοποίησης της βιομάζας ως ένα παραγωγικό συστατικό της οικονομίας. Η ώθηση αυτή είναι δυνατό να επιτευχθεί μέσω ολοκληρωμένων συστημάτων, των βιοδιωλιστηρίων, (IEA Bioenergy Task 42, 2013; Kokossis et al., 2015) τα οποία επωφελούνται από την συμπαραγωγή καυσίμων με προϊόντα προστιθέμενης αξίας, όπως πλαστικά, ίνες, σάκχαρα κτλ.

Σύμφωνα με τον ορισμό του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας IEA Bioenergy Task 42 (IEA Bioenergy Task 42, 2013): «Η διαδικασία βιοδιύλισης (biorefining) είναι η βιώσιμη επεξεργασία της βιομάζας προς την παραγωγή ενός φάσματος εμπορεύσιμων προϊόντων και ενέργειας». Τα βιοδιυλιστήρια αποτελούν πολλά υποσχόμενα τεχνολογικά συγκροτήματα τα οποία αποικοδομούν τη βιομάζα (π.χ. ξύλο, πράσινη βιομάζα (χόρτα), υπολείμματα καλαμποκιού κλπ.) σε μικρότερες δομικές μονάδες (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, κλπ.), οι οποίες στη συνέχεια μετατρέπονται σε μια ποικιλία προϊόντων προστιθέμενης αξίας, όπως βιοκαύσιμα και χημικά προϊόντα (Cherubini et al., 2009; Sadhukhan et al., 2014; Kamm et al., 2010). Εκτός από το πλεονέκτημά τους να ανήκουν σε εκείνη την κατηγορία τεχνολογιών που αξιοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα βιοδιυλιστήρια, όπως και τα διυλιστήρια πετρελαίου, πλεονεκτούν λόγω της ολοκληρωμένης παραγωγής. Με τον τρόπο αυτό συμβάλλουν σε μια πιο βιώσιμη χρήση πόρων και κατ' επέκταση στον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Uihlein & Schebek, 2009).

Τα είδη των βιοδιυλιστηρίων δεν ταξινομούνται με έναν μονοσήμαντο τρόπο αλλά ποικίλουν είτε ως προς το είδος της τροφοδοσίας είτε με βάση την τεχνολογία που χρησιμοποιούν. Σύμφωνα με τους Kamm & Kamm (2004) διακρίνονται σε βιοδιυλιστήρια που χρησιμοποιούν ολόκληρα φυτά, (whole crop biorefineries), βιομάζα με υγρασία (ή πράσινο βιοδιυλιστήριο), ή λιγνοκυτταρινική τροφοδοσία. Με βάση τη θεωρία των αλυσίδων «βιομάζα προς τελικό προϊόν» η IEA Bioenergy Task 42 (IEA Bioenergy, 2009) διακρίνει τα βιοδιυλιστήρια σε δύο κατηγορίες: τα βιοδιυλιστήρια που βασίζονται κατά προτεραιότητα στην παραγωγή ενέργειας/βιοκαυσίμων και συμπαράγουν χημικά προϊόντα εμπορικής αξίας και τα βιοδιυλιστήρια που στοχεύουν στην παραγωγή χημικών προϊόντων προστιθέμενης αξίας ενώ παράγουν ενεργειακά προϊόντα (ισχύς και θερμότητα) ως παραπροϊόντα. Η IEA Bioenergy Task 42 και οι Cherubini et al. (2009) παρέχουν περαιτέρω λεπτομέρειες σχετικά με την ταξινόμηση των διαφορετικών βιοδιυλιστηρίων βασισμένων σε τέσσερα βασικά χαρακτηριστικά που τα αναγνωρίζουν, ταξινομούν και περιγράφουν: (1) πλατφόρμες, (2) προϊόντα, (3) πρώτες ύλες και (4) διεργασίες μετατροπής. Οι πλατφόρμες είναι ενδιάμεσα προϊόντα (π.χ. C5 / C6 σάκχαρα, αέριο σύνθεσης, και βιοαέριο) που συνδέουν τις πρώτες ύλες και τα τελικά προϊόντα. Η έννοια της πλατφόρμας είναι παρόμοια με εκείνη που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πετροχημικών, όπου το αργό πετρέλαιο κλασμάτωνα σε μεγάλο αριθμό ενδιάμεσων προϊόντων που μετατρέπονται σε ενέργεια και χημικά προϊόντα. Ο αριθμός των χημικών προϊόντων μιας πλατφόρμας αποτελεί ένδειξη της πολυπλοκότητας του συστήματος.

Υπάρχουν ακόμα πολλοί τεχνικοί και μη τεχνικοί φραγμοί προτού τα βιοδιυλιστήρια να μπορούν να καθιερωθούν ως ώριμες τεχνολογίες και να αναπτυχθούν σε εμπορική κλίμακα (Demirbas, 2009). Τα τεχνικά εμπόδια σχετίζονται με το κόστος παραγωγής και τις δυσκολίες συγκομιδής των καλλιεργείων ιδίως για εκείνες η συγκομιδή των οποίων πρέπει να γίνει σε περιορισμένο χρονικό διάστημα. Πρωταρχικής σημασίας έχουν τα έξοδα μεταφοράς τα οποία επιβαρύνουν το συνολικό κόστος παραγωγής, γεγονός που καθιστά ευνοϊκότερη την παραγωγή και αξιοποίηση σε

τοπικό επίπεδο. Άλλα τεχνικά εμπόδια σχετίζονται με την καλλιέργεια των καρπών και περιλαμβάνουν τη χρήση λιπασμάτων και τον έλεγχο παρασίτων. Τα κύρια μη τεχνικά εμπόδια στην αποδοχή των υγρών βιοκαυσίμων, ιδίως στον τομέα των μεταφορών, αφορούν το κόστος παραγωγής, τις διαθέσιμες αγορές, τις φορολογικές πολιτικές και τη νομοθεσία, καθώς και την ανάμειξη με συμβατικά καύσιμα και τη διανομή. Από οικονομική άποψη, η χρήση γεωργικών καλλιεργειών, χωρίς επιδότηση, είναι υπερβολικά δαπανηρή για την παραγωγή είτε βιοαιθανόλης είτε βιοντίζελ σε τιμή ανταγωνιστική με την αφορολόγητη βενζίνη ή ντίζελ, ενώ οι διεργασίες για τη χρήση λιγνοκυτταρινικών πρώτων υλών χαμηλού κόστους δεν έχουν τελειοποιηθεί.

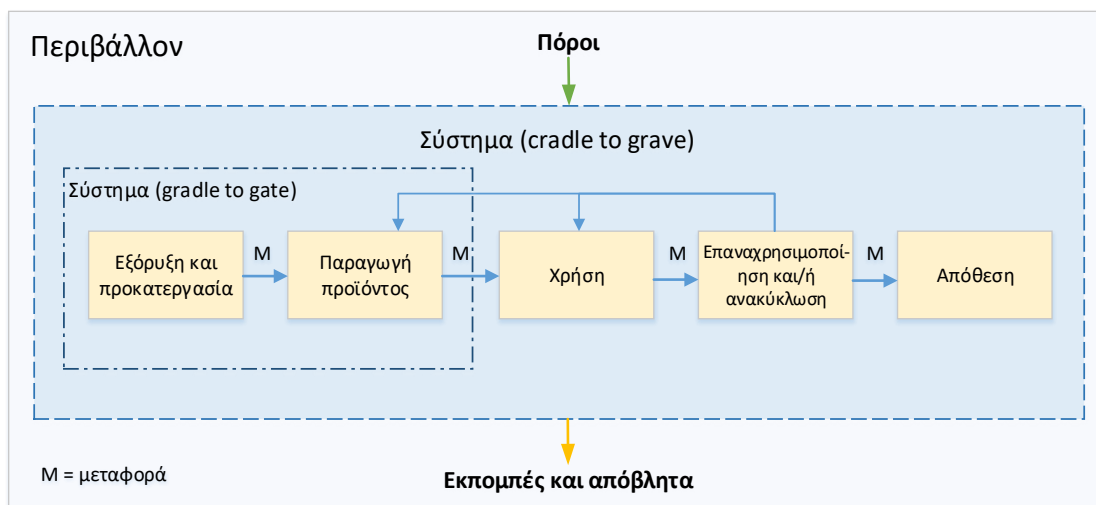
2.4 Η μέθοδος Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (AKZ)

Η επίτευξη των στόχων της αειφόρου ανάπτυξης απαιτεί μεθόδους και εργαλεία που υποστηρίζουν την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούν οι δραστηριότητες παραγωγής αγαθών και υπηρεσιών, υποστηρίζουν δε τη διαδικασία λήψης αποφάσεων παρέχοντας τη δυνατότητα σύγκρισης των επιπτώσεων μεταξύ διαφόρων εναλλακτικών επιλογών. Η *Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής* (Life Cycle Assessment) είναι ένα τέτοιο εργαλείο το οποίο υποστηρίζει την ανάλυση και εκτίμηση της περιβαλλοντικής επίδοσης ενός προϊόντος, μιας διεργασίας ή μιας δραστηριότητας για όλα τα στάδια του κύκλου ζωής του.

Ο κύκλος ζωής ενός προϊόντος ορίζεται ως *«τα διαδοχικά και διασυνδεδεμένα στάδια ενός συστήματος προϊόντος από την απόκτηση/παραγωγή πρώτων υλών από τους φυσικούς πόρους μέχρι την τελική διάθεση»*, (ISO, 2006a). Το συνολικό σύστημα που περικλείει τις επιμέρους διεργασίες που συμμετέχουν στον κύκλο ζωής ενός προϊόντος ονομάζεται *«σύστημα προϊόντος»*, (Guine´e et al., 2002).

Ο ορισμός που δόθηκε από τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης για την Αξιολόγηση του Κύκλου Ζωής ορίζεται ως *«η συλλογή και αποτίμηση των εισροών, εκροών και των δυνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενός συστήματος προϊόντος καθ' όλο τον κύκλο ζωής του»*.

Συχνά αναφέρεται ως προσέγγιση από το “*λίκνο ως τον τάφο*” (“*cradle-to-grave*”) καθώς παρακολουθεί την πορεία μιας δραστηριότητας από την εξόρυξη ακατέργαστων πρώτων υλών (“*cradle*”) μέχρι την επιστροφή των υλικών υπό τη μορφή αποβλήτων στο περιβάλλον (“*grave*”). Η προσέγγιση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. 2. Χρησιμοποιείται, επίσης, ο όρος “*cradle to cradle*” για να δηλώσει την επαναχρησιμοποίηση αποβλήτων ως πρώτων υλών για την τροφοδοσία του ίδιου ή ενός διαφορετικού συστήματος παραγωγής (Jaquemin et al., 2012).



Σχήμα 2. Η ανάλυση κύκλου ζωής ενός προϊόντος ακολουθώντας τις προσεγγίσεις “Cradle to gate” και “Cradle to grave”

Ο όρος «προϊόν» χρησιμοποιείται με την ευρύτερη έννοια για να περιγράψει όλες τις δραστηριότητες παραγωγής αγαθών και υπηρεσιών, (Finnveden et al., 2009; Rebitzer et al., 2004). Κάθε προϊόν διαγράφει μία πορεία, «ζωή», η οποία ξεκινά από το σχεδιασμό/ανάπτυξή του, ακολουθείται από την εξόρυξη πόρων, την παραγωγή υλικών που είναι απαραίτητα για την δημιουργία του, αλλά και το καθαυτό στάδιο παραγωγής του, τη χρήση/κατανάλωσή του και φθάνοντας τελικά ως τις δραστηριότητες που αντιστοιχούν στο τέλος της ζωής του (συλλογή/διαλογή, επαναχρησιμοποίηση, απόρριψη). Όλες οι δραστηριότητες (ή διεργασίες) που συμμετέχουν στη «ζωή» ενός προϊόντος, οδηγούν σε περιβαλλοντικές επιπτώσεις εξαιτίας της κατανάλωσης πόρων, των εκπομπών διαφόρων ουσιών στο περιβάλλον (υδάτινους αποδέκτες και έδαφος) και άλλων μορφών ανταλλαγής με το περιβάλλον (π.χ. ακτινοβολία).

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που σχετίζονται με αυτές τις δραστηριότητες είναι ότι οι επιπτώσεις που προκαλούν δεν είναι μόνο άμεσες ενώ κάποιες από αυτές δεν έχουν μόνο τοπικό χαρακτήρα (Azaragic, 1999). Η μελέτη των επιπτώσεων αυτών γίνεται όλο και περισσότερο συστηματική από την επιστημονική κοινότητα που έχει στραφεί στην αποτίμηση των αθροιστικών και συνεργατικών επιπτώσεων και τη χωρική και χρονική εξέλιξή τους. Η μετάβαση αυτή έγινε σταδιακά ξεκινώντας από μέτρα που εστίαζαν στον έλεγχο της ρύπανσης. Είναι όλο και περισσότερο εμφανές ότι οι πιέσεις που δέχονται οι ρυπαίνουσες δραστηριότητες για να βελτιώσουν την απόδοσή τους, αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου. Μεταξύ αυτών, η χημική βιομηχανία βρίσκεται συνεχώς υπό αυστηρό έλεγχο (νομοθεσία, οδηγίες) που απαιτεί περιβαλλοντικά αποδεκτές διεργασίες, προϊόντα και πρακτικές που συνήθως περιστρέφονταν γύρω από τις έννοιες της «ελαχιστοποίησης των αποβλήτων», των «μηδενικών εκπομπών» και της «ευθύνης του παραγωγού». Αρκετές φορές τα μέτρα αυτά επέβαλλαν στη βιομηχανία να

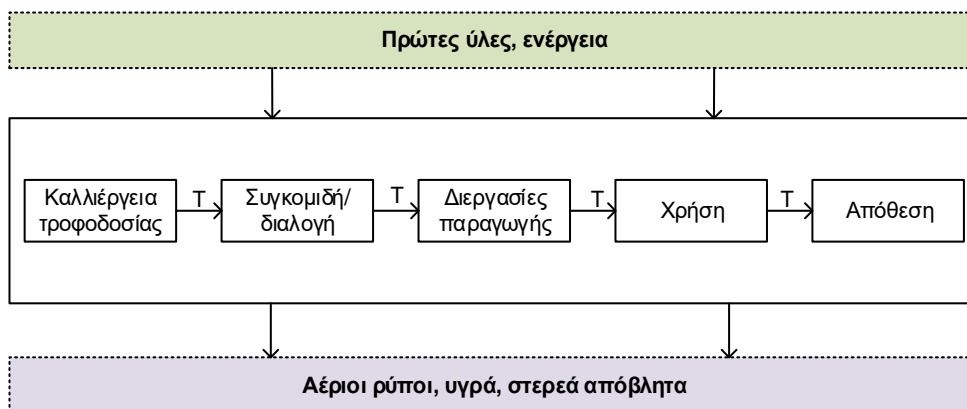
στρέφεται προς βραχυπρόθεσμες λύσεις, που απαιτούσαν κόστος και είχαν μικρό περιβαλλοντικό όφελος. Για την αποφυγή τέτοιων επεμβάσεων απαιτείται ένας πιο ολοκληρωμένος τρόπος προσέγγισης όσον αφορά οικονομικά, τεχνικά και περιβαλλοντικά κριτήρια.

Η Αξιολόγηση Κύκλου Ζωής αναγνωρίζει και ποσοτικοποιεί τις ροές μιας διεργασίας και εκείνα τα συστήματα που είναι τα κυρίως υπεύθυνα για την περιβαλλοντική υποβάθμιση, (Lee et al., 1995). Αυτό αποτελεί κρίσιμο σημείο για την αναγνώριση περιοχών που απαιτούν βελτίωση και οι οποίες έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στις επιπτώσεις του κύκλου ζωής (Berkhout & Howes, 1997; Mann et al., 1996, Rothery, 1995). Σε αντίθεση με διάφορες τεχνικές που επικεντρώνονται σε μεμονωμένα θέματα όπως η ανακύκλωση ή η μείωση της τοξικότητας, η Ανάλυση Κύκλου Ζωής αναφέρεται σε ένα εύρος περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Curran, 1993). Επιπλέον, ενώ οι τυπικές προσεγγίσεις οι οποίες στρέφονται γύρω από θέματα προστασίας περιβάλλοντος επιλέγοντας τις πιο αποδοτικές και οικονομικά ωφέλιμες επιλογές πριν προβούν σε τρόπους μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, η Ανάλυση Κύκλου Ζωής εισήγαγε την ανάγκη ώστε οι περιβαλλοντικές εκτιμήσεις να αποτελούν μέρος της διαδικασίας λήψης απόφασης από τα αρχικά στάδια, (Harsch, 1996).

Όπως περιγράφεται από τους Udi de Haes (1993) η Ανάλυση Κύκλου Ζωής διαφέρει από την αξιολόγηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων και την εκτίμηση επικινδυνότητας. Κατ' αρχήν, επειδή οι μελέτες Ανάλυσης Κύκλου Ζωής περικλείουν ολόκληρο τον κύκλο ζωής ενός οικονομικού συστήματος, οι πόροι μπορεί να προέρχονται από διαφορετικές χώρες ή τα απόβλητα να επηρεάζουν ευρύτερες γεωγραφικές περιοχές. Κατά συνέπεια, είναι μια προσέγγιση που αφορά ευρύτερη γεωγραφική κλίμακα και από αυτή την άποψη διαφέρει από την αξιολόγηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

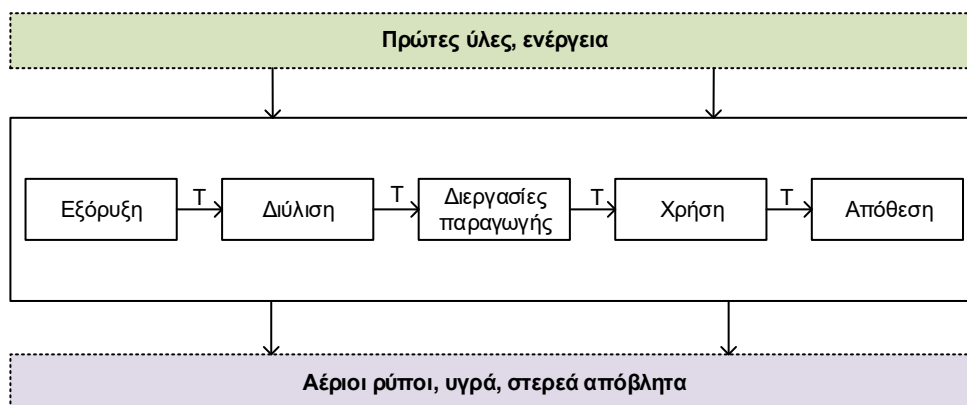
2.4.1 Κύκλος ζωής προϊόντων βιομάζας

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3, ο κύκλος ζωής των προϊόντων βιομάζας περιλαμβάνει την καλλιέργεια και την συγκομιδή της βιομάζας, τη συλλογή, και τη μετατροπή της σε καύσιμο ή χημικό προϊόν, και τελικά τη χρήση τους σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή σε περαιτέρω εφαρμογές της χημικής βιομηχανίας. Η μεταφορά της τροφοδοσίας και των άλλων πρώτων υλών και η διανομή του προϊόντος στο σημείο κατανάλωσης είναι επίσης παράμετροι που λαμβάνονται υπόψιν κατά την ανάλυση. Κάθε στάδιο του κύκλου ζωής σχετίζεται με διάφορες πτυχές αειφορίας, όπως είναι ο τύπος της τροφοδοσίας, το μονοπάτι παραγωγής του προϊόντος κτλ.



Σχήμα 2. 3 Κύκλος ζωής προϊόντων βιομάζας

Το ισοδύναμο σύστημα για προϊόντα που προέρχονται από ορυκτά καύσιμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. 4. Αυτό περιλαμβάνει την εξόρυξη αργού πετρελαίου, τη μεταφορά στο διωλιστήριο και τη διαδικασία διύλισης, όλες τις διεργασίες αναβάθμισης και μετατροπής και τελικά τη χρήση των προϊόντων είτε σε μηχανές εσωτερικής καύσης είτε προς ευρεία χρήση π.χ. πολυμερή, πλαστικά κτλ. Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των συστημάτων παραγωγής από βιομάζα, όλες οι ροές υλικών και ενέργειας που εισέρχονται στο σύστημα και οι εκπομπές και τα απόβλητα από το σύστημα αποτελούν μέρος της ανάλυσης.



Σχήμα 2. 4 Κύκλος ζωής προϊόντων πετρελαίου

2.4.2 Ιστορική αναδρομή στην ανάπτυξη της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Ιστορική αναδρομή της ανάπτυξης και διαμόρφωσης της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής περιγράφεται από τους Azaragic (1999), Finnveden et al. (2009), Jaquemin et al. (2012) και EPA (2006).

Η μέθοδος όπως τελικά καθιερώθηκε σήμερα, έχει τις ρίζες της στις μελέτες ενεργειακής ανάλυσης που άρχισαν να δημοσιεύονται για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970 και οι οποίες εξέταζαν για την αθροιστική κατανάλωση ενέργειας σε όλο τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος ή μιας διεργασίας (Azaragic, 1999). Οι αρχικές μελέτες όπως εκείνη του Harold Smith το 1963 στο Παγκόσμιο Συνέδριο Ενέργειας (World Energy Conference) εξέφραζαν ανησυχία για την πεπερασμένη διαθεσιμότητα των πόρων και των ενεργειακών πηγών χωρίς όμως να αναφέρονται σε πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (EPA, 2006). Μερικά χρόνια αργότερα, οι μελέτες συμπεριέλαβαν τα απόβλητα και τις εκπομπές, καμία όμως από αυτές δε στρεφόταν σε πιο σύνθετες εκτιμήσεις παρά μόνο στην ποσοτικοποίηση των πρώτων υλών και τη χρήση ενέργειας. Σε αυτό το σημείο κρίθηκε απαραίτητη μια πιο εξελιγμένη προσέγγιση ικανή να δίνει λύσεις σε πιο σύνθετα περιβαλλοντικά ζητήματα.

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '80, πραγματοποιήθηκαν πολυάριθμες μελέτες με χρήση LCA, κυρίως από ιδιωτικές εταιρείες στη Σουηδία, την Ελβετία και τις ΗΠΑ (Huppes, 1996; Udo de Haes, 1993; Burgess & Brennan, 2001). Μέχρι τότε όλες οι μελέτες εστίαζαν στην ενεργειακή πτυχή των διεργασιών και περιορίζονταν μέχρι την ποσοτική αξιολόγηση των εισερχόμενων και εξερχόμενων ροών.

Από το 1990 σημειώθηκε μεγάλη πρόοδος για την καθιέρωση της μεθόδου σε ένα ενιαίο πλαίσιο αναφοράς. Οι πρώτες προσπάθειες ξεκίνησαν από την Εταιρεία Περιβαλλοντικής Τοξικολογίας και Χημείας, το 1990 (SETAC) και το Διεθνή Οργανισμό Προτυποποίησης (ISO) που είχε ως αποτέλεσμα την καθιέρωση ενός ενιαίου πλαισίου προτυποποίησης και ορολογίας και μιας κοινής βάσης για συζήτηση και εναρμόνιση των διαφόρων μεθόδων (Guine'e et al., 2002; ISO, 2006a).

Από το 2000 και μετά η AKZ καθιερώθηκε ως ένα γενικευμένο εργαλείο περιβαλλοντικής αξιολόγησης, ωστόσο στη μεθοδολογία εμφανίστηκαν διάφορες αποκλίσεις. Επειδή η τυποποίηση ISO ήταν ευρεία και δεν στόχευε στη λεπτομερή ανάπτυξη της μεθοδολογίας, πολλές εργασίες διεξήχθησαν στο πνεύμα της μεθοδολογίας AKZ, αλλά με διαφοροποιήσεις. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου, αναπτύχθηκε η Ευρωπαϊκή πλατφόρμα για την Ανάλυση Κύκλου Ζωής της Ευρωπαϊκής Επιτροπής σε μια προσπάθεια εναρμόνισης και αναβάθμισης των διαφόρων απογραφικών δεδομένων και μεθόδων AKZ (European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability, 2010) και η ευρωπαϊκή βάση δεδομένων Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (International Reference Life Cycle Data System (ILCD) (EPLCA-European reference Life-Cycle Database, 2015). Υπάρχουν ακόμα μια σειρά από διεθνείς πρωτοβουλίες που υποβοηθούν να χτιστεί μία κοινή συναίνεση μεταξύ των οποίων το Πρόγραμμα Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Εθνών (United Nations Environment Programme - UNEP) και SETAC δημιούργησαν ένα κείμενο με κατευθυντήριες οδηγίες που έχουν ως στόχο να προάγουν ορθές πρακτικές με στόχο την συνένωση όλων των μεθόδων ανάλυσης κύκλου ζωής και τη διαχείριση δεδομένων (UNEP & SETAC, 2011), καθώς και μια προσπάθεια να ενσωματωθούν όλες οι πτυχές

της αιεφορίας, η περιβαλλοντική, η οικονομική και η κοινωνική σε ένα ενιαίο πλαίσιο (Valdivia et al., 2013).

2.4.3 Τα βήματα εφαρμογής της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Η μέθοδος περιγράφεται στη σειρά 14000 του προτύπου ISO όπου παρέχονται γενικές κατευθυντήριες οδηγίες και βήματα για την υλοποίησή της. Η διαδικασία περιλαμβάνει την καταγραφή ροών όπως οι εκπεμπόμενοι ρύποι, οι πόροι που καταναλώνονται και η οποιαδήποτε άλλη ανταλλαγή ροών του συστήματος με το περιβάλλον για κάθε στάδιο (φάση) του κύκλου ζωής του προϊόντος που μελετάται. Η αξιολόγηση λαμβάνει υπόψη διεργασίες που σχετίζονται με την εξόρυξη πρώτων υλών, την παραγωγή ενέργειας και πρώτων υλών, το στάδιο παραγωγής του προϊόντος, τη χρήση, την ανακύκλωση, την απόθεσή του κτλ. Μετά τη συλλογή, την καταχώρηση και την προκαταρκτική ανάλυση όλων των ροών, διαδικασία η οποία ονομάζεται απογραφική ανάλυση, ακολουθεί η εκτίμηση των δεικτών που εκφράζουν πιθανές επιπτώσεις που σχετίζονται με τις ανταλλαγές ροών με το φυσικό περιβάλλον και η αξιολόγηση του συστήματος μελέτης στη βάση πρότυπων τιμών και συστημάτων.

Παρόλο που η μέθοδος εξελίσσεται και προσαρμόζεται με την πάροδο του χρόνου σύμφωνα με τις ανάγκες και την εμπειρία που αποκτάται κατά την εφαρμογή της, τα πρότυπα της σειράς 14000 του ISO θεωρούνται ευρέως αποδεκτά καθώς προωθούν ένα κοινό πλαίσιο εφαρμογής της μεθόδου. Τα πρότυπα αυτά ως κείμενα μπορεί να μην παρέχουν αυστηρές οδηγίες για την εκπόνηση μιας AKZ όμως έχουν αναπτυχθεί οδηγοί με λεπτομερή βήματα, επεξηγήσεις και παραδείγματα (Guinee et al., 2002) που κινούνται προς αυτή την κατεύθυνση.

Ειδικότερα, τα πρότυπα ISO που περιγράφουν το γενικό πλαίσιο της μεθόδου συνοδευόμενα από την ημερομηνία έκδοσής τους είναι τα ακόλουθα:

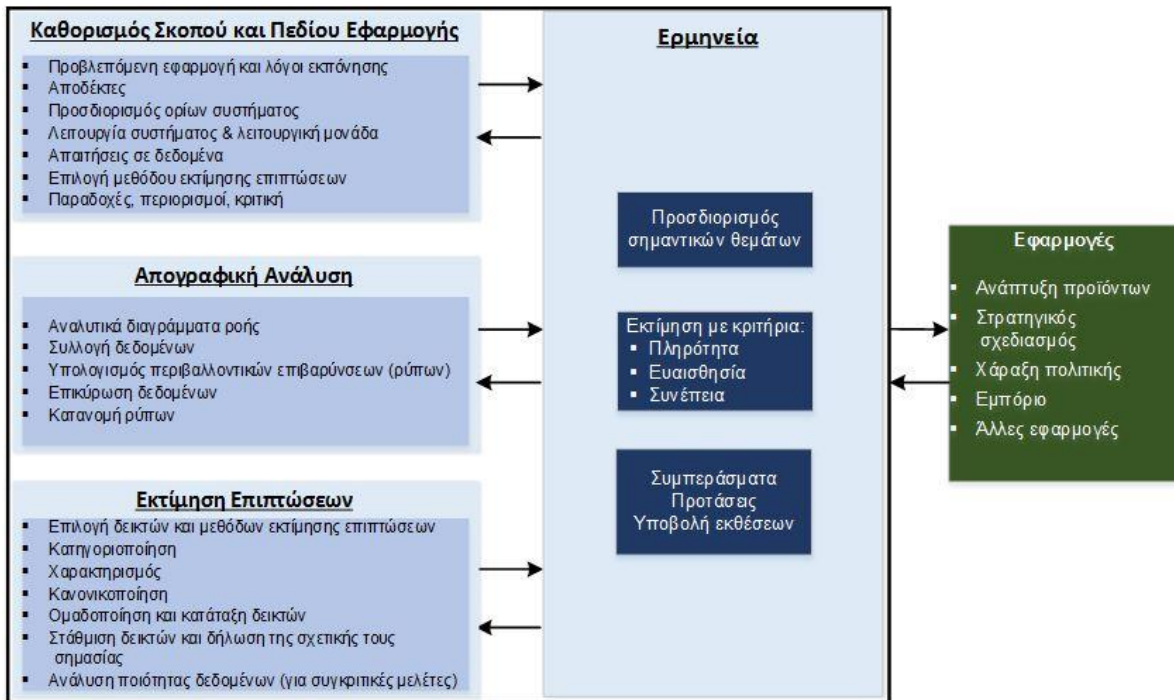
- Διεθνές πρότυπο 14040 (1997) για την περιγραφή των γενικών αρχών και του πλαισίου της μεθόδου.
- Διεθνές πρότυπο 14041 (1998) για το σκοπό, το αντικείμενο μελέτης και την απογραφική ανάλυση.
- Διεθνές πρότυπο 14042 (2000) για την εκτίμηση επιπτώσεων
- Διεθνές πρότυπο 14043 (2000) που περιλαμβάνει την ερμηνεία αποτελεσμάτων

Το 2002 συγκροτήθηκε μια ομάδα από 21 εμπειρογνώμονες με επικεφαλής τους Inaba και Finkbeiner με κύριο σκοπό την αναθεώρηση των προτύπων 14040/41/42/43. Η προσπάθεια αυτή είχε ως στόχο τη βελτίωση των τεσσάρων κειμένων διατηρώντας παράλληλα τις απαιτήσεις και το τεχνικό περιεχόμενο της αρχικής τους μορφής, αναλλοίωτο, (Finkbeiner et al., 2006). Τα αναθεωρημένα πρότυπα 14040/41/42/43 επικεντρώνονται στην περιγραφή του πλαισίου και των

κατευθυντήριων οδηγιών της AKZ έτσι ώστε να είναι κατανοητή και προσιτή ως διαδικασία σε επαγγελματικές εφαρμογές της αλλά και στο ευρύ κοινό. Η προσπάθεια αυτή οδήγησε στη δημιουργία ενός ακόμα προτύπου 14044 (2006) το οποίο συμπληρώνει τις προηγούμενες σειρές και θα αποτελεί στο εξής το βασικό κείμενο με όλες τις τεχνικές απαιτήσεις και τις κατευθυντήριες οδηγίες κυρίως προς τους επαγγελματίες (practitioners of LCA).

Σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (International Organization for Standardization- ISO) μια τυπική μελέτη Ανάλυσης Κύκλου Ζωής υλοποιείται σε 4 στάδια τα οποία αναλύονται στη συνέχεια (Σχήμα 2. 5):

- Καθορισμός Σκοπού και Αντικειμένου (*Goal and Scope Definition*)
- Απογραφική Ανάλυση (*Life Cycle Inventory Analysis*)
- Εκτίμηση Επιπτώσεων (*Life Cycle Impact Assessment*)
- Ερμηνεία Αποτελεσμάτων (*Life Cycle Interpretation*)



Σχήμα 2. 5 Μεθοδολογικό πλαίσιο Ανάλυσης Κύκλου Ζωής όπως ορίζεται από το πρότυπο ISO

Καθορισμός Σκοπού και Αντικειμένου

Στο πρώτο στάδιο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής διατυπώνονται ο σκοπός και το αντικείμενο μελέτης.

Ο σκοπός περιγράφει τους λόγους για τους οποίους εκπονείται η μελέτη, την προτιθέμενη εφαρμογή της και τους χρήστες (ομάδες στις οποίες απευθύνεται) στους οποίους θα γνωστοποιηθούν τα αποτελέσματά της, (ISO, 2006a). Για παράδειγμα, σκοπός μιας μελέτης μπορεί να είναι ο εντοπισμός των πιο ρυπογόνων σταδίων (“hot spot”) μιας παραγωγικής διαδικασίας και η κοινοποίηση των αποτελεσμάτων στο προσωπικό της εταιρείας ώστε να πάρει αποφάσεις που θα στοχεύουν στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Εναλλακτικά, η εταιρεία μπορεί να επιθυμεί να χρησιμοποιήσει τα αποτελέσματα ώστε να τα γνωστοποιήσει στους πελάτες της ή να προωθήσει στην αγορά ένα προϊόν αναδεικνύοντας την επίδοση της παραγωγικής του διαδικασίας στη βάση περιβαλλοντικών κριτηρίων. Σε κάθε περίπτωση, οι παραδοχές, τα δεδομένα και τα όρια του συστήματος διαφέρουν, συνεπώς είναι σημαντικό να ορίζονται με σαφήνεια και σε συμφωνία πάντα με το σκοπό της μελέτης (Azapagic & Perdan, 2011).

Το *αντικείμενο μελέτης* προσδιορίζει μια σειρά σημείων όπως: η περιγραφή της λειτουργίας του συστήματος (ή των συστημάτων που συμμετέχουν στη μελέτη) και ο καθορισμός των ορίων του συστήματος, η επιλογή της λειτουργικής μονάδας (του μεγέθους στη βάση του οποίου θα γίνει η ανάλυση) οι ποιοτικές απαιτήσεις των δεδομένων, οι παραδοχές και οι περιορισμοί (Azapagic, 1999).

Λειτουργική μονάδα

Ένα από τα θεμελιώδη μεγέθη της AKZ είναι η λειτουργική μονάδα. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO, η λειτουργική μονάδα αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της απόδοσης του συστήματος, (ISO, 2006a). Η βασική χρήση του μεγέθους αυτού είναι να παρέχει ένα κοινό σημείο αναφοράς στη βάση του οποίου ανάγονται όλες οι ροές μάζας και ενέργειας. Αυτή η βάση αναφοράς είναι απαραίτητη στην περίπτωση των συγκριτικών μελετών AKZ καθώς καθιστά συγκρίσιμα τα συστήματα μεταξύ τους (ISO, 2006a).

Όρια του συστήματος

Τα όρια του συστήματος καθορίζουν τις διεργασίες που συμπεριλαμβάνονται στη μελέτη. Καθοριστικοί παράγοντες για την επιλογή των ορίων είναι η προβλεπόμενη χρήση της μελέτης, οι παραδοχές, τα κριτήρια αποκοπής (cut-off criteria), η διαθεσιμότητα των δεδομένων, κ.λπ. (ISO, 2006a). Τα κριτήρια για τον καθορισμό των ορίων είναι συνήθως υποκειμενικά και βρίσκονται σε συμφωνία με το αντικείμενο της μελέτης. Σε πλήρεις μελέτες τα όρια περικλείουν ολόκληρο τον κύκλο ζωής του προϊόντος, από τις πρώτες ύλες και την κατασκευή του έως τη τελική διαχείρισή του ως απόβλητο (“cradle to grave”). Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις το

αντικείμενο μελέτης μπορεί να μην καθιστά απαραίτητη τη συμμετοχή όλων των σταδίων του κύκλου ζωής. Αυτό μπορεί να συμβεί για παράδειγμα όταν από μια παραγωγική διαδικασία προκύπτουν περισσότερα του ενός ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία με τη σειρά τους έχουν ευρύ φάσμα χρήσεων. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη τη μελέτη όλων των εναλλακτικών περιπτώσεων χρήσης. Στις περιπτώσεις αυτές η ανάλυση ξεκινάει από την εξόρυξη των πρώτων υλών και σταματάει στο σημείο όπου το επιθυμητό προϊόν παράγεται, εξέρχεται δηλαδή από την πύλη του εργοστασίου (προσέγγιση “cradle to gate”).

Σύμφωνα με τον οδηγό εκπόνησης AKZ των Guine'e et al. (2002) διακρίνονται 3 διαφορετικοί τύποι ορίων:

- *Μεταξύ του συστήματος μελέτης και του περιβάλλοντος:* Σε ιδανικές περιπτώσεις η AKZ περικλείει όλα τα στάδια (πλήρης μελέτη). Στην περίπτωση αυτή οι ροές στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος πρέπει να είναι διαθέσιμες σε επίπεδο στοιχειακής ανάλυσης (“elementary flows”) δηλαδή προέρχονται από τη φύση χωρίς προηγούμενη ανθρώπινη παρέμβαση και απελευθερώνονται στο περιβάλλον χωρίς περαιτέρω μετασχηματισμό, αντίστοιχα.
- *Μεταξύ σημαντικών και λιγότερο σημαντικών διεργασιών:* Η διάκριση μεταξύ σημαντικών και λιγότερο σημαντικών διεργασιών γίνεται με κριτήριο το βαθμό διαθεσιμότητας των δεδομένων. Στην πράξη είναι αδύνατο να διατίθενται πληροφορίες για όλες τις ροές και ένα αριθμός εκτιμάται χονδρικά ή εξαιρούνται από την ανάλυση. Η αποκοπή διεργασιών από το σύστημα μελέτης (cut-off) είναι δυνατό να επηρεάσει τα αποτελέσματα της ανάλυσης.
- *Μεταξύ του συστήματος μελέτης και άλλων συστημάτων:* Τα όρια αυτά καθορίζονται όταν στη μελέτη συμμετέχει μια διεργασία πολλαπλών προϊόντων (περιπτώσεις κατανομής επιπτώσεων – allocation problems). Στην περίπτωση αυτή τα προϊόντα αυτά μοιράζονται μεταξύ διαφόρων άλλων συστημάτων με εντελώς διαφορετικές λειτουργίες από αυτό για το οποίο έχει επιλεγεί η λειτουργική μονάδα και συνεπώς εξαιρούνται της ανάλυσης.

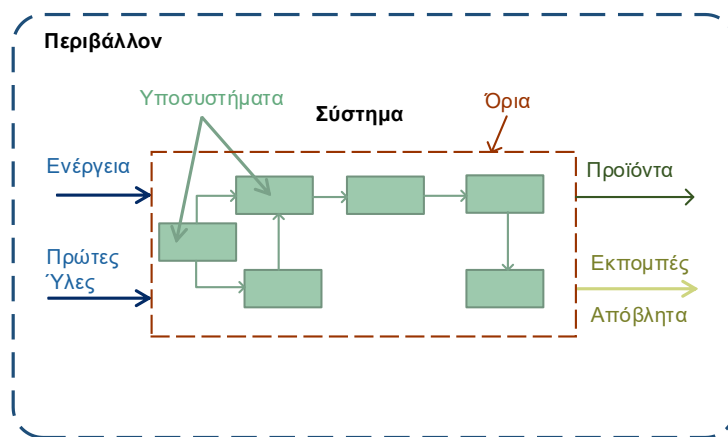
Απογραφική Ανάλυση

Ο σκοπός της διαδικασίας *Απογραφής των σταδίων του Κύκλου Ζωής (Life Cycle Inventory - LCI)* είναι να καταγράψει και να ποσοτικοποιήσει τις ροές που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής του προϊόντος. Οι ροές αυτές αναπαριστούν υλικά και ενέργεια που χρησιμοποιούνται στο σύστημα καθώς και αέριους ρύπους, υγρά και στερεά απόβλητα που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Η Απογραφική Ανάλυση (*Inventory Analysis*) αποτελεί το δεύτερο στάδιο της AKZ και υλοποιείται ως εξής (Azapagic & Perdan, 2011):

- Λεπτομερής προσδιορισμός του συστήματος μελέτης
- Συλλογή δεδομένων και επαλήθευση
- Κατανομή (*allocation*) των ρύπων στις περιπτώσεις συστημάτων πολλαπλών προϊόντων
- Εκτίμηση των ρύπων σε επίπεδο ανάλυσης του συνολικού συστήματος

Μετά την προκαταρκτική περιγραφή του συστήματος στο πρώτο στάδιο της μεθόδου, ακολουθεί λεπτομερής καταγραφή των χαρακτηριστικών του. Υπόβαθρο χημείας, φυσικών και βιολογικών/οικο-τοξικολογικών ιδιοτήτων είναι πολλές φορές απαραίτητο και υιοθετείται ένας συστηματικός τρόπος συλλογής πληροφοριών για τον τρόπο παραγωγής και για τεχνολογίες διαχείρισης απορριμμάτων /ανακύκλωσης. Όταν ένα προϊόν συμμετέχει σε περισσότερους του ενός κύκλους χρήσεων (επαναχρησιμοποιούμενα μπουκάλια/συσκευασίες), τότε αυτό αποτελεί πληροφορία που πρέπει να καταγράφεται όπως επίσης και η διάρκεια ζωής ενός προϊόντος ή η διάρκεια μιας υπηρεσίας. (Klöpffer, 2014).

Ως «σύστημα» ορίζεται ένα σύνολο από δραστηριότητες/μονάδες που σχετίζονται/συνδέονται μεταξύ τους μέσω ροών (ενέργειας και υλικών) για να εκτελέσουν μια συγκεκριμένη λειτουργία. Το σύστημα διαχωρίζεται από το εξωτερικό περιβάλλον μέσω του ορίου (system boundary). Μία αναπαράσταση ενός συστήματος απεικονίζεται στο Σχήμα 2. 6 .



Σχήμα 2. 6 Ορισμός συστήματος, ορίων και περιβάλλοντος

Μια πιο λεπτομερής ανάλυση του συστήματος περιλαμβάνει την υποδιαίρεσή του σε ένα αριθμό από αλληλοσυνδεόμενα υποσυστήματα, (Σχήμα 2. 6). Δεδομένου του βαθμού διαθεσιμότητας δεδομένων, ένα υποσύστημα μπορεί να αναπαριστά μια λειτουργική μονάδα (π.χ. έναν χημικό αντιδραστήρα) ή ένα σύνολο από λειτουργικές μονάδες (π.χ. αντιδραστήρα, αντλία, συμπιεστή).

Η συνολική ροή που αντιστοιχεί σε έναν ρύπο ή μια πρώτη ύλη για το σύστημα υπολογίζεται αθροίζοντας τις ροές που σχετίζονται με κάθε υποσύστημα ξεχωριστά, σύμφωνα με την Σχέση 2.1:

$$E_j = \sum_{i=1}^I bc_{j,i} \cdot x_i \quad (2.1)$$

όπου x_i είναι η ροή μάζας ή ενέργειας από το υποσύστημα/δραστηριότητα i η οποία είναι υπεύθυνη για την παραγωγή του ρύπου ή την κατανάλωση πρώτης ύλης j , ποσότητας $bc_{j,i}$.

Για παράδειγμα, μια μονάδα παραγωγής, P_1 , πρώτων υλών, τροφοδοτεί με πρώτη ύλη, M_1 , μία κατάντη διεργασία, P_2 , η οποία παράγει ένα προϊόν A . Για κάθε 1 kg προϊόντος A (λειτουργική μονάδα, F.U.) απαιτούνται $x_1 = 3$ kg παραγόμενης πρώτης ύλης, M_1 . Η μονάδα P_1 είναι υπεύθυνη για την εκπομπή 0.2 kg CO_2 και 0.1 kg CH_4 ανά kg M_1 : $bc_{CO_2,P_1} = 0.2$ και $bc_{CH_4,P_1} = 0.1$. Συνεπώς ο υπολογισμός κατά το στάδιο της απογραφικής ανάλυσης θα είναι 0.6 kg/t-FU CO_2 και 0.3 kg/t-FU CH_4 .

Η Σχέση 2.1 για κάθε έναν από τους ρύπους είναι

$$E_{CO_2} = \sum_{i=1}^I bc_{CO_2,P_1} \cdot x_1 = 0.2 \cdot 3 = 0.6 \text{ kg} / \text{kg}_{FU}$$

$$E_{CH_4} = \sum_{i=1}^I bc_{CH_4,P_1} \cdot x_1 = 0.1 \cdot 3 = 0.3 \text{ kg} / \text{kg}_{FU}$$

Αξιολόγηση Επιπτώσεων

Μετά την καταγραφή των ροών, ακολουθεί η μετατροπή και έκφρασή τους σε δυνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, (ή όπως αλλιώς ονομάζονται, δείκτες). Η εκτίμηση επιπτώσεων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- *Επιλογή επιπτώσεων που θα μελετηθούν, δεικτών και μοντέλων με τα οποία θα γίνει η αξιολόγηση (selection of impact categories)*
- *Κατηγοριοποίηση (classification)*
- *Χαρακτηρισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού (Characterization and characterization methods)*

Η επιλογή των κατηγοριών επιπτώσεων, των δεικτών και των μοντέλων εκτίμησης θα πρέπει να είναι συμβατή με το σκοπό και το αντικείμενο της μελέτης και θα πρέπει να αντικατοπτρίζει τα περιβαλλοντικά θέματα που σχετίζονται με το σύστημα. Η κατηγοριοποίηση περιλαμβάνει την

αντιστοίχιση των ροών της απογραφικής ανάλυσης σε κατηγορίες δυνητικών επιπτώσεων (ανθρώπινη υγεία, καταστροφή οικοσυστημάτων, εξάντληση πόρων) σύμφωνα με το βαθμό συνεισφοράς κάθε ρύπου σε διάφορα περιβαλλοντικά προβλήματα. Για παράδειγμα, οι χλωροφθοράνθρακες συνεισφέρουν στο φαινόμενο της παγκόσμιας υπερθέρμανσης και στην καταστροφή της στειβάδας του όζοντος.

Στο επόμενο βήμα ακολουθεί ο *χαρακτηρισμός* δηλαδή η ποσοτική συνεισφορά κάθε ροής σε κάθε κατηγορία επίπτωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με την επιλογή του κατάλληλου μοντέλου χαρακτηρισμού στα πλαίσια του οποίου η επίπτωση κάθε ροής προτυποποιείται σύμφωνα με το μηχανισμό που εκφράζει κάθε μοντέλο.

Σύμφωνα με τα μοντέλα χαρακτηρισμού κάθε ροή εκφράζεται ως ένα σκορ με κοινές μονάδες μέτρησης για κάθε μια από τις κατηγορίες επίπτωσης (π.χ. kg CO₂-eq για εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου που συνεισφέρουν στην κλιματική αλλαγή) χρησιμοποιώντας συντελεστές χαρακτηρισμού (*characterization factors*) οι οποίοι εκφράζουν τη δυνητική επίπτωση κάθε χημικής ένωσης σε κοινές μονάδες μέτρησης για κάθε δείκτη περιβαλλοντικής επίπτωσης.

Γενικά, οι επιπτώσεις υπολογίζονται ως αναλογία του συντελεστή χαρακτηρισμού μιας χημικής ένωσης αναφοράς σύμφωνα με τη Σχέση 2. 2:

$$I_k = \sum_{j=1}^J CF_{k,j} \cdot B_j \quad (2. 2)$$

Όπου B_j είναι η συνολική ποσότητα του ρύπου j, CF_{k,j} συμβολίζει το συντελεστή χαρακτηρισμού k για το ρύπο j εκφράζοντας τη σχετική του συνεισφορά στην περιβαλλοντική επίπτωση I_k.

Τα επόμενα τρία προαιρετικά βήματα της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής είναι:

- *Η κανονικοποίηση*
- *Η ομαδοποίηση*
- *Η στάθμιση των επιπτώσεων*

Τα αποτελέσματα του σταδίου του χαρακτηρισμού των επιπτώσεων στη συνέχεια *κανονικοποιούνται* χρησιμοποιώντας τιμές αναφοράς που εκφράζουν συνολικές εκπομπές ή χρήση πόρων σε μια συγκεκριμένη περιοχή και για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Αυτό βοηθάει στην εκτίμηση της τάξης μεγέθους της συνεισφοράς μιας δραστηριότητας στις επιπτώσεις σε τοπικό ή παγκόσμιο επίπεδο και να επιτρέπεται η σύγκριση διαφορετικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Η *ομαδοποίηση* περιλαμβάνει την ποιοτική ή ημι-ποιοτική ταξινόμηση/ιєράρχηση των επιπτώσεων σχετικά με την σημαντικότητά τους. Για παράδειγμα οι επιπτώσεις μπορούν να ομαδοποιηθούν ως υψηλής μεσαίας και χαμηλής προτεραιότητας.

Το τελικό προαιρετικό στάδιο της αξιολόγησης επιπτώσεων είναι η *στάθμιση*. Η στάθμιση περιλαμβάνει την απόδοση συντελεστών βαρύτητας μεταξύ των δεικτών οι οποίοι αντικατοπτρίζουν τη σχετική τους σημαντικότητα στα πλαίσια της μελέτης.

Σαν αποτέλεσμα, όλες οι κατηγορίες επιπτώσεων αθροίζονται με σκοπό την εκτίμηση μιας ενιαίας τιμής αξιολόγησης μέσω της Σχέσης 2.3:

$$D_k = \sum_{k=1}^K I_k \cdot w_k \quad (2.3)$$

Όπου w_k είναι ο συντελεστής βαρύτητας της επίπτωσης D_k .

Ερμηνεία Αποτελεσμάτων

Το τέταρτο στάδιο είναι η ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Πρόκειται για μια επαναληπτική διαδικασία επανεξέτασης και αναθεώρησης των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από στάδιο της εκτίμησης επιπτώσεων καθώς και μια επανεξέταση της ποιότητας των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν και διαμορφώνουν τα αποτελέσματα (ώστε να είναι πάντα σε συμφωνία με το σκοπό και το αντικείμενο) (ISO, 2006a).

Ένα από τα οφέλη της ερμηνείας των αποτελεσμάτων έγκειται στο γεγονός ότι επιτυγχάνεται η αναγνώριση των πιο σημαντικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων και των πιο ρυπογόνων σταδίων του κύκλου ζωής (“hot spots”) καθιερώνοντας με τον τρόπο αυτό ένα πλαίσιο για προτάσεις, βελτιώσεις και τροποποιήσεις. Παράλληλα, η διατύπωση των συμπερασμάτων και των προτάσεων γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τη διαθεσιμότητα και την αξιοπιστία των δεδομένων. Η ανάλυση ευαισθησίας και αβεβαιότητας είναι πολλές φορές χρήσιμα εργαλεία για να μελετηθούν οι επιπτώσεις του βαθμού μεταβολής, της αβεβαιότητας και της έλλειψης δεδομένων στα αποτελέσματα.

Τα συμπεράσματα και οι προτάσεις που προκύπτουν γνωστοποιούνται στους υπεύθυνους λήψης-αποφάσεων (decision-makers and stakeholders) οι οποίοι στη συνέχεια καλούνται να κρίνουν το περιεχόμενο της μελέτης εντάσσοντας την περιβαλλοντική διάσταση των αποτελεσμάτων της μελέτης σε ένα ευρύτερο πλαίσιο οικονομικών, κοινωνικών και τεχνολογικών κριτηρίων.

2.4.4 Μέθοδοι εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Οι μέθοδοι εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων χρησιμοποιούνται στο στάδιο της Αξιολόγησης Επιπτώσεων όπως αυτό αναφέρεται στα βήματα υλοποίησης της AKZ στο πρότυπο ISO 14044. Το βήμα αυτό συμβάλλει στην ερμηνεία των εκπομπών και της κατανάλωσης πόρων που σχετίζονται με τη ζωή ενός προϊόντος. Η διαδικασία εκτίμησης επιπτώσεων περιλαμβάνει την

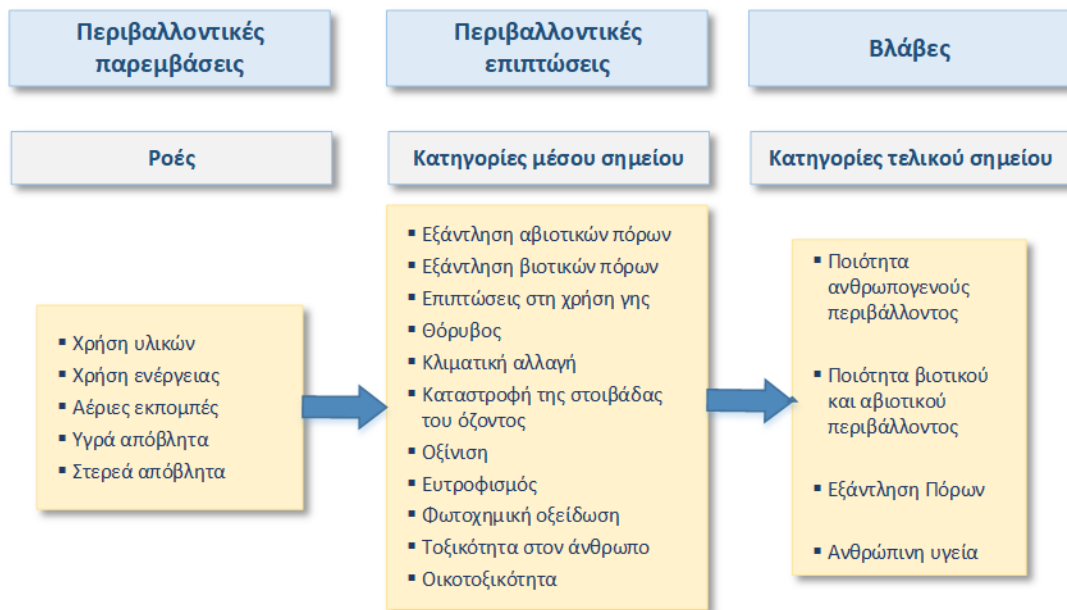
αντιστοίχιση των περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων (αέριοι ρύποι, υγρά και στερεά απόβλητα) σε ένα σύνολο κατηγοριών επιπτώσεων και τη συγκέντρωση σε μικρότερο αριθμό κατηγοριών περιβαλλοντικών επιπτώσεων για να υποδείξουν τις πιθανές επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία και τις οικολογικές ζημιές καθώς και την εξάντληση των πόρων (Σχήμα 2. 7).

Η ευρωπαϊκή πλατφόρμα για την ΑΚΖ προσφέρει έναν εκτενή οδηγό για την υλοποίηση του σταδίου της εκτίμησης των επιπτώσεων (ILCD Handbook, 2010)

Οι μέθοδοι περιβαλλοντικών επιπτώσεων διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Τις μεθόδους που στοχεύουν σε μελέτη προβλημάτων (Problem oriented methods)
- Τις μεθόδους που στοχεύουν σε μελέτη βλαβών (Damage-oriented methods)

Στην πρώτη κατηγορία οι ρύποι αθροίζονται σύμφωνα με τη σχετική συνεισφορά τους σε μία συγκεκριμένη κατηγορία επιπτώσεων στην οποία προκαλούν. Συχνά αναφέρονται και ως προσεγγίσεις μέσου σημείου (midpoint) γιατί συνδέουν τους ρύπους μεταξύ του σημείου στο οποίο αυτοί παράγονται (π.χ. εκπομπές CO₂) και της τελικής βλάβης που προκαλεί αυτός ο ρύπος (π.χ. GWP). Οι μέθοδοι που μελετούν βλάβες τελικού σημείου, οι οποίες προκαλούνται από τους ρύπους σε διάφορα πεδία προστασίας «areas of protection». Περιλαμβάνουν την ανθρώπινη υγεία (Human Health), την εξάντληση πόρων (Resource Depletion) και τις τεχνητές παρεμβάσεις που προκαλούν υποβάθμιση των οικοσυστημάτων (Ecosystems Quality).



Σχήμα 2. 7 Βήματα εκτίμησης επιπτώσεων μέσου και τελικού σημείου (Azapagic & Perdan, 2011)

Οι παραδοσιακές μέθοδοι χαρακτηρισμού έχουν προκύψει ως αποτέλεσμα προσομοιώσεων μέσου σημείου, που σημαίνει ότι επιλέγουν έναν δείκτη κάπου μεταξύ εκπομπών και τελικού σημείου στον περιβαλλοντικό μηχανισμό (ένα «μέσο σημείο») και διαμορφώνουν το βαθμό επίπτωσης στον εν λόγω δείκτη. Ο δείκτης επιλέγεται συνήθως όταν κρίνεται ότι η περαιτέρω μοντελοποίηση δεν είναι εφικτή ή συνεπάγεται υπερβολικά μεγάλες αβεβαιότητες ή όπου μπορεί να γίνει σχετική σύγκριση χωρίς την ανάγκη για περαιτέρω μοντελοποίηση. Εκπρόσωπος αυτών των μεθόδων μέσου σημείου είναι η CML-IA (Heijungs et al., 1992; Guine´e et al., 2002),

2.4.5 Εργαλεία υλοποίησης Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.

Μεταξύ των εργαλείων που είναι απαραίτητα για την υλοποίηση της μεθόδου είναι τα λογισμικά και οι βάσεις δεδομένων κύκλου ζωής LCI.

Οι βάσεις δεδομένων LCI περιλαμβάνουν δεδομένα για ένα ευρύ φάσμα διεργασιών, με τη μορφή απογραφικών πινάκων (εισερχόμενες ή εξερχόμενες ροές υλικών σε μια διεργασία, για υλικά, ενέργεια και εκπομπές, ή ροές αποβλήτων). Οι βάσεις δεδομένων συνδέονται με εργαλεία λογισμικού, ενώ ορισμένες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανεξάρτητα. Υπάρχουν βάσεις οι οποίες είναι ανοικτές και εμπορικές βάσεις δεδομένων.

Οι βάσεις δεδομένων που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία, περιλαμβάνουν κυρίως χρήσιμες πληροφορίες για τις "γενικές" κατηγορίες δεδομένων (π.χ. ενέργεια, μεταφορές και μελέτες περιπτώσεων από διάφορους βιομηχανικούς τομείς), ενώ η εύρεση σχετικών πληροφοριών για συγκεκριμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι εξαιρετικά δύσκολη. Οι μορφές των ανοικτών βάσεων δεδομένων ενδέχεται να μην είναι συμβατές ή να μην πληρούν τις απαιτήσεις ποιότητας με ένα εργαλείο ελεύθερου λογισμικού (π.χ. τη βάση δεδομένων τροφίμων LCA (www.lcafood.dk) η οποία βρίσκεται υπό συνεχή βελτίωση για χρήση στο OpenLCA). Οι πιο αντιπροσωπευτικές βάσεις δεδομένων με ανοικτή πρόσβαση στους χρήστες που χρησιμοποιούνται συνήθως στις μελέτες LCA και είναι δωρεάν είναι η ευρωπαϊκή βάση δεδομένων The ELCD Database (European reference Life Cycle Database) (JRC, European Platform on LCA, <http://eplca.jrc.ec.europa.eu/ELCD3/>) και η αμερικανική βάση δεδομένων [U.S. Life Cycle Inventory Database](http://www.nrel.gov/lci/) (U.S Life Cycle Inventory Database website, <http://www.nrel.gov/lci/>).

Οι εμπορικές βάσεις δεδομένων σχετίζονται γενικά με εμπορικά διαθέσιμα εργαλεία λογισμικού. Η διαθεσιμότητα δεδομένων για προϊόντα όπως η παραγωγή χημικών ουσιών / πρώτων υλών, βιοκαύσιμα, βιο υλικά κ.λπ. είναι καλύτερη από ό,τι στις ανοικτής πρόσβασης βάσεις δεδομένων, Η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη βάση δεδομένων που ανήκει σε αυτή την κατηγορία είναι η Ecoinvent η οποία περιλαμβάνει πάνω από 11.000 διεργασίες LCI στους τομείς του ενεργειακού εφοδιασμού, της γεωργίας, των μεταφορών, των βιοκαυσίμων και των βιοϋλικών, των

εξειδικευμένων χημικών ουσιών, των δομικών υλικών κλπ. (Ecoinvent database website, <http://www.ecoinvent.org/database/database.html>).

Τα εργαλεία λογισμικού συνδυάζουν ένα περιβάλλον φιλικό προς το χρήστη που επιτρέπει την ανάπτυξη ενός νέου μοντέλου διεργασίας καθώς και την αξιοποίηση πληροφοριών από τις συμπεριλαμβανόμενες βάσεις δεδομένων LCI για την εκπόνηση μιας ΑΚΖ. Από τα πιο συχνά εμπορικά χρησιμοποιούμενα εργαλεία, είναι το SimaPro, (Pre consultants, <http://www.pre-sustainability.com/simapro>), το Umberto (Umberto Software website, <http://www.umberto.de/en/>) και το GaBi (Gabi software website, <http://www.gabi-software.com/international/index/>). Το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο λογισμικό που είναι ανοικτής πρόσβασης και το οποίο έχει ισοδύναμες δυνατότητες με τα εμπορικά πακέτα είναι το OpenLCA (OpenLCA software website, <http://www.openlca.org/>).

2.5 Εξόρυξη δεδομένων και μηχανική μάθηση

Η εξόρυξη δεδομένων είναι η εξαγωγή των κρυμμένων, προηγουμένως άγνωστων και δυνητικά χρήσιμων πληροφοριών που περιέχονται σε ένα σύνολο δεδομένων. Η ιδέα είναι να δημιουργηθούν προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών τα οποία θα διατρέχουν αυτόματα τις βάσεις δεδομένων, αναζητώντας κανονικότητες ή δομές δεδομένων (patterns). Εάν εντοπιστεί μια ισχυρή δομή δεδομένων, μπορεί πιθανότητα να γενικευθεί, ώστε να κάνει ακριβείς προβλέψεις σε περιπτώσεις μελλοντικών δεδομένων. Φυσικά, υπάρχουν και περιπτώσεις που πολλά δεδομένα δεν παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο ενδιαφέρον ή διέπονται από τυχαίες συμπτώσεις. Επιπλέον, τα πραγματικά δεδομένα είναι συνήθως ελλιπή και ανακριβή γεγονός που κάνει πιθανή την ύπαρξη εξαιρέσεων σε κάθε κανόνα και την παρουσία περιπτώσεων που δεν καλύπτονται από κανόνα. Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται ως εργαλεία για την αποτύπωση αυτών των δομών πρέπει να είναι αρκετά εύρωστοι (robust) και αξιόπιστοι για να ανταπεξέλθουν στην διαχείριση του μεγάλου όγκου των δεδομένων (Witten & Frank, 2005).

Τα πιο χαρακτηριστικά προβλήματα που σχετίζονται με την εξόρυξη δεδομένων επικεντρώνονται στις παραδοσιακές μεθόδους στατιστικής και μηχανικής μάθησης: ταξινόμηση, πρόβλεψη, εξαγωγή κανόνων συσχέτισης και ανίχνευση αλληλουχιών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην εξόρυξη δεδομένων ποικίλουν: στατιστικές μέθοδοι, συλλογιστική βασισμένη σε υποθέσεις (case based reasoning), νευρωνικά δίκτυα, δέντρα αποφάσεων, επαγωγή κανόνων, bayesian δίκτυα, ασαφή σύνολα, γενετικοί αλγόριθμοι/εξελικτικός προγραμματισμός (evolutionary programming).

Η μηχανική μάθηση (machine learning) παρέχει το τεχνικό υπόβαθρο της εξόρυξης δεδομένων. Συνήθως, χρησιμοποιείται για εξαγωγή πληροφοριών από πρωτογενή δεδομένα που είναι διαθέσιμα σε βάσεις δεδομένων, πληροφορία δηλαδή που εκφράζεται με κατανοητή μορφή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τα εξής βήματα: λήψη δεδομένων, επεξεργασία, και έκφραση της δομής που αυτά υποδηλώνουν.

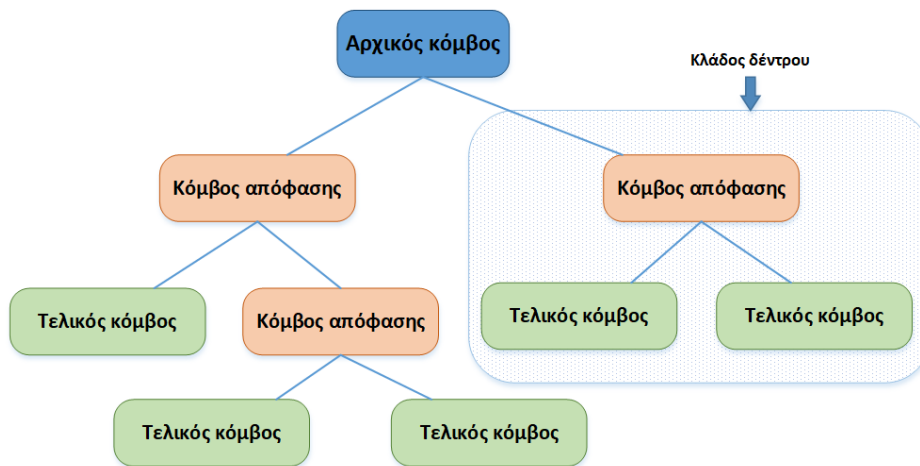
Η μηχανική μάθηση ερμηνεύεται ως η απόκτηση μιας δομημένης περιγραφής δεδομένων βασισμένης σε παραδείγματα. Το είδος της περιγραφής που ανακτάται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη (prediction), ερμηνεία (explanation) και κατανόηση (understanding). Μερικές εφαρμογές εξόρυξης δεδομένων εστιάζουν στην πρόβλεψη, δηλαδή τι μπορεί να συμβεί σε νέες καταστάσεις με βάση δεδομένα που περιγράφουν τι συνέβη στο παρελθόν, συχνά μαντεύοντας την ταξινόμηση νέων παραδειγμάτων.

Παράλληλα, όμως, με την πρόβλεψη, εξίσου ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι εκείνες στις οποίες το αποτέλεσμα της εκμάθησης είναι μια πραγματική τρέχουσα περιγραφή της δομής των δεδομένων η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ταξινομήσει νέα παραδείγματα. Αυτή η περιγραφή προσφέρει, επίσης, ερμηνεία, κατανόηση, και πρόβλεψη που προκύπτουν από τη δομή

των δεδομένων. Και αυτό είναι ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μηχανικής μάθησης (Witten & Frank, 2005).

2.6 Δέντρα απόφασης

Ένα δέντρο απόφασης (decision tree) (Breiman et al., 1984) είναι ένα μοντέλο ταξινόμησης, το οποίο απεικονίζεται μέσω μιας ιεραρχικής δομής η οποία ξεκινά από έναν κόμβο και διακλαδίζεται σε περισσότερους (δεντρική δομή). Σε ένα δέντρο απόφασης διακρίνονται: (α) ένας αρχικός κόμβος, η ρίζα, (β) οι εσωτερικοί κόμβοι και (γ) οι εξωτερικοί κόμβοι, τα φύλλα. Σε κάθε κόμβο (εσωτερικό ή εξωτερικό) εκτός της ρίζας εισέρχεται ένας κατευθυνόμενος σύνδεσμος από έναν άλλο κόμβο (κλαδιά). Σε κάθε κόμβο αντιστοιχεί μια ιδιότητα που χρησιμοποιείται για περαιτέρω διαχωρισμό του δέντρου στη βάση κάποιας συνθήκης ελέγχου. Τα κλαδιά που εξέρχονται από τους κόμβους (τη ρίζα ή κάθε εσωτερικό κόμβο), αντιστοιχούν στο διαχωριστικό χαρακτηριστικό της συνθήκης ελέγχου. Τέλος κάθε φύλλο ονοματίζεται με το όνομα μιας κλάσης (Debeljak & Dz'eroski, 2011).



Σχήμα 2. 8 Γενική αναπαράσταση ενός δέντρου απόφασης

Το γεγονός που καθιστά τα δέντρα απόφασης τόσο δημοφιλή μέθοδο έγκειται κυρίως στην ευκολία της χρήσης τους, και στην ικανότητά τους να παράγουν μοντέλα πρόβλεψης με κατανοητές και ερμηνεύσιμες δομές. Η ιδιότητά τους αυτή τα καθιστά ως μια τεχνική, ικανή να παρέχει μια κατανοητή και χρήσιμη πληροφορία στους χρήστες χωρίς απαραίτητα να είναι κάποιος εξειδικευμένος στο γνωστικό αντικείμενο. Παράλληλα, η γραφική τους απεικόνιση φαίνεται να αντικατοπτρίζει περισσότερο τη διαδικασία της ανθρώπινης σκέψης κατά τη λήψη αποφάσεων από ό,τι άλλες τεχνικές, όπως η παλινδρόμηση, η κατηγοριοποίηση κτλ.

Τα δέντρα απόφασης που ταξινομούν ή προβλέπουν τιμές μιας διακριτής μεταβλητής χρησιμοποιώντας ένα σύνολο από ονομαστικές τιμές ονομάζονται δέντρα ταξινόμησης (classification trees). Ένα δέντρο ταξινόμησης παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με ένα δέντρο παλινδρόμησης, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται για να προβλέψει μια ποιοτική μεταβλητή και όχι μια ποσοτική. Τα δέντρα παλινδρόμησης (regression trees) δίνουν συνεχείς αριθμητικές τιμές ως αποτέλεσμα της πρόβλεψής τους. Ειδικότερα, για ένα δέντρο παλινδρόμησης, η μεταβλητή απόκρισης για μια παρατήρηση δίνεται από την τιμή των παρατηρήσεων του δείγματος εκπαίδευσης του μοντέλου οι οποίες καταλήγουν στον ίδιο τερματικό κόμβο (φύλλο). Αντιθέτως, για ένα δέντρο ταξινόμησης, αυτό που επιτυγχάνεται κατά την πρόβλεψη είναι κάθε παρατήρηση να ανήκει στην πιο κοινά εμφανιζόμενη κλάση του συνόλου δεδομένων εκπαίδευσης στην περιοχή στην οποία ανήκει. Επειδή οι όροι "παλινδρόμηση" και "αριθμητική πρόβλεψη" χρησιμοποιούνται ως συνώνυμα στη στατιστική, τα δέντρα που προκύπτουν ονομάζονται "δέντρα παλινδρόμησης", παρόλο που δεν χρησιμοποιούσαν καμία εξίσωση παλινδρόμησης. Αντίθετα, στα μοντέλα δέντρων (model trees), σε κάθε φύλλο αντιστοιχεί ένα μοντέλο παλινδρόμησης – μια πολύ-μεταβλητή παραμετρική εξίσωση για τη μεταβλητή εισόδου. Τέλος, υπάρχουν τα δέντρα πολλαπλών εξωτερικών κόμβων που προβλέπουν ταυτόχρονα διάφορες μεταβλητές εξόδου (Han, 2006).

Ανάπτυξη δέντρων απόφασης

Η παραγωγή δέντρων αποφάσεων είναι μια διαδικασία που εκτελείται σε δύο βήματα, το πρώτο από τα οποία είναι η εκπαίδευση «training» ή εκμάθηση «learning» και το δεύτερο είναι η επαλήθευση «validation» (Han, 2006). Κατά τη διαδικασία εκπαίδευσης του μοντέλου το δείγμα δεδομένων διαχωρίζεται σε δύο υποσύνολα, το υποσύνολο εκπαίδευσης και το υποσύνολο επικύρωσης. Η δημιουργία των δύο υποσυνόλων είναι ένα σημαντικό κομμάτι της αξιολόγησης των μοντέλων εξόρυξης δεδομένων. Συνήθως, οι περισσότερες εγγραφές του δείγματος επιλέγονται τυχαία για την εκπαίδευση του μοντέλου ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιούνται για την επαλήθευση. Στη συνέχεια ένας αλγόριθμος παραγωγής δέντρων αποφάσεων καλείται να χρησιμοποιήσει το δείγμα εκπαίδευσης και στη συνέχεια παράγει το δέντρο απόφασης.

Στο δεύτερο βήμα κατά τη διαδικασία της ταξινόμησης η ακρίβεια των παραγόμενων δέντρων εξετάζεται με τη διαδικασία της επαλήθευσης του μοντέλου και το βαθμό επιτυχίας πρόβλεψης, χρησιμοποιώντας το υποσύνολο επαλήθευσης. Η ακρίβεια πρόβλεψης αξιολογείται συγκρίνοντας τις προβλεπόμενες τιμές των μεταβλητών με τις πραγματικές τους τιμές. Αν αυτή θεωρηθεί αποδεκτή τότε το μοντέλο που προέκυψε μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου με ένα άγνωστο σετ δεδομένων για κατηγοριοποίηση και πρόβλεψη.

Ένας συνήθης τρόπος επαγωγής δέντρων απόφασης ονομάζεται «top down» (Yu et al., 2010). Η κατασκευή δέντρων προχωρά επαναληπτικά ξεκινώντας από όλο το σύνολο των δεδομένων εκπαίδευσης (συνολικός πίνακας). Σε κάθε βήμα, ο αλγόριθμος αρχικά ελέγχει αν όλα τα παραδείγματα που συμμετέχουν στον κόμβο αυτό ανήκουν στην ίδια κλάση. Εάν δε συμβαίνει αυτό, τότε μια συνθήκη η οποία περιγράφει τη μεταβλητή για το συγκεκριμένο κόμβο επιλέγεται ως κόμβος έναρξης του δέντρου και το τρέχον σύνολο εκπαίδευσης κατανέμεται μεταξύ υποσυνόλων σύμφωνα με τις τιμές της επιλεγμένης μεταβλητής. Ο αλγόριθμος καλείται επαναληπτικά σε κάθε υποσύνολο. Η επιλογή της παραμέτρου/κριτηρίου γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα αποτελέσματα που προκύπτουν να είναι ομοιογενή όσο το δυνατόν περισσότερο ως προς μια κλάση.

Η ανάπτυξη του δέντρου σταματά όταν:

- Όλες οι παρατηρήσεις του δείγματος που καταλήγει σε έναν κόμβο N είναι επαρκώς ομοιογενείς (ανήκουν δηλαδή στην ίδια κλάση)
- Δεν υπάρχουν άλλες παράμετροι στις οποίες οι παρατηρήσεις μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω. Σε αυτή την περίπτωση ο κόμβος N μετατρέπεται σε κόμβο τερματισμού (φύλλο) και του αποδίδεται το όνομα της επικρατούσας κλάσης.
- Δεν υπάρχουν άλλες παρατηρήσεις σε ένα δεδομένο κόμβο που σημαίνει ότι ο διαχωρισμός είναι κενός. Σε αυτή την περίπτωση ένας κόμβος τερματισμού δημιουργείται παίρνοντας το όνομα της επικρατούσας κλάσης.

Επαγωγικοί αλγόριθμοι παραγωγής δέντρων

Ο πρώτος αλγόριθμος δέντρων απόφασης αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και στις αρχές της δεκαετίας του 1980, από τον ερευνητή στο χώρο της μηχανικής μάθησης J. Ross Quinlan, ο οποίος ανέπτυξε έναν αλγόριθμο γνωστό ως ID3 (Iterative Dichotomiser). Αυτή η μέθοδος βασίστηκε σε παλαιότερες εργασίες για συστήματα μάθησης, που περιγράφονται από τους E. B. Hunt, J. Marin και P. T. Stone. Ο Quinlan παρουσίασε αργότερα το C4.5 (διάδοχο του ID3), ο οποίος έγινε σημείο αναφοράς για τους νεότερους αλγορίθμους εποπτικής μάθησης. Το 1984, μια ομάδα στατιστικολόγων (L. Breiman, J. Friedman, R. Olshen και C. Stone) δημοσίευσε το βιβλίο «Δέντρα Ταξινόμησης και Παλινδρόμησης» (Classification and Regression Trees - CART), το οποίο περιγράφει τη δημιουργία δυαδικών δέντρων αποφάσεων. Οι αλγόριθμοι ID3 και CART εφευρέθηκαν ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο περίπου στον ίδιο χρόνο, αλλά ακολουθούν μια παρόμοια προσέγγιση για την εκμάθηση των δέντρων αποφάσεων. Οι αλγόριθμοι ID3, C4.5 και το CART ακολουθούν μια «top-down» προσέγγιση, όπου τα δέντρα απόφασης αναπτύσσονται με τρόπο «διαίρει και βασίλευε» (divide-and-conquer manner) και κατασκευάζονται με έναν επαναληπτικό τρόπο κατανομής και διαίρεσης από την κορυφή προς τα κάτω.

Σήμερα ο πιο κοινά χρησιμοποιούμενος αλγόριθμος δέντρων ταξινόμησης είναι ο J4.8, που αποτελεί την επαναϋλοποίηση του C4.5 αλγορίθμου σε γλώσσα Java και ο οποίος βρίσκεται διαθέσιμος στο υπολογιστικό εργαλείο WEKA. ((Witten & Frank, 2005)).

Εκτός από τον αλγόριθμο CART το σύστημα M5 (Quinlan 1992) δημιουργεί δέντρα παλινδρόμησης. Συγκρινόμενος με τον αλγόριθμο CART η καινοτομία του M5 έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να παράγει μοντέλα (με γραμμικές εξισώσεις στα φύλλα). Η εμπορική έκδοση του M5 είναι το σύστημα Cubist (RuleQuest 2009) ο οποίος μεταγράφει τα εκπαιδευμένα δέντρα παλινδρόμησης (regression/model trees) σε κανόνες και ο διάδοχός του M5' που είναι επίσης μέρος της βιβλιοθήκης του WEKA. Άλλοι αλγόριθμοι όπως ο CLUS και ο MT-SMOTI δημιουργούν δέντρα προβλέποντας μία ή περισσότερες μεταβλητές απόκρισης.

Πίνακας 2. 1 Σύνοψη αλγορίθμων εκμάθησης αναφορικά με τον αριθμο και τον τύπο των εξαρτημένων μεταβλητών (Debeljak & Dz'eroski, 2011)

Τύποι δέντρων απόφασης (τύπος μεταβλητής απόκρισης)	Αριθμός μεταβλητών απόκρισης	
	Μία	Πολλές
Διακριτές (δέντρα ταξινόμησης)	C4.5, C5.0, J4.8, CART, CLUS	CLUS
Συνεχείς (Δέντρα παλινδρόμησης)	CART, CLUS	CLUS
Συνεχείς (model trees)	M5, M50, Cubist	MT-SMOTI

Επιλογή ιδιοτήτων και κριτήρια διαίρεσης

Διάφορα μεγέθη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή μιας παραμέτρου σε ένα βήμα επιλογής ενός κόμβου στο δέντρο. Κοινό χαρακτηριστικό όλων είναι ότι μετρούν την ομοιογένεια (ή αντίστροφα την διασπορά) όλων των τιμών του στόχου και την αύξησή της (ή την μείωσή της) μετά την επιλογή της παραμέτρου/κριτηρίου για τον τρέχοντα κόμβο. Τα μέτρα αυτά διαφέρουν μεταξύ δέντρων ταξινόμησης και παλινδρόμησης και διάφορες επιλογές υπάρχουν για κάθε περίπτωση.

Ένα μέτρο επιλογής ιδιοτήτων είναι ένας ευρεστικός κανόνας ο οποίος χρησιμοποιείται για την επιλογή του κριτηρίου διαίρεσης το οποίο διαχωρίζει κατά το δυνατόν βέλτιστο τρόπο, ένα σύνολο από δεδομένα εκπαίδευσης, D. Στο σύνολο αυτό, κάθε εγγραφή χαρακτηρίζεται με το όνομα μιας συγκεκριμένης κλάσης. Ο διαχωρισμός του δείγματος D σε επιμέρους ομάδες στη βάση του κριτηρίου διαίρεσης, θα οδηγούσε ιδανικά σε ομοιογενείς ομάδες (δηλαδή σε ομάδες που όλες οι παρατηρήσεις που εμπίπτουν σε κάθε μία θα ανήκουν στην ίδια κλάση). Ενωσιολογικά, το κριτήριο "καλύτερης" διάσπασης είναι εκείνο που οδηγεί περισσότερο σε ένα τέτοιο σενάριο.

Τα μέτρα επιλογής ιδιοτήτων είναι επίσης γνωστά, ως «κανόνες διαίρεσης», επειδή καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο ένα σύνολο δεδομένων διαχωρίζεται σε έναν δεδομένο κόμβο. Το μέτρο επιλογής ιδιοτήτων παρέχει μια κατάταξη για κάθε ιδιότητα η οποία αναφέρεται σε ένα δεδομένο δείγμα παρατηρήσεων. Η ιδιότητα που έχει την καλύτερη βαθμολογία για το μέτρο αυτό επιλέγεται ως «ιδιότητα διάσπασης» για τις δεδομένες παρατηρήσεις. Αν η ιδιότητα διάσπασης είναι συνεχής μεταβλητή ή αν τα δέντρα που αναπτύσσονται είναι δυαδικά, τότε πρέπει επίσης να προσδιοριστεί είτε ένα σημείο διαίρεσης (split point) είτε ένα υποσύνολο διάσπασης (splitting subset) ως μέρος του κριτηρίου διαίρεσης. Ο κόμβος του δέντρου που δημιουργείται με το σύνολο δεδομένων D παίρνει το όνομα του κριτηρίου διαίρεσης, ενώ οι σύνδεσμοι (κλαδιά) που αναπτύσσονται και εξέρχονται από τον κόμβο παίρνουν τις ιδιότητες της συνθήκης που ικανοποιεί αυτό το κριτήριο. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα υποδιαιρείται αντίστοιχα. Τα πιο δημοφιλή μέτρα επιλογής χαρακτηριστικών είναι το κέρδος πληροφορίας (information gain), ο λόγος κέρδους (gain ratio) και δείκτης Gini (Gini index) (Han, 2006).

Οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια είναι οι εξής

Έστω D οι παρατηρήσεις που αποτελούν το σύνολο των δεδομένων εκπαίδευσης και οι οποίες χαρακτηρίζονται από μια σειρά ιδιοτήτων και μια ιδιότητα στόχο που παίρνει το όνομα μιας κλάσης. Έστω ότι η ιδιότητα στόχος παίρνει m διακριτές τιμές ορίζοντας ταυτόχρονα m διακριτές κλάσεις C_i (for $i = 1, \dots, m$).

Με $C_{i,D}$ υποδηλώνεται το υποσύνολο δεδομένων της κλάσης C_i στο σύνολο των παρατηρήσεων D , με $|D|$ και $|C_{i,D}|$ υποδηλώνεται ο αριθμός των παρατηρήσεων στο σύνολο παρατηρήσεων D και στο υποσύνολο $C_{i,D}$ αντίστοιχα.

Κέρδος Πληροφορίας

Ο αλγόριθμος ID3 χρησιμοποιεί το κέρδος πληροφορίας (Information Gain) ως μέτρο επιλογής ιδιοτήτων. Το μέτρο αυτό βασίζεται στην πρωτοποριακή εργασία του Claude Shannon σχετικά με τη θεωρία της πληροφορίας, η οποία μελέτησε την αξία του «περιεχομένου πληροφορίας» των μηνυμάτων.

Έστω ότι ο κόμβος N αντιστοιχεί στις παρατηρήσεις D . Τότε η ιδιότητα με το υψηλότερο κέρδος πληροφορίας επιλέγεται ως «ιδιότητα διαίρεσης» για τον κόμβο N . Αυτή η ιδιότητα ελαχιστοποιεί την απαιτούμενη πληροφορία για την ταξινόμηση των παρατηρήσεων στις υποδιαιρέσεις που προκύπτουν και αντικατοπτρίζει τη μικρότερη ανομοιογένεια (impurity) σε αυτές τις υποδιαιρέσεις. Μια τέτοια προσέγγιση ελαχιστοποιεί τον αριθμό προσπαθειών που απαιτούνται για την ταξινόμηση ενός δείγματος και εγγυάται ότι με αυτόν τον τρόπο μπορεί να βρεθεί ένα απλό (αλλά όχι απαραίτητα το πιο απλό) δέντρο.

Η πληροφορία που απαιτείται για την ταξινόμηση ενός συνόλου δεδομένων D δίδεται από τον τύπο

$$\text{Info}(D) = - \sum_{i=1}^m p_i \log_2(p_i) \quad (2.4)$$

Όπου p_i είναι η πιθανότητα μιας τιμής του αρχικού συνόλου D να ανήκει στην κλάση C_i και υπολογίζεται από το λόγο $|C_{i,D}|/|D|$. Η βάση λογαρίθμου 2 χρησιμοποιείται όταν η πληροφορία εκφράζεται σε Bits. Η $\text{Info}(D)$ εκφράζει τη μέση ποσότητα πληροφορίας που απαιτείται για την αναγνώριση της ετικέτας μιας κλάσης ενός δεδομένου στο σύνολο D . Σε αυτό το σημείο, οι πληροφορίες που έχουμε βασίζονται αποκλειστικά στις αναλογίες των δεδομένων κάθε κλάσης. Η πληροφορία (D) είναι επίσης γνωστή ως η *εντροπία του δείγματος δεδομένων D* .

Στην περίπτωση που το δείγμα δεδομένων στο D πρέπει να χωριστεί ως προς μια ιδιότητα A που έχει v διακριτές τιμές $\{a_1, a_2, \dots, a_v\}$: Εάν η ιδιότητα A παίρνει v διακριτές τιμές τότε οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των δοκιμών που σχετίζονται με την ιδιότητα αυτή. Η ιδιότητα A μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό του δείγματος D σε v υποσύνολα, $\{D_1, D_2, \dots, D_v\}$ όπου το D_j περιέχει αυτές τις παρατηρήσεις του D που έχουν την τιμή a_j της ιδιότητας A . Αυτές οι υποδιαίρεσεις αντιστοιχούν στα κλαδιά που θα αναπτυχθούν από τον κόμβο N . Ιδανικά, θα έπρεπε αυτός ο διαχωρισμός να παράγει μια ακριβή ταξινόμηση και κάθε υποδιαίρεση να χαρακτηρίζεται από πλήρη ομοιογένεια.

Ωστόσο, είναι αρκετά πιθανόν τα τμήματα να είναι ανομοιογενή (π.χ., όπου ένα υποσύνολο μπορεί να περιέχει μια συλλογή παρατηρήσεων από διαφορετικές κλάσεις και όχι από μία). Πόσο περισσότερη πληροφορία θα χρειαζόταν ακόμα (μετά το διαχωρισμό) προκειμένου να φτάσουμε σε μια ακριβή ταξινόμηση; Το ποσό αυτό μετράται με

$$\text{Info}_A(D) = \sum_{j=1}^v \frac{|D_j|}{|D|} \times \text{Info}(D_j) \quad (2.5)$$

Ο όρος $\frac{|D_j|}{|D|}$ επιδρά ως συντελεστής βαρύτητας του υποσυνόλου D_j . Το $\text{Info}_A(D)$ είναι η αναμενόμενη πληροφορία που απαιτείται για την ταξινόμηση ενός συνόλου παρατηρήσεων από το D με βάση την ιδιότητα A . Όσο μικρότερη είναι η αναμενόμενη πληροφορία, τόσο μεγαλύτερη είναι η ομοιογένεια των υποσυνόλων. Το κέρδος πληροφορίας ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής απαίτησης πληροφοριών (δηλ. με βάση μόνο την αναλογία των κλάσεων) και της νέας απαίτησης (δηλαδή μετά την κατανομή σε A). Αυτό είναι,

$$\text{Gain}(A) = \text{Info}(D) - \text{Info}_A(D)$$

Με άλλα λόγια, το μέτρο $\text{Gain}(A)$ μας λέει πόσο κέρδος πληροφορίας μπορούμε να έχουμε από την διακλάδωση με βάση την ιδιότητα A . Είναι η μείωση της απαιτούμενης πληροφορίας που οφείλεται στη γνώση της αξίας του A . Το χαρακτηριστικό A με το υψηλότερο κέρδος πληροφορίας, ($\text{Gain}(A)$), επιλέγεται ως ιδιότητα διάσπασης στον κόμβο N . Αυτό ισοδυναμεί με το να λέμε ότι θέλουμε να χωρίσουμε τα δεδομένα με βάση εκείνη την ιδιότητα A που θα έκανε την "καλύτερη ταξινόμηση", έτσι ώστε η απαιτούμενη ποσότητα της πληροφορίας που υπολείπεται για να ολοκληρωθεί η ταξινόμηση να είναι ελάχιστη.

Λόγος κέρδους

Το μέτρο κέρδους πληροφορίας (Gain ratio) είναι μεροληπτικό (biased) ως προς δοκιμές με πολλά αποτελέσματα. Αυτό σημαίνει ότι η μέθοδος αυτή προτιμά να επιλέγει ιδιότητες με μεγάλο αριθμό τιμών. Η διάσπαση στην ιδιότητα αυτή θα έχει ως αποτέλεσμα ένα μεγάλο αριθμό διαιρέσεων (όσες υπάρχουν), καθεμιά από τις οποίες περιέχουν μία μόνο παρατήρηση. Επειδή κάθε υποδιαίρεση είναι ομοιογενής, οι πληροφορίες που απαιτούνται για την ταξινόμηση του συνόλου δεδομένων D βάσει αυτού του διαμερισμού θα είναι μηδέν. Επομένως, η πληροφορία που αποκτάται από τη διαίρεση σε αυτό το χαρακτηριστικό είναι μέγιστη. Σαφώς, μια τέτοια κατανομή είναι άχρηστη για ταξινόμηση.

Ο αλγόριθμος C4.5, ένας διάδοχος του ID3, χρησιμοποιεί μια επέκταση του κέρδους πληροφορίας γνωστή ως λόγος κέρδους. Η μέθοδος αυτή, προσπαθεί να ξεπεράσει το παραπάνω πρόβλημα. Και εφαρμόζει ένα είδος κανονικοποίησης στο κέρδος πληροφορίας χρησιμοποιώντας μια τιμή "split information" που ορίζεται όπως και με την περίπτωση της $\text{Info}(D)$

$$\text{SplitInfo}_A(D) = - \sum_{j=1}^m \frac{|D_j|}{|D|} \log_2 \left(\frac{|D_j|}{|D|} \right) \quad (2.6)$$

Αυτή η τιμή αντιπροσωπεύει την πληροφορία που δυνητικά παράγεται από τη διάσπαση του συνόλου δεδομένων εκπαίδευσης, D , σε v διαιρέσεις, που αντιστοιχούν στα v αποτελέσματα της ιδιότητας A . Διαφέρει από το κέρδος πληροφορίας το οποίο μετρά την πληροφορία σχετικά με την ταξινόμηση που αποκτάται με βάση την ίδια διαμέριση. Ο λόγος κέρδους ορίζεται ως

$$\text{GainRatio}(A) = \frac{\text{Gain}(A)}{\text{SplitInfo}(A)} \quad (2.7)$$

Το μέτρο Gini index

Ο δείκτης Gini χρησιμοποιείται στον αλγόριθμο CART. Ο δείκτης Gini μετρά το βαθμό ανομοιογένειας του D, ή ενός οποιουδήποτε συνόλου δεδομένων εκπαίδευσης ως εξής

$$\text{Gini}(D) = 1 - \sum_{i=1}^m p_i^2 \quad (2.8)$$

Όπου p_i είναι η πιθανότητα τέτοια ώστε μια παρατήρηση του δείγματος D να ανήκει στην κλάση C_i και η οποία υπολογίζεται από το λόγο $|C_{i,D}|/|D|$. Το άθροισμα υπολογίζεται για όλες τις m κλάσεις. Ο δείκτης Gini πραγματοποιεί ένα δυαδικό διαχωρισμό για κάθε ιδιότητα. Έστω ότι η περίπτωση που η ιδιότητα A περιγράφεται από μια μεταβλητή με διακριτές τιμές, $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, που ανήκουν στο D. Για να προσδιοριστεί ο καλύτερος δυαδικός διαχωρισμός της ιδιότητας A, εξετάζονται όλα τα πιθανά υποσύνολα που μπορούν να σχηματιστούν χρησιμοποιώντας γνωστές τιμές του A.

Κάθε υποσύνολο, S_A , μπορεί να θεωρηθεί ως δυαδική δοκιμή για το A τέτοιο ώστε " $A \in S_A$ ". Σε ένα σύνολο δεδομένων, η δοκιμή ικανοποιείται αν η τιμή της ιδιότητας A για τα δεδομένα αυτά είναι μεταξύ των τιμών που αναφέρονται στο S_A . Εάν το A έχει n πιθανές τιμές, τότε είναι 2^n δυνατά υποσύνολα. Για παράδειγμα, εάν το εισόδημα έχει τρεις πιθανές τιμές, δηλαδή Low, Medium, High, τότε τα πιθανά υποσύνολα είναι $\{\text{low, medium, high}\}$, $\{\text{low, medium}\}$, $\{\text{low, high}\}$, $\{\text{medium, high}\}$, $\{\text{low}\}$, $\{\text{medium}\}$, $\{\text{high}\}$, and $\{\}$. Εξαιρούμε το σύνολο $\{\text{Low, Medium, High}\}$, και το κενό σύνολο από την εξέταση δεδομένου ότι δεν αντιστοιχούν σε διάσπαση. Επομένως, υπάρχουν $2^n - 2$ πιθανοί τρόποι σχηματισμού δύο υποδιαίρεσεων των δεδομένων, D, βάσει ενός δυαδικού διαχωρισμού στην ιδιότητα A.

Σε ένα δυαδικό διαχωρισμό, υπολογίζεται ένα σταθμισμένο άθροισμα της ανομοιογένειας κάθε προκύπτουσας υποδιαίρεσης. Για παράδειγμα, σε ένα δυαδικό διαχωρισμό του D σε D_1 και D_2 , ο δείκτης Gini του D είναι

$$\text{Gini}_A(D) = \frac{|D_1|}{|D|} \text{Gini}(D_1) + \frac{|D_2|}{|D|} \text{Gini}(D_2) \quad (2.9)$$

Απλοποίηση δέντρων

Ένας σημαντικός μηχανισμός που χρησιμοποιείται για να βελτιώσει την απόδοση των δέντρων απόφασης είναι η απλοποίηση ή κλάδεμα (pruning). Η απλοποίηση των δέντρων ελαττώνει το μέγεθος του δέντρου απομακρύνοντας εκείνα τα τμήματα του δέντρου που θεωρούνται

αναξιόπιστα ως προς την ταξινόμηση και δε συνεισφέρουν στην απόδοση της ικανότητας πρόβλεψης του δέντρου. Όταν ένα τμήμα του δέντρου που συνδέεται με ένα συγκεκριμένο κόμβο έναρξης περικόπτεται (αφαιρείται) τότε ο κόμβος αντικαθίσταται από ένα φύλλο. Η σημασία της απλοποίησης των δέντρων είναι διπλή, καθώς συνεισφέρει στην ελάττωση της πολυπλοκότητας του τελικού δέντρου και επιτυγχάνει καλύτερη ακρίβεια στην πρόβλεψη και μείωση του overfitting (υπερεκπαίδευσης) και την απόσπαση εκείνων των τμημάτων που μπορεί να περιέχουν θόρυβο ή εσφαλμένα δεδομένα.

Οι μέθοδοι απλοποίησης ενός δέντρου είναι δύο. Η απλοποίηση εκ των προτέρων (pre-pruning) καθώς το δέντρο αναπτύσσεται, και η απλοποίηση εκ των υστέρων (post-pruning) αφού αυτό έχει κατασκευαστεί.

2.7 Νευρωνικά δίκτυα

Τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων αναπτύχθηκαν από ερευνητές που προσπαθούσαν να μιμηθούν τη νευροφυσιολογία του ανθρώπινου εγκεφάλου. Τα μοντέλα είναι αναλυτικές τεχνικές που διαμορφώνονται μετά τις (υποθετικές) διαδικασίες μάθησης στο γνωστικό σύστημα (cognitive system) και τις νευρολογικές λειτουργίες του εγκεφάλου και είναι ικανές να προβλέψουν νέες παρατηρήσεις (σε συγκεκριμένες μεταβλητές) από άλλες παρατηρήσεις (στις ίδιες ή άλλες μεταβλητές) μετά από τη διαδικασία της λεγόμενης μάθησης από τα υπάρχοντα δεδομένα.

Το δίκτυο με απλή τροφοδότηση (feedforward network) είναι ο απλούστερος και πιο δημοφιλής τύπος δικτύου. Η εκπαίδευση ενός νευρωνικού δικτύου είναι η διαδικασία καθορισμού των βέλτιστων βαρών στις εισόδους κάθε μονάδας και η ανάστροφη διάδοση σφάλματος (backpropagation) είναι η πιο κοινή μέθοδος για τον υπολογισμό της βαθμίδας σφάλματος για ένα feedforward δίκτυο. Τα νευρωνικά δίκτυα αποδίδουν καλά σε εφαρμογές όταν η συσχέτιση είναι μη γραμμική. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για προβλήματα πρόβλεψης, όπου οι μαθηματικοί τύποι και οι προηγούμενες γνώσεις σχετικά με τη σχέση μεταξύ εισόδων και εξόδων είναι άγνωστες.

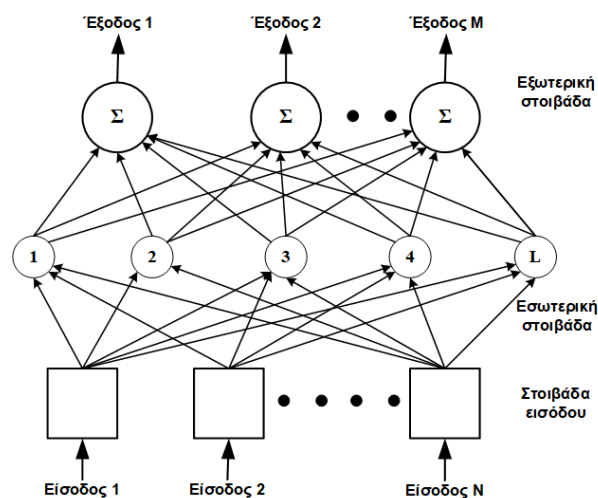
Τα νευρωνικά δίκτυα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην εξόρυξη δεδομένων για μια ευρεία ποικιλία προβλημάτων στον τομέα των επιχειρήσεων, της μηχανικής, της βιομηχανίας, της ιατρικής και της επιστήμης. Γενικά, τα νευρωνικά δίκτυα είναι καλά στην επίλυση των ακόλουθων κοινών προβλημάτων εξόρυξης δεδομένων, όπως η ταξινόμηση, η πρόβλεψη, η συσχέτιση και η ομαδοποίηση (Zhang, 2010).

Τα νευρωνικά δίκτυα ακτινικής συνάρτησης βάσης (RBF)

Τα νευρωνικά δίκτυα ακτινικής συνάρτησης βάσης (radial basis function (RBF)) αποτελούνται από ένα στρώμα εισόδου, ένα στρώμα εξόδου και ένα κρυφό στρώμα στο οποίο η συνάρτηση ενεργοποίησης είναι γκαουσιανή. Αυτή η αρχιτεκτονική παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την αρχιτεκτονική άλλων νευρωνικών δικτύων, όπως η απλή τοπολογία του δικτύου σε σύγκριση με τα δίκτυα πολλαπλών επιπέδων και οι γρήγοροι αλγόριθμοι που έχουν αναπτυχθεί για την εκπαίδευσή τους. Η διαδικασία εκπαίδευσης ενός δικτύου RBF περιλαμβάνει τη χρήση δεδομένων εισόδου-εξόδου για τον προσδιορισμό:

- Του αριθμού των κρυφών κόμβων
- Των κέντρων και του πλάτους (width) των κρυφών κόμβων, και
- Των βαρών μεταξύ των κόμβων της κρυφής στοιβάδας και της στοιβάδας εξόδου

έτσι ώστε το σφάλμα μεταξύ των προβλεπόμενων και των πραγματικών τιμών να ελαχιστοποιείται.



Σχήμα 2. 9 Τοπική τοπολογία ενός νευρωνικού δικτύου RBF

Στη γενική μορφή του ένα δίκτυο RBF αποτελείται Ν εισόδους, Μ εξόδους και L κρυφές στοιβάδες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Το διάνυσμα των ανεξάρτητων μεταβλητών με τις οποίες τροφοδοτείται το δίκτυο συμβολίζεται ως εξής:

$$x^T = [x_1, x_2, \dots, \dots, x_N]$$

Η έξοδος του νευρωνικού δικτύου στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι μία και αντιστοιχεί σε έναν δείκτη ΑΚΖ για τον οποίο έχει αναπτυχθεί το αντίστοιχο μοντέλο και η οποία υπολογίζεται ως το σταθμισμένο άθροισμα των βαρών των αποκρίσεων των κρυφών στοιβάδων. Η συνάρτηση από την οποία εκφράζονται είναι η ακόλουθη:

$$\hat{y} = \sum_{l=1}^L w_l f_l \left(\sqrt{\sum_{n=1}^N (x_n - \hat{x}_{l,n})^2} \right) \quad (2.10)$$

Όπου f είναι η συνάρτηση ακτινικής βάσης, x_l είναι το κέντρο του l -th κόμβου, L είναι ο συνολικός αριθμός των κρυφών κόμβων και $w=[w_1, w_2 \dots w_L]$ είναι το διάνυσμα των βαρών, το οποίο πολλαπλασιάζει την απόκριση των κρυφών κόμβων έτσι ώστε να υπολογίσει την έξοδο του δικτύου.

Μια τυπική επιλογή της συνάρτησης ακτινικής βάσης που χρησιμοποιείται και στο παρόν μοντέλο, είναι η συνάρτηση Gauss:

$$f(v) = \exp\left(-\frac{v^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.11)$$

όπου σ είναι το πλάτος (width) του κόμβου και v είναι η απόσταση μιας παρατήρησης, x , από το κέντρο του l κόμβου. Η συνάρτηση βάσης παίρνει τη μέγιστη τιμή της στο κέντρο $x_n = \hat{x}_{l,n}$ και η τιμή ελαττώνεται συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο.

Διαδικασία εκπαίδευσης του νευρωνικού δικτύου

Οι αλγόριθμοι εκπαίδευσης των νευρωνικών δικτύων διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: την πρώτη κατηγορία όπου ο αριθμός των κρυφών κόμβων προεπιλέγεται και τη δεύτερη κατηγορία όπου οι μέθοδοι περιλαμβάνουν μηχανισμούς επιλογής της δομής του δικτύου. Η συνηθισμένη τακτική της πρώτης κατηγορίας είναι να επιλέγεται η δομή του δικτύου με δοκιμή και σφάλμα για έναν αριθμό από κρυφούς κόμβους και στη συνέχεια να χρησιμοποιείται γραμμική παλινδρόμηση για να προσδιοριστούν οι υπόλοιπες παράμετροι του δικτύου. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι ο αλγόριθμος ομαδοποίησης k-means. Στην ίδια κατηγορία ανήκει και ο αλγόριθμος αφαιρετικής ομαδοποίησης (subtractive clustering algorithm) με τη διαφορά ότι η μέθοδος θεωρεί κάθε δεδομένο ως υποψήφιο κέντρο μιας ομάδας (cluster center) με βάση την πυκνότητα των δεδομένων που το περιβάλλουν επιλέγοντας κάθε φορά την ακτίνα επιρροής του προς άλλες συστάδες (Sarimveis et al., 2003).

Στη δεύτερη κατηγορία οι αλγόριθμοι καθορίζουν ταυτόχρονα τη δομή του δικτύου και τις παραμέτρους του. Μια σειρά διαφόρων τεχνικών που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι η ανεξάρτητη εκπαίδευση κάθε κόμβου, η προεπιλογή ενός μεγαλύτερου αριθμού κόμβων και στη συνέχεια η μείωσή τους όσο ο αλγόριθμος προχωρά και η χρήση γενετικών αλγορίθμων.

Η εκπαίδευση των νευρωνικών δικτύων που χρησιμοποιείται στην ανάπτυξη του αλγορίθμου βασίζεται στον ασαφή διαχωρισμό του χώρου των μεταβλητών εισόδου, ο οποίος δημιουργείται από τον ορισμό ενός αριθμού τριγωνικών ασαφών συνόλων στη διάσταση κάθε μεταβλητής

(Sarimveis et al., 2002). Τα κέντρα αυτών των ασαφών συνόλων σχηματίζουν ένα πολυδιάστατο πλέγμα στον χώρο. Ένας αλγόριθμος επιλογής επιλέγει τις καταλληλότερες κορυφές στο πλέγμα, οι οποίες στη συνέχεια χρησιμοποιούνται ως κέντρα των κρυφών κόμβων στο προκύπτον μοντέλο δικτύου RBF. Η ιδέα πίσω από τον αλγόριθμο επιλογής είναι η τοποθέτηση των κέντρων στον πολυδιάστατο χώρο, έτσι ώστε η απόσταση μεταξύ οποιωνδήποτε δύο κέντρων να είναι μεγαλύτερη από ένα κατώτερο όριο, το οποίο ορίζεται από το μήκος των συνδέσμων στο πλέγμα.

Ταυτόχρονα, ο αλγόριθμος εξασφαλίζει ότι για οποιαδήποτε παρατήρηση στο σύνολο εκπαίδευσης υπάρχει τουλάχιστον ένας επιλεγμένος κρυμμένος κόμβος στον οποίο είναι αρκετά κοντά, σύμφωνα με ένα κατάλληλο κριτήριο απόστασης. Η λεγόμενη μέθοδος εκπαίδευσης «ασαφούς μέσου – fuzzy means» σημαίνει ότι δεν χρειάζεται να καθοριστεί ο αριθμός των κέντρων πριν από την εκτέλεση της μεθόδου, λόγω του ότι είναι ένας αλγόριθμος ενός περάσματος. Είναι λοιπόν εξαιρετικά γρήγορος, ακόμη και στην περίπτωση μιας μεγάλης βάσης δεδομένων εισόδου-εξόδου. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι ότι ο χρησιμοποιούμενος αλγόριθμος εκπαίδευσης χρειάζεται μόνο μία παράμετρο συντονισμού (tuning parameter), δηλαδή τον αριθμό των ασαφών συνόλων που χρησιμοποιούνται για τη διαίρεση κάθε διάστασης εισαγωγής.

Στη διαδικασία εκπαίδευσης χρησιμοποιείται μια αρχική τιμή για τον ασαφή διαχωρισμό του χώρου εισόδου (αριθμός ασαφών συνόλων που ορίζονται σε κάθε διάσταση εισόδου), η οποία είναι στην πραγματικότητα η μοναδική παράμετρος που πρέπει να οριστεί από τον χρήστη όταν χρησιμοποιεί αλγορίθμους ασαφών μέσων. Επιλέγεται εκείνη η τιμή η οποία διακρίτοποιεί τη μεταβλητή και επιτυγχάνει τη μέγιστη εντροπία της. Επιλέγονται δύο πιθανές αρχικές τιμές μέγιστης και ελάχιστης δυνατής ευκρίνειας (resolution) οι οποίες χωρίζουν την κάθε μεταβλητή σε διαστήματα. Η συνάρτηση της εντροπίας εξαρτάται από την τιμή της ευκρίνειας και η μεγιστοποίηση της συνάρτησης εντροπίας επιτυγχάνεται στη βέλτιστη τιμή ευκρίνειας της μεταβλητής. Η τιμή της ευκρίνειας εκφράζεται ισοδύναμα σε τιμή διαστημάτων στα οποία πρέπει να διαιρεθεί το εύρος τιμών της μεταβλητής ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη εντροπία. Ο αλγόριθμος αποσυνθέτει το πρόβλημα της εκπαίδευσης και καθορίζει τις παραμέτρους του RBF δικτύου σε δύο βήματα:

- Βήμα 1: Στο πρώτο στάδιο επιλέγονται τα κέντρα των κόμβων χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο επιλογής κέντρων (fuzzy clustering)
- Βήμα 2: Υπολογίζονται οι παράμετροι του δικτύου: Υπολογίζεται το πλάτος κάθε κρυμμένου κόμβου με βάση την ευρεστική μέθοδο του πλησιέστερου γείτονα

$$\sigma_l = \left(\frac{1}{p} \sum_{j=1}^p \|\hat{x}_l - \hat{x}_j\|^{2^{1/2}} \right) \quad (2.12)$$

Όπου \hat{x}_j είναι τα κέντρα που βρέθηκαν με τον αλγόριθμο κοντινότερου γείτονα ως προς το \hat{x}_l .

- Βήμα 3: Υπολογίζονται οι τιμές ενεργοποίησης από την $f(v)$ (Σχέση 2.11)
- Βήμα 4: Τέλος, τα βάρη εξόδου από τους κρυφούς κόμβους υπολογίζονται με γραμμική παλινδρόμηση ελαχιστοποιώντας τη συνάρτηση της Σχέσης 2.13, καθώς οι κόμβοι εξόδου είναι απλές μονάδες άθροισης.

$$E(\widehat{x}_1, \sigma_1, \widehat{x}_2, \sigma_2, \dots, \widehat{x}_L, \sigma_L, w_1, w_2, \dots, w_M) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \|y(k) - \widehat{y}(k)\|^2 \quad (2.13)$$

Στην παρούσα μεθοδολογία, η δημιουργία του πλέγματος γίνεται μία φορά και πριν την εκπαίδευση του δικτύου και δεν αποτελεί μέρος της διαδικασίας βελτιστοποίησης της επίδοσης του μοντέλου.

Κεφάλαιο 3

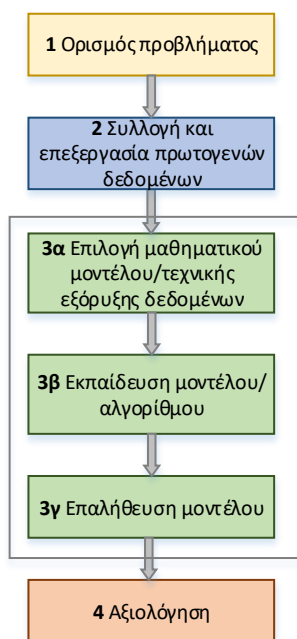
Μεθοδολογικό πλαίσιο ανάπτυξης μοντέλων εκτίμησης δεικτών ΑΚΖ σε αρχικά στάδια σχεδιασμού

3.1 Εισαγωγή

Το μεθοδολογικό πλαίσιο περιγράφει τα βήματα ανάπτυξης των μοντέλων τα οποία στοχεύουν στην αποτίμηση της αειφορίας διεργασιών βιομάζας αξιοποιώντας πληροφορίες που είναι διαθέσιμες στα αρχικά στάδια του σχεδιασμού τους. Η μέθοδος αξιοποιεί τα νευρωνικά δίκτυα και τα δέντρα απόφασης ως τεχνικές πρόβλεψης και ταξινόμησης αντίστοιχα, οι οποίες στοχεύουν στην ανάλυση της δομής και την εξαγωγή πληροφορίας προερχόμενης από ένα μεγάλο εύρος περιπτώσεων βιοδιυλιστηρίων. Αποτέλεσμα της μεθόδου είναι η ανάπτυξη μοντέλων τα οποία αποτιμούν την αειφορία και αξιολογούν τις επιπτώσεις που σχετίζονται με τη λειτουργία διεργασιών βιομάζας.

3.2 Βήματα ανάπτυξης της μεθόδου αποτίμησης δεικτών ΑΚΖ

Η μέθοδος διαρθρώνεται σε 4 βήματα (Σχήμα 3. 1). Ζητούμενο είναι η αποτίμηση της αειφορίας, μιας διεργασίας από τα αρχικά ήδη στάδια του σχεδιασμού της, τα οποία χαρακτηρίζονται από περιορισμένο βαθμό πρόσβασης σε σχεδιαστικές λεπτομέρειες, υιοθετώντας ένα σύνολο κριτηρίων (κατηγορίες επιπτώσεων) στη βάση των οποίων γίνεται η αξιολόγηση.



Σχήμα 3. 1 Βήματα μεθοδολογικού πλαισίου

Αρχικά, το φυσικό πρόβλημα διατυπώνεται με μαθηματικούς όρους (*Βήμα 1*). Για κάθε κριτήριο αναπτύσσεται ένα μοντέλο το οποίο εκτιμά την τιμή ενός δείκτη Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (ΑΚΖ) μέσω του οποίου εκφράζεται η κάθε κατηγορία επίπτωσης για την οποία είναι υπεύθυνο το μονοπάτι σύνθεσης ενός επιθυμητού προϊόντος. Στα πλαίσια της προτεινόμενης μεθόδου, αναδεικνύεται ένα σύνολο παραμέτρων οι οποίες διαμορφώνουν το ύψος της τιμής κάθε δείκτη ΑΚΖ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την υποστήριξη αποφάσεων μεταξύ εναλλακτικών λύσεων με στόχο την επιλογή της πλέον βιώσιμης για ένα δεδομένο κριτήριο.

Στη συνέχεια συλλέγονται δεδομένα για ένα εύρος περιπτώσεων βιοδιυλιστηρίων που αποτελούν τη βάση γνώσης για την ανάπτυξη των μοντέλων. (*Βήμα 2*). Στόχος του βήματος αυτού είναι η καταγραφή ενός εύρους μονοπατιών σύνθεσης και των αντίστοιχων προϊόντων τους συνοδευόμενα από πληροφορίες ποσοτικής και ποιοτικής μορφής που τα περιγράφουν. Το σύνολο δεδομένων προέκυψε από αναζήτηση αντιπροσωπευτικών προϊόντων και διεργασιών που αποτελούν πρότυπες τεχνολογικές μονάδες αξιοποίησης βιομάζας (π.χ. υπολείμματα καλλιέργειών και βιομηχανίας, αστικά απόβλητα κ.λπ). Από τα μονοπάτια σύνθεσης παράγονται προϊόντα ισοδύναμα με εκείνα της πετροχημικής βιομηχανίας. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αποτελούν τα βασικά χημικά προϊόντα «platform chemicals», όπως το αέριο σύνθεσης, σάκχαρα και λιγνίνη, προϊόντα ολεοχημικής σύστασης (π.χ. βιοντίζελ), βιοαέριο και άλλα προϊόντα που αποτελούν τη βάση της χημικής βιομηχανίας, όπως το ιτακονικό οξύ, αμμωνία, αιθυλένιο, αιθανόλη κ.λπ.

Για κάθε διεργασία που ανήκει στο σύνολο δεδομένων αξιοποιούνται πληροφορίες προερχόμενες από τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, καταγράφονται οι συνθήκες λειτουργίας, όπως πίεση και θερμοκρασία χημικών αντιδράσεων και άλλες παράμετροι, όπως τιμές πώλησης προϊόντων, λόγοι μαζών προϊόντων που συμπαράγονται από μια διεργασία, κ.λπ. Στη συνέχεια, δημιουργούνται όλα τα δυνατά μονοπάτια σύνθεσης (συστήματα μελέτης-βιοδυλιστήρια) για κάθε προϊόν που ανήκει στο σύνολο δεδομένων μετά από συνδυασμό των διαθέσιμων διεργασιών. Στη συνέχεια, για κάθε προϊόν υπολογίζεται με τη μέθοδο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής ένα εύρος επιπτώσεων οι οποίες ενσωματώνουν όλα τα βήματα του κύκλου ζωής του, ξεκινώντας από την εξόρυξη πρώτων υλών και την αξιοποιούμενη τροφοδοσία βιομάζας για χρήση στις διεργασίες μέχρι και την έξοδο του από την εργοστασιακή πύλη - ανάλυση «cradle-to-gate».

Κατά την ολοκλήρωση της συλλογής πληροφορίας του Βήματος 2, κάθε μονοπάτι σύνθεσης περιγράφεται από δύο είδη δεδομένων:

- Παράμετροι που περιγράφουν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διεργασιών από τις οποίες αυτό συντίθεται (π.χ. πίεση, θερμοκρασία, βαθμός απόδοσης, αντιδρώντα, διαλύτες κτλ).
- Δείκτες AKZ που εκφράζουν ποσοτικά τις επιπτώσεις στο περιβάλλον για τις οποίες είναι υπεύθυνη η σύνθεση των προϊόντων του μονοπατιού.

Η τιμή κάθε δείκτη AKZ για ένα προϊόν έχει προκύψει από μια συστηματική ανάλυση των σταδίων παραγωγής του, αποδίδοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αθροιστικά σε κάθε στάδιο του μονοπατιού σύνθεσης επιτυγχάνοντας, έτσι, μια ανάλυση επιπτώσεων «cradle to gate». Στο στάδιο αυτό η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων γίνεται σύμφωνα με τα πρότυπα ISO 14040 που υποδεικνύει η μέθοδος AKZ (Karka et al., 2017). Οι δείκτες AKZ καλύπτουν τις πιο κρίσιμες πτυχές της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας, όπως την αθροιστική ζήτηση ενέργειας (CED), το δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης (GWP), περιβαλλοντικές επιπτώσεις μέσου και τελικού σημείου καθώς και μορφές δεικτών με αθροιστική βαθμολογία, όπως ο ενιαίος δείκτης της μεθόδου ReCiPe, Total Recipe (Goedkoop et al., 2009).

Τα πρότυπα αποτίμησης αειφορίας διεργασιών (Βήμα 3) στοχεύουν στη συσχέτιση πληροφοριών του Βήματος 2 που είναι διαθέσιμες σε αρχικά στάδια σχεδιασμού και περικλείουν τον ελάχιστο βαθμό πληροφορίας για την περιγραφή της σύνθεσης ενός προϊόντος (μεταβλητές εισόδου ή ανεξάρτητες μεταβλητές) με κάθε δείκτη AKZ (εξαρτημένη μεταβλητή) που εκτιμήθηκε με το συμβατικό τρόπο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.

Οι υπολογιστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι τα δέντρα απόφασης και τα νευρωνικά δίκτυα (Βήμα 3^α). Τα πλεονεκτήματα αυτών των τεχνικών βασίζονται στην ικανότητα δημιουργίας προτύπων για κάθε δείκτη AKZ με ερμηνεύσιμες και κατανοητές δομές, μορφής γράφων, και στην ικανότητα εκτίμησης της αριθμητικής τιμής των δεικτών αυτών μέσα σε αποδεκτά όρια

σφάλματος, αντίστοιχα συνδέοντας τα αίτια (χαρακτηριστικά ανεξάρτητων μεταβλητών) με τις επιπτώσεις (εξαρτημένη μεταβλητή).

Τα μοντέλα προκύπτουν από επαναληπτική διαδικασία εκπαίδευσης (*Βήμα 3^β*) και επικύρωσης (cross-validation) του συνόλου δεδομένων (*Βήμα 3^γ*) που αναπτύχθηκε στο Βήμα 2. Από τη διαδικασία αυτή προκύπτει μια μέση ικανότητα επίδοσης.

Τέλος, στο *Βήμα 4* γίνεται η αξιολόγηση των μοντέλων. Αναδεικνύονται τα μοντέλα με καλή ικανότητα πρόβλεψης και οι μεταβλητές με τη μεγαλύτερη βαρύτητα κατά τη διαδικασία της εκτίμησης κάθε δείκτη. Τα μοντέλα χρησιμοποιούνται για εφαρμογή σε περιπτώσεις που δεν ανήκουν στο δείγμα εκπαίδευσης και γίνεται ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

3.3 Το μαθηματικό πρόβλημα

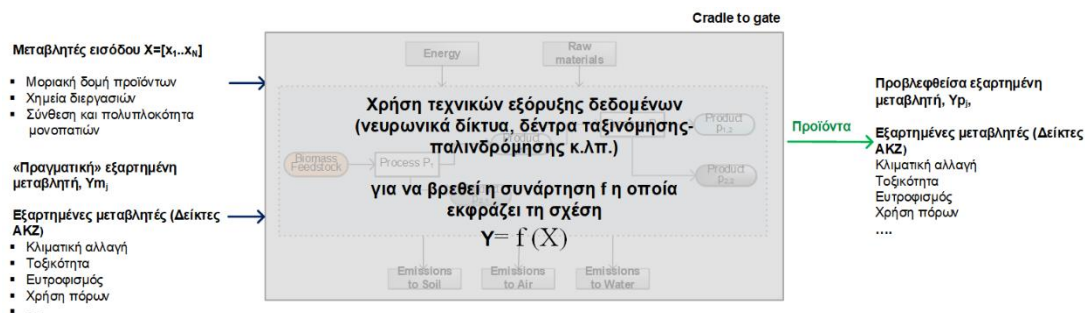
Η διατύπωση του ερευνητικού ερωτήματος με μαθηματικούς όρους περιγράφεται ως εξής:

Δεδομένο είναι ένα εύρος μονοπατιών σύνθεσης προϊόντων βιομάζας που χαρακτηρίζονται από:

- Μια δομή, η οποία περιγράφεται από ένα είδος βιομάζας, έναν συνδυασμό διεργασιών μετασχηματισμού ενδιάμεσων ροών (π.χ. θερμοχημικές, χημικές και βιοχημικές μέθοδοι αποικοδόμησης βιομάζας και μετατροπής ενδιάμεσων προϊόντων κτλ.), ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα, και
- Ένα προκαθορισμένο σύνολο ιδιοτήτων $X=[x_1..x_N]$ που περιγράφουν τα μονοπάτια σύνθεσης ως προς έναν δείκτη AKZ.

Ζητείται

- Η συνάρτηση $Y = f(X)$ η οποία βασίζεται σε ένα σύνολο ιδιοτήτων $X=[x_1..x_N]$ που είναι διαθέσιμες σε αρχικά στάδια σχεδιασμού και η οποία ελαχιστοποιεί το σφάλμα εκτίμησης $Y_p - Y_m$, όπου Y_p η προβλεπόμενη από το μοντέλο τιμή και Y_m η πραγματική τιμή του δείκτη AKZ και
- Ο προσδιορισμός των πιο σημαντικών ιδιοτήτων (μεταβλητών) για την εκτίμηση του κάθε δείκτη AKZ.



Σχήμα 3. 2 Συστημική περιγραφή της μεθόδου εκτίμησης δεικτών AKZ

Η επιλογή του πίνακα των ανεξάρτητων μεταβλητών $X = [x_1..x_N]$ είναι βασισμένη σε μεταβλητές που περιγράφουν τη μοριακή δομή των προϊόντων όπως προτείνονται από το εργαλείο FineChem (Wernet et al., 2010; Wernet et al., 2008) και σε χαρακτηριστικά των διεργασιών και οι οποίες έχουν ιδιαίτερη βαρύτητα στη διαμόρφωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής των προϊόντων (Karka et al., 2014; Patel et al., 2006; Sugiyama et al., 2008).

Η εξαρτημένη μεταβλητή Y αντιστοιχεί σε έναν δείκτη AKZ που εκφράζει μια κατηγορία επίπτωσης όπως το δυναμικό παγκόσμιας υπερθέρμανσης, η οξίνιση κ.λπ. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές και οι εξαρτημένες μεταβλητές περιγράφονται λεπτομερώς στις επόμενες παραγράφους. Η βάση δεδομένων που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των μοντέλων έχει τη μορφή του Πίνακα 3.1.

Το σύνολο δεδομένων που περιγράφουν τα μονοπάτια σύνθεσης και οι δείκτες AKZ που σχετίζονται με αυτά και τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή της πληροφορίας και τη γενίκευση της γνώσης με τη μορφή δέντρων αποφάσεων, παρουσιάζεται στις επόμενες ενότητες. Πιο συγκεκριμένα, παρέχεται μια συστημική προσέγγιση των δομών αυτών, αναλύονται τα σενάρια κατανομής επιπτώσεων και παρουσιάζονται λεπτομερώς τα βήματα αξιολόγησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μιας σειράς μονοπατιών σύνθεσης για ένα εύρος προϊόντων εφαρμόζοντας τη μέθοδο Ανάλυσης Κύκλου Ζωής σε επίπεδο «cradle to gate».

Πίνακας 3. 1 Δομή δεδομένων εκπαίδευσης των προτύπων

	X_1	X_2	X_i	X_N	Y_1	Y_k
S1	$X_{1,S1}$	$X_{2,S1}$	$X_{i,S1}$	$X_{n,S1}$	$Y_{1,S1}$	$Y_{k,S1}$
S2	$X_{1,S2}$	$X_{2,S2}$	$X_{i,S2}$	$X_{n,S2}$	$Y_{1,S2}$	$Y_{k,S2}$
S3	$X_{1,S3}$	$X_{2,S3}$	$X_{i,S3}$	$X_{n,S3}$	$Y_{1,S3}$	$Y_{k,S3}$
.
.
.
ΔΕΔΟΜΕΝΑ	Ανεξάρτητες μεταβλητές				Εξαρτημένες μεταβλητές	

3.4 Σύνθεση διεργασιών και μονοπάτια-Ορισμοί

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η προτυποποίηση των σύνθετων δομών που παράγουν προϊόντα βιομάζας, όπως τα βιοδιυλιστήρια. Μετά την αναπαράσταση όλων των δυνατών μονοπατιών σύνθεσης που περιλαμβάνονται στο σύνολο δεδομένων, ακολουθεί η αξιολόγηση των επιπτώσεων που σχετίζονται με τις διεργασίες παραγωγής τους. Η προτυποποίηση βασίζεται στην απεικόνιση των δομών αυτών που αποτελούνται από δομικά στοιχεία, τις διεργασίες, οι οποίες μετά από τον κατάλληλο συνδυασμό συνθέτουν αλληλουχίες αξιοποίησης βιομάζας και μετασχηματισμού προϊόντων. Οι αλληλουχίες αυτές είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ενός εύρους προϊόντων που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες σε διάφορους κλάδους της χημικής βιομηχανίας (πλαστικά, φαρμακευτικά κτλ.) τα οποία υποκαθιστούν τα συμβατικά παραγόμενα ισοδύναμα προϊόντα.

Η αρθρωτή δομή των μονοπατιών σύνθεσης αναδεικνύει παράγοντες που διαμορφώνουν το βαθμό αιφορίας των διεργασιών που συμμετέχουν στη σύνθεση ενός προϊόντος (π.χ. προσδιορισμός εκείνων των διεργασιών σε μια αλυσίδα που έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά σε μια κατηγορία περιβαλλοντικών επιπτώσεων ή στη χρήση πόρων) και επιτρέπει την αξιολόγηση και ανάλυση των επιπτώσεων που σχετίζονται με τη λειτουργία των διεργασιών παραγωγής. Παράλληλα, αποτελεί χρήσιμο υλικό για την ανάπτυξη και μελέτη πιο σύνθετων δομών, όπως είναι τα βιοδιυλιστήρια, ιδιαίτερα σε στάδια που προηγούνται του λεπτομερούς σχεδιασμού και απαιτούν σύνθεση πληροφορίας προερχόμενη από απλούστερες δομές.

Μια γενικευμένη αναπαράσταση των διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας που χρησιμοποιούνται στην παρούσα έρευνα απεικονίζεται στο Σχήμα 3. 3. Οι όροι «αλυσίδα/αλληλουχία αξιοποίησης βιομάζας» και «μονοπάτι σύνθεσης προϊόντος» για την παρούσα ανάλυση θεωρούνται ισοδύναμοι και χρησιμοποιούνται εναλλακτικά.

Επιπλέον, στο Σχήμα 3. 3 απεικονίζεται και ένα υποκαθιστάμενο σύστημα αναφοράς (replaced reference system) που αφορά κυρίως σε συμβατικές διεργασίες βασισμένες στην αξιοποίηση ορυκτών πόρων. Η υιοθέτηση αυτού του όρου στην προτυποποίηση των συστημάτων αξιοποίησης βιομάζας χρησιμεύει στο συμβολισμό των διεργασιών που υποκαθίστανται ή παραλείπονται ως αποτέλεσμα της παραγωγής των προϊόντων που προέρχονται από βιομάζα. Η υποκατάσταση αυτή συμβολίζεται με νοητές ροές, που ονομάζονται “credits” (οφέλη) (πράσινες γραμμές στο Σχήμα 3. 3), τα οποία προσδίδονται στα συστήματα βιομάζας εξαιτίας της συμπαραγωγής προϊόντων τα οποία με τη σειρά τους υποκαθιστούν συμβατικούς τρόπους παραγωγής.

Διεργασίες

Τα μονοπάτια σύνθεσης περιλαμβάνουν έναν αριθμό n ($n=1$ to N) από διεργασίες, $P_1, P_2...P_N$, οι οποίες μετατρέπουν τη βιομάζα ή τις ενδιάμεσες ροές σε ένα εύρος προϊόντων, $p_{1,1}, p_{2,1}, \dots p_{M_N,N}$. Παράλληλα, οι διεργασίες παράγουν ροές που αντιστοιχούν σε υπολείμματα ή απόβλητα (δεν αναπαρίστανται στο Σχήμα 3. 3). Κάθε διεργασία, P_n , μπορεί να παράγει έναν αριθμό από 1 ως M_n προϊόντα. Οι πόροι, οι εκπομπές και τα απόβλητα, καθώς και οι επιπτώσεις οι οποίες σχετίζονται με το μονοπάτι σύνθεσης αποδίδονται σε κάθε προϊόν κατά το στάδιο αποτίμησης αειφορίας. Κάθε προϊόν, $p_{m,n}$ μπορεί να είναι είτε τελικό προϊόν (δηλαδή, ορίζοντας το τέλος του μονοπατιού) ή ενδιάμεσο προϊόν το οποίο αποτελεί ροή εισόδου σε μια κατάντη διεργασία. Για παράδειγμα, η διεργασία P_1 παράγει τα προϊόντα $p_{1,1}... p_{M_1,1}$, όπου M_1 ισούται με 3 σύμφωνα με το Σχήμα 3. 3 τα οποία μπορεί να είναι είτε απευθείας αξιοποιήσιμα (ζήτηση από έναν κλάδο της οικονομίας) άρα και τελικά προϊόντα για την παρούσα ανάλυση ή μπορεί να υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία μέσω μιας ή περισσότερων διεργασιών όπως οι P_4 και P_5 για να παράγουν τα τελικά προϊόντα $p_{1,4}, p_{1,5}, p_{2,5}$, αντίστοιχα. Για τις ανάγκες της προτυποποίησης των συστημάτων της παρούσας διατριβής οι λόγοι των παραγόμενων προϊόντων από κάθε διεργασία θεωρούνται σταθεροί.

Αντίστοιχα, κάθε ενδιάμεσο προϊόν μπορεί να μετατραπεί αποτελώντας είσοδο σε περισσότερες από μία διεργασίες, για παράδειγμα το προϊόν $p_{1,1}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία στις διεργασίες P_2, P_6 , and P_N . Είναι φανερό ότι οι αντίστοιχοι λόγοι στους οποίους κατανέμονται αυτοί οι σχηματισμοί (splitting factors), που ορίζονται ως το ποσοστό μάζας σύμφωνα με το οποίο το $p_{1,1}$ αξιοποιείται ταυτόχρονα από τις διεργασίες P_2, P_6 , and P_N , αποτελεί σημαντική σχεδιαστική παράμετρο της απόδοσης ενός ολοκληρωμένου συστήματος βιοδυλιστηρίου.

Ωστόσο, λόγω της γραμμικότητας της μεθόδου, όσον αφορά την κατανομή των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διεργασιών ως προς περισσότερες από μία ροές εξόδου, οι παράγοντες κατανομής διαιρούν αναλογικά τις επιπτώσεις του κύκλου ζωής των ενδιάμεσων προϊόντων στις

αντίστοιχες κατάντη διεργασίες. Έτσι, οι επιπτώσεις εκφραζόμενες ανά μονάδα προϊόντος παραμένουν ίδιες.

Προϊόντα

Τα προϊόντα που παράγονται κατά μήκος ενός μονοπατιού, είτε είναι τελικά, είτε ενδιάμεσα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: Τα κύρια προϊόντα (main products) και τα δευτερεύοντα προϊόντα (dependent products). Τα κύρια προϊόντα (συμβολίζονται με γαλάζιο χρώμα στο Σχήμα 3. 3) είναι εκείνα που καθορίζουν το μέγεθος και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της παραγωγής σε μια πολύ-λειτουργική διεργασία και η βελτιστοποίησή της επιτυγχάνεται σύμφωνα με το βαθμό ζήτησης ενός από τα κύρια προϊόντα της διεργασίας αυτής (Weidema, 2001; Ahlgren et al., 2013).

Τα δευτερεύοντα προϊόντα (γκρίζου χρώματος στο Σχήμα 3. 3) διακρίνονται περαιτέρω σε «συμπαραγόμενα προϊόντα» (co-products) και «παραπροϊόντα» (by-products). Πολλοί ερευνητές βασίζονται αυτή τη διάκριση στην οικονομική αξία (τιμή πώλησης) των ροών αυτών, προτείνοντας ότι τα συμπαραγόμενα προϊόντα έχουν ίδια οικονομική αξία με τα κύρια προϊόντα και τα παραπροϊόντα έχουν αξιοσημείωτα μικρότερη οικονομική αξία από ό,τι το βασικό προϊόν μιας διεργασίας (Weidema, 2001; Singh et al., 2010; Ahlgren et al., 2013).

Στην παρούσα ανάλυση αν ένα δευτερεύον προϊόν παράγεται σε χαμηλή καθαρότητα ή η παροχή του είναι πολύ μικρή συγκριτικά με το κύριο προϊόν, τότε αυτό χαρακτηρίζεται ως παραπροϊόν. Η πρώτη περίπτωση αντιστοιχεί σε εκείνα τα προϊόντα με χαμηλή καθαρότητα (e.g., mixed glycols, mixed alcohols) που απαιτούν επιπρόσθετα στάδια αναβάθμισης, ώστε να είναι αξιοποιήσιμα ως τελικά προϊόντα πρότυπης καθαρότητας και εμπορικής αξίας. Αν αυτό το επιπρόσθετο στάδιο επεξεργασίας βρίσκεται εκτός των ορίων του συστήματος και του σκοπού της μελέτης, τότε οι ροές αυτές χαρακτηρίζονται ως απόβλητα και οδηγούνται προς μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων ή θεωρούνται ρύποι (αέριοι, στερεοί) που καταλήγουν στο περιβάλλον χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Όσον αφορά στη δεύτερη περίπτωση, εκεί εμπίπτουν οι ροές ενός δευτερεύοντος προϊόντος που είναι μικρές συγκριτικά με το κύριο προϊόν. Στα πλαίσια της διατριβής και για απλούστευση της προτυποποίησης των συστημάτων συγκριτικά μικρή παροχή σε σχέση με το κύριο προϊόν θεωρείται μια αναλογία της τάξης 1:100. Ένα τέτοιο παράδειγμα, είναι η περίπτωση που μία ποσότητα θείου συμπαράγεται με αέριο σύνθεσης σε λόγους μαζών 1/10,000 από το στάδιο αναμόρφωσης του βιοαερίου. Οι παραδοχές αυτές δημιουργούν με συστηματικό τρόπο διάφορα σενάρια τα οποία περιγράφουν με σαφήνεια τον τρόπο διαχείρισης όλων των ροών που σχετίζονται με κάθε διεργασία από τη σκοπιά της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής παρακάμπτοντας παράλληλα την ανάγκη για διαστασιολόγηση των μονάδων. Σε περιπτώσεις συμπαραγόμενων προϊόντων, οι ποσότητες των απαιτούμενων πόρων, πρώτων υλών και ρύπων κατανέμονται μεταξύ αυτών, το ίδιο και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διεργασίας

από την οποία παράγονται ενώ σε μια ροή που θεωρείται απόβλητο, αυτό δε συμβαίνει. Ο βαθμός στον οποίο τα δευτερεύοντα προϊόντα απορροφώνται από άλλους τομείς (άλλοι κλάδοι βιομηχανίας), εξαρτάται από την εκάστοτε ζήτηση, τον όγκο παραγωγής του κύριου προϊόντος (προσφορά), το μέγεθος παραγωγής από υπάρχουσες συμβατικές μονάδες ή το βαθμό λειτουργικής ισοδυναμίας δηλαδή ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με τα συμβατικά προϊόντα. Στην παρούσα έρευνα έχει γίνει η παραδοχή ότι τα συμπαραγόμενα προϊόντα (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια, προπυλένιο κτλ) θεωρούνται λειτουργικά ισοδύναμα και ότι απορροφώνται πλήρως από τις αγορές. Στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή αν ένα μέρος των ροών αυτών έμενε αναξιοποίητο θα έπρεπε να αναπτυσσόταν ένα σενάριο που να περιέγραφε με λεπτομέρεια τον τρόπο διαχείρισής του, δηλαδή μια πιθανή μέθοδο επεξεργασίας του ως απόβλητο.

Συστήματα μελέτης

Ένα σύστημα μελέτης περιλαμβάνει το τμήμα του μονοπατιού σύνθεσης που παράγει το επιθυμητό προϊόν και επιτρέπει την ποσοτική αξιολόγηση των επιπτώσεων λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα βήματα από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι την έξοδο της εργοστασιακής πύλης (“cradle to factory gate”). Ένα σύστημα μελέτης περιλαμβάνει: α) το κύριο μονοπάτι σύνθεσης που περιλαμβάνει την αλληλουχία των διεργασιών ξεκινώντας από το σημείο παραγωγής/διαθεσιμότητας της βιομάζας μέχρι το τελικό κύριο προϊόν και τα αντίστοιχα προϊόντα που συμπαραάγονται, και β) τις δευτερεύουσες διεργασίες που περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η διαχείριση των προϊόντων που συμπαραάγονται από κάθε διεργασία του κύριου μονοπατιού σύνθεσης. Το σύστημα μελέτης συνίσταται από στάδια παραγωγής (*production stages*) που περιλαμβάνουν έναν αριθμό από διεργασίες. Κατά την ποσοτική αξιολόγηση των επιπτώσεων, οι δευτερεύουσες διεργασίες έχουν έναν σημαντικό ρόλο στην αποτίμηση του κύκλου ζωής ενός κύριου προϊόντος καθώς προσδίδουν επιπλέον επιπτώσεις στις διεργασίες της βασικής αλυσίδας.

Για παράδειγμα στο Σχήμα 3. 3, το προϊόν $p_{1,2}$ θεωρείται ως το προϊόν ενδιαφέροντος, συνεπώς, η επιλογή του επιθυμητού προϊόντος είναι αυτή που διαμορφώνει και προσδιορίζει το σύστημα μελέτης και κατ’ επέκταση τα όρια του συστήματος. Το προϊόν $p_{1,2}$ μπορεί επίσης να μετατραπεί στο προϊόν $p_{1,3}$ μέσω της διεργασίας P_3 αλλά αυτό αποτελεί ένα σενάριο που δεν ανήκει στο σύστημα μελέτης του Σχήματος 3. 3. Κατά μήκος του κύριου μονοπατιού παράγονται επίσης τα $p_{2,1}$ και $p_{2,2}$. Μια πιθανή περαιτέρω επεξεργασία του προϊόντος $p_{2,1}$ σε $p_{1,4}$ μέσω της δευτερεύουσας διεργασίας P_4 δε συμπεριλαμβάνεται στο συγκεκριμένο σύστημα. Συνεπώς, κατά την εκτίμηση επιπτώσεων αυτές οι διεργασίες δε συνυπολογίζονται με τη βασική διεργασία.

3.5 Παράμετροι περιγραφής μονοπατιών σύνθεσης

3.5.1 Ανεξάρτητες μεταβλητές

Τα χαρακτηριστικά των μονοπατιών σύνθεσης περιγράφονται μέσω παραμέτρων, σημείο αναφοράς των οποίων είναι το εργαλείο FineChem (Wernet et al., 2009) και οι εργασίες των Karka et al. (2014), Patel et al. (2006), Sugiyama et al. (2008). Αυτές οι παράμετροι, κατά την ανάπτυξη των μοντέλων, αποτελούν τις μεταβλητές εισόδου οι οποίες μπορούν να περιγράψουν ποσοτικά ή ποιοτικά τις διεργασίες σε στάδια που προηγούνται του λεπτομερούς σχεδιασμού. Το σύνολο των μεταβλητών εμπλουτίστηκε από τη βιβλιογραφία με εμπειρία από προηγούμενες εργασίες AKZ και αποτίμησης αιεφορίας (Constable et al., 2002; Curzons et al., 2001). Έτσι, οι ανεξάρτητες μεταβλητές που επιλέγονται για την ανάπτυξη των μοντέλων αναφέρονται σε διάφορες πτυχές των μονοπατιών σύνθεσης, όπως η χημεία των διεργασιών (π.χ. τύπος πρώτης ύλης, η αποδοτικότητα της διεργασίας, ο βαθμός χρήσης νερού, συνολική χρήση αντιδρώντων), η πολυπλοκότητα της αλυσίδας επεξεργασίας (π.χ. αριθμός των σταδίων επεξεργασίας) και διάφοροι παράγοντες που σχετίζονται έμμεσα με τη χρήση ενέργειας (αριθμός ενδόθερων αντιδράσεων, μέγιστη θερμοκρασία αντίδρασης μεταξύ των διεργασιών που αποτελούν το μονοπάτι παραγωγής). Όλες οι ανεξάρτητες μεταβλητές αναφέρονται σε πληροφορίες που ανακτώνται από αρχικά στάδια σχεδιασμού, τα οποία είναι η εργαστηριακή κλίμακα και η βασική εννοιολογική απεικόνιση όπως περιγράφεται στη μελέτη του Sugiyama et al. (2008).

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: εκείνες που περιγράφουν τη μοριακή δομή του προϊόντος, (Πίνακας 3. 2), και εκείνες που αναφέρονται στη διεργασία αποικοδόμησης της βιομάζας, (Πίνακας 3. 3) και εκείνες που περιγράφουν το συνολικό μονοπάτι σύνθεσης (Πίνακας 3. 4).

Η πρώτη κατηγορία παραμέτρων που σχετίζονται με το προϊόν περιγράφουν τη μοριακή δομή του. Το σκεπτικό γύρω από αυτή την επιλογή είναι ότι η μοριακή δομή μιας χημικής ένωσης είναι δυνατόν να εμπεριέχει μια πληθώρα πληροφοριών σχετικά με τις απαιτήσεις ενέργειας και πόρων της διεργασίας παραγωγής της. Χημικές ενώσεις με πολύπλοκες μοριακές δομές, που υποδηλώνονται για παράδειγμα μέσω των υψηλών τιμών μοριακού βάρους ή αριθμού ατόμων υδρογόνου, αυξάνουν δυνητικά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, καθώς η σύνθεσή τους είναι πιθανό να σχετίζεται με απαιτήσεις πολλών ενδιάμεσων σταδίων. Άλλες παράμετροι, όπως ο λόγος άνθρακα προς υδρογόνο ή ο αριθμός ατόμων οξυγόνου σχετίζονται με το διαφορετικό ενεργειακό περιεχόμενο ή την οικονομική αξία της χημικής ένωσης (π.χ. οξέα ή αλδεΐδες έχουν υψηλότερη τιμή πώλησης από έναν απλό υδρογονάνθρακα αλλά μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο). Δεδομένου ότι η βιομάζα χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο ή ισοδύναμα από περίσσεια οξυγόνου σε σύγκριση με συμβατικές πηγές ορυκτών πόρων, αυτά τα χαρακτηριστικά περικλείουν πληροφορίες για το μετασχηματισμό της αρχικής

σύνθεσης βιομάζας κατά μήκος της πορείας σύνθεσης μέχρι το επιθυμητό προϊόν. Για παράδειγμα, η σύνθεση ανώτερων αλκοολών από βιομάζα μέσω ζύμωσης μπορεί να υποβληθεί σε ενδιάμεσα στάδια αφαίρεσης οξυγόνου και προσθήκης υδρογόνου.

Άλλο είδος μεταβλητών είναι αυτές που δίνουν έμφαση σε συγκεκριμένα τμήματα του μονοπατιού σύνθεσης, όπως είναι η διεργασία αποικοδόμησης βιομάζας, η οποία είναι το πρώτο βήμα του μετασχηματισμού των πολύπλοκων μορίων σε απλούστερες χημικές ενώσεις. Αυτό το τμήμα του μονοπατιού σύνθεσης διαφοροποιεί την παραγωγή προϊόντων από εναλλακτικούς πόρους σε σύγκριση με τους ορυκτούς πόρους και οι διεργασίες που σχετίζονται με αυτό το τμήμα είναι υπεύθυνες για όλη την καταντή παραγωγή. Οι διεργασίες αποικοδόμησης είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ενώσεων οι οποίες αποτελούν τη βάση για την παραγωγή ισοδύναμων προϊόντων με εκείνα της πετροχημικής βιομηχανίας «ενδιάμεσες χημικές ενώσεις» (platform chemicals). Η ιδιαίτερη βαρύτητα σε αυτό το τμήμα του μονοπατιού οφείλεται στο μεγάλο βαθμό συνεισφοράς στο βαθμό απόδοσης ολόκληρου του μονοπατιού σύνθεσης (με αντίστοιχες απαιτήσεις σε υλικά και ενέργεια) προκειμένου να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις για την παραγωγή δεδομένης ποσότητας προϊόντος. Η περιγραφή των ιδιοτήτων της διεργασίας αποικοδόμησης βασίστηκε σε έμμεσους δείκτες (proxy indicators) που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία (Patel et al., 2006; Sugiyama et al., 2008).

Στις μεταβλητές που αναφέρονται στο μονοπάτι σύνθεσης περιλαμβάνονται ποσοτικές παράμετροι που σχετίζονται με το συνολικό βαθμό απόδοσης όπως περιγράφεται από τους (Curzons et al., 2001) όπως για παράδειγμα οι ποσοότητες της τροφοδοσίας ή των αντιδρώντων που απαιτούνται στην παραγωγή δεδομένης ποσότητας προϊόντος. Αυτοί οι δείκτες απόδοσης εκφράζουν όχι μόνο τις απαιτήσεις της παραγωγής σε αντιδρώντα και διαλύτες αλλά έμμεσα περικλείουν πληροφορία για τις επιπτώσεις των ανάντη διεργασιών παραγωγής τους που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής τους. Υιοθετούνται, επίσης, ποιοτικές παράμετροι που υποδηλώνουν την πολυπλοκότητα ενός μονοπατιού σύνθεσης, όπως ο αριθμός των διαφορετικών τύπων διαλυτών και αντιδρώντων που χρησιμοποιούνται, ο αριθμός των ανάντη (μηχανική και χημική προ-επεξεργασία) και καταντή λειτουργικών βαθμίδων του σταδίου χημικής αντίδρασης (βήματα διαχωρισμού και καθαρισμού ροών έως ότου επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός καθαρότητας του τελικού προϊόντος). Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των διαλυτών και των αντιδρώντων τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα η παραγωγή ενός προϊόντος να σχετίζεται με υψηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Λαμβάνεται επίσης υπόψη, μέσω ξεχωριστών παραμέτρων, η χρήση πόρων όπως ο αέρας (οξυγόνο) και το νερό των οποίων η συμβολή θεωρείται ουδέτερης βαρύτητας σε σύγκριση με άλλους τύπους χημικών ουσιών αναφορικά με τις επιπτώσεις του κύκλου ζωής τους.

Τα μοντέλα αναπτύχθηκαν με χρήση δύο διαφορετικών συνόλων μεταβλητών, το συνοπτικό με 24 μεταβλητές και το πλήρες με 30 μεταβλητές. Από πρακτική άποψη, η διάκριση αυτή

διευκολύνει τους χρήστες να χρησιμοποιούν τα μοντέλα ακόμα και όταν δεν είναι γνωστές όλες οι μεταβλητές εισόδου, όταν δηλαδή είναι γνωστές πληροφορίες που προέρχονται κυρίως από εργαστηριακή κλίμακα. Για παράδειγμα, τα πειραματικά δεδομένα παρέχουν ποσοτικές πληροφορίες για τα αντιδραστήρια που συμμετέχουν στις στοιχειομετρικές αναλογίες (βασικές και δευτερεύουσες αντιδράσεις σε έναν αντιδραστήρα) και τις κατηγορίες των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στους διαχωρισμούς (φυσικοί διαχωρισμοί). Πληροφορίες για το βαθμό καθαρισμού του τελικού προϊόντος, την ύπαρξη σταδίων προ-επεξεργασίας πριν τον αντιδραστήρα ή σχετικά με τις ροές μάζας των διαλυτών (νερό ή οργανικές χημικές ουσίες κ.λπ.) αποτελούν μέρος πληροφορίας βασικού εννοιολογικού σχεδιασμού.

Περισσότερες λεπτομέρειες για τις ανεξάρτητες μεταβλητές δίνονται στο Παράρτημα (Πίνακας Π 1).

Πίνακας 3. 2 Ανεξάρτητες μεταβλητές αναφέρονται στη μοριακή δομή του προϊόντος

ID	Συμβολισμός	Περιγραφή	Επίπεδο πληροφορίας	
			Συνοπτικό	Αναλυτικό
1	MW	Μοριακό βάρος (εάν η χημική ένωση είναι πολυμερές θεωρείται το αντίστοιχο μονομερές) ¹	√	√
2	FG	Αριθμός λειτουργικών ομάδων (όπως αιθέρες, εστέρες, αλδεύδες, κετόνες, καρβοξυλικά κτλ.) όπως περιγράφονται στην εργασία των Wernet et al (2009) που περιλαμβάνονται στον μοριακό τύπο του προϊόντος ¹	√	√
3	Oxygen	Συνολικός αριθμός ατόμων οξυγόνου στον μοριακό τύπο του προϊόντος που ανήκουν σε ομάδες αλδεύδης, κετόνης και αιθέρα ¹	√	√
4	Carbon	Αριθμός ατόμων άνθρακα στον μοριακό τύπο του προϊόντος ¹	√	√
5	TOxygen	Ο συνολικός αριθμός ατόμων οξυγόνου που υπάρχουν σε λειτουργικές ομάδες (όπως αιθέρες, εστέρες, αλδεύδες, κετόνες, καρβοξυλικά κτλ.) ή σε CO ₂ , CO (που ανήκουν σε αέριο σύνθεσης ή σε βιοαέριο) στον μοριακό τύπο ή στο μείγμα μορίων του προϊόντος ¹	√	√
6	HydrTAtomsR	Αναλογία ατόμων υδρογόνου προς τον συνολικό αριθμό ατόμων στο μοριακό τύπο του προϊόντος ¹	√	√
7	Hydrogen	Συνολικός αριθμός ατόμων οξυγόνου στον μοριακό τύπο του προϊόντος ¹	√	√
8	CarbHydrR	Αναλογία ατόμων άνθρακα προς υδρογόνο στον μοριακό τύπο του προϊόντος ¹	√	√

¹ Αριθμητική μεταβλητή

Πίνακας 3. 3 Ανεξάρτητες μεταβλητές που αναφέρονται στη διεργασία αποικοδόμησης της βιομάζας

ID	Συμβολισμός	Περιγραφή	Επίπεδο πληροφορίας	
			Συνοπτικό	Αναλυτικό
9	WRO	Αναλογία της μάζας νερού στην έξοδο του αντιδραστήρα προς τη συνολική μάζα του ρεύματος στην έξοδο του αντιδραστήρα , (Patel et al., 2006; Sugiyama et al., 2008) ¹	√	√
10	MConc	Αναλογία της μάζας του κύριου προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα προς τη συνολική μάζα του ρεύματος στην έξοδο του αντιδραστήρα (Patel et al., 2006; Sugiyama et al., 2008) ¹	√	√
11	BP	Η ελάχιστη διαφορά μεταξύ του σημείο βρασμού του κύριου προϊόντος και άλλων ουσιών στην έξοδο του αντιδραστήρα. (Patel et al., 2006; Sugiyama et al., 2008) ¹	√	√
12	MLI	Δείκτης απώλειας μάζας. Ο λόγος της συνολικής μάζας όλων των συστατικών στην έξοδο του αντιδραστήρα, εκτός του κύριου και των παραπροϊόντων, προς τη μάζα των κύριων και των παραπροϊόντων της αντίδρασης. (Patel et al., 2006; Sugiyama et al., 2008) ¹	√	√
13	DegradProc	Τύπος διεργασίας αποικοδόμησης βιομάζας (Χημική, Βιοχημική, Θερμοχημική). Διαφέρουν στην ένταση ως προς τις συνθήκες λειτουργίας τους (πίεση, θερμοκρασία κτλ. ²	√	√

Πίνακας 3. 4 ανεξάρτητες μεταβλητές που αναφέρονται στο μονοπάτι σύνθεσης

ID	Συμβολισμός	Περιγραφή	Επίπεδο πληροφορίας	
			Συνοπτικό	Αναλυτικό
14	MI	Ένταση μάζας. ¹ Περιλαμβάνει όλες τις ροές που απαιτούνται για τη διαδικασία σύνθεσης, δηλαδή αντιδραστήρια, διαλύτες, καταλύτες κ.λπ. με εξαίρεση το νερό και τους πόρους που χρησιμοποιούνται απευθείας από τη φύση και δεν έχουν υποβληθεί σε προηγούμενη διαδικασία μετασχηματισμού. (Constable et al., 2002)		√
15	FMI	Βαθμός χρήσης τροφοδοσίας. ¹ Περιγράφει τη μάζα της βιομάζας για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος.	√	√
16	RME	Απόδοση μάζας αντιδρώντων. ¹ Εκφράζει το ποσοστό της μάζας των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις που παραμένουν στο τελικό προϊόν. (Δεν περιλαμβάνονται οι καταλύτες, τα βοηθητικά ρεύματα και άλλα ρεύματα όπως οι διαλύτες) (Constable et al., 2002)	√	√

² Κατηγορική μεταβλητή

ID	Συμβολισμός	Περιγραφή	Επίπεδο πληροφορίας	
			Συνοπτικό	Αναλυτικό
17	Feedstock	Τύπος τροφοδοσίας ² (Άχυρο σίτου, λάδι μαγειρέματος, φυτικό λάδι, υπολείμματα ξυλείας, Αστικά στερεά απορρίμματα)	√	√
18	Steps	Αριθμός σταδίων επεξεργασίας ¹ δηλαδή αριθμός διεργασιών που συμμετέχουν στο μονοπάτι σύνθεσης ενός προϊόντος	√	√
19	Integr	Αριθμός ενεργειακά ολοκληρωμένων διαδικασιών (ή που δυνητικά μπορούν να ολοκληρωθούν ενεργειακά σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και την εμπειρία) ως προς το συνολικό αριθμό διεργασιών που αποτελούν το μονοπάτι σύνθεσης ¹ .		√
20	Coprods	Αριθμός προϊόντων εκτός από το επιθυμητό προϊόν που συμπαράγονται κατά μήκος του μονοπατιού σύνθεσης ¹	√	√
21	UpSteps	Αριθμός εσωτερικών λειτουργικών μονάδων που περιλαμβάνονται σε κάθε διεργασία του μονοπατιού σύνθεσης πριν από το κύριο στάδιο αντίδρασης (όπως για παράδειγμα, προεπεξεργασία, ξήρανση, απομάκρυνση ακαθαρσιών). Υπολογίζεται ως το άθροισμα των ανάντη λειτουργικών μονάδων όλων των σταδίων επεξεργασίας που περιλαμβάνονται στη σύνθεση ενός προϊόντος. ¹		√
22	DnSteps	Αριθμός εσωτερικών λειτουργικών μονάδων που περιλαμβάνονται σε κάθε διεργασία του μονοπατιού σύνθεσης μετά το κύριο στάδιο αντίδρασης (καθαρισμός και διαχωρισμός). Υπολογίζεται ως το άθροισμα των κατάντη λειτουργικών μονάδων όλων των σταδίων που περιλαμβάνονται στη σύνθεση ενός προϊόντος ¹ .		√
23	MaxT	Μέγιστη θερμοκρασία αντίδρασης μεταξύ των αντιδράσεων που περιλαμβάνονται στο μονοπάτι σύνθεσης ¹	√	√
24	EndothReact	Ο αριθμός των ενδόθερμων αντιδράσεων του μονοπατιού σύνθεσης ¹ .	√	√
25	Solv	Αριθμός χημικών ενόσεων που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες (εκτός από το νερό). ¹	√	√
26	SMI	Μάζα χρησιμοποιούμενων διαλυτών. Λαμβάνονται υπόψη όλοι οι διαλύτες εκτός από το νερό το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως ουδέτερος διαλύτης (GSK reference). Για το λόγο αυτό, εξετάζεται εισάγοντας μια ξεχωριστή παράμετρος ¹		√
27	WMI	Συνολική μάζα νερού που χρησιμοποιείται στο μονοπάτι σύνθεσης ανά μάζα προϊόντος. Αυτή η μεταβλητή λαμβάνει υπόψη τη χρήση νερού που χρησιμοποιείται είτε ως αντιδραστήριο, ως διαλύτης είτε ως συμπύκνωμα νερού που χρησιμοποιείται στο σύστημα ατμού ¹		√
28	Reacts	Αριθμός των διαφορετικών τύπων χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια εκτός από το νερό και τον αέρα (οξυγόνο) ¹	√	√
29	WAreacts	Υπολογίζεται ως ο λόγος του αριθμού των διεργασιών που χρησιμοποιούν αέρα και νερό ως αντιδραστήρια ως προς τον συνολικό αριθμό διεργασιών που συμμετέχουν στο μονοπάτι σύνθεσης ¹ .(εκφράζεται ως ποσοστό %) ¹	√	√

ID	Συμβολισμός	Περιγραφή	Επίπεδο πληροφορίας	
			Συνοπτικό	Αναλυτικό
30	WSolv	Υπολογίζεται ως ο λόγος του αριθμού των διεργασιών που χρησιμοποιούν νερό ως διαλύτες ως προς τον συνολικό αριθμό διεργασιών που αποτελούν το μονοπάτι σύνθεσης ¹ . (εκφράζεται ως ποσοστό %) ¹	√	√

3.5.2 Εξαρτημένες μεταβλητές

Κάθε εξαρτημένη μεταβλητή αντιστοιχεί σε έναν δείκτη AKZ. Στην παρούσα ανάλυση οι δείκτες AKZ αντιπροσωπεύουν 23 κατηγορίες επιπτώσεων οι οποίες αναφέρονται σε ένα εύρος περιβαλλοντικών θεμάτων και βλαβών που προκαλούνται στα οικοσυστήματα, την ανθρώπινη υγεία καθώς και στην εξάντληση των πόρων.

Οι τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών υπολογίζονται σύμφωνα με το πρότυπο ISO για τα τρία σενάρια κατανομής επιπτώσεων: (1) κατανομή βασισμένη σε φυσικές παραμέτρους (λόγος μαζών και θερμικού περιεχομένου) (2) κατανομή βασισμένη σε τιμές πώλησης των προϊόντων (οικονομική κατανομή) και (3) υποκατάσταση με προέκταση του συστήματος. Οι 23 κατηγορίες επιπτώσεων υπολογίστηκαν με χρήση της μεθόδου ReCiPe (Goedkoop et al., 2009), η οποία παρέχει ένα ευρύ φάσμα επιπτώσεων που σχετίζονται με διάφορα περιβαλλοντικά θέματα, όπως η κλιματική αλλαγή, ο ευτροφισμός, η οξίνιση κ.λπ. Αυτή η μέθοδος ανήκει στην ίδια κατηγορία των μεθόδων εκτίμησης επιπτώσεων όπως η CML (Guinée, 2001) και η TRACI (Bare et al., 2002). Η μέθοδος ReCiPe πλεονεκτεί, καθώς συνδυάζει τα χαρακτηριστικά των μεθόδων αξιολόγησης επιπτώσεων μέσου και τελικού σημείου και είναι σε θέση να παρέχει εκτιμήσεις σε διάφορα επίπεδα ανάλυσης και ερμηνείας. 18 από τις 23 κατηγορίες που περιλαμβάνονται στην ανάλυση αντιστοιχούν σε κατηγορίες μέσου σημείου και καλύπτουν μια μεγάλη ποικιλία επιπτώσεων για θέματα που σχετίζονται με την απελευθέρωση των ουσιών που επιβαρύνουν τα οικοσυστήματα και την κατανάλωση πόρων. Τρεις από αυτές αντιστοιχούν σε επίπεδο τελικού σημείου και καλύπτουν τομείς προστασίας, όπως η ανθρώπινη υγεία, η ποιότητα των οικοσυστημάτων και η εξάντληση των πόρων. Επιπρόσθετα, η μέθοδος Αθροιστικής Ζήτησης Ενέργειας (CED) επιλέχθηκε για την εκτίμηση της αθροιστικής ενέργειας προερχόμενης από μη ανανεώσιμους, ορυκτούς πόρους (PRé, 2015). Οι δείκτες για τους οποίους δημιουργούνται τα μοντέλα εκτίμησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3. 5 Δείκτες AKZ για τους οποίους αναπτύσσονται τα αντίστοιχα μοντέλα

Δείκτες AKZ	Συντομο- γραφία	Μονάδα μέτρησης	Περιγραφή
Επιπτώσεις μέσου σημείου			
Δυναμικό κλιματικής αλλαγής	CC	kg CO ₂ -eq	Η δυναμική υπερθέρμανση του πλανήτη ή το φαινόμενο του θερμοκηπίου το οποίο προσδιορίζεται ποσοτικά με τη χρήση δυναμικού θέρμανσης του πλανήτη (GWP) για τις ουσίες που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής και έχουν το ίδιο αποτέλεσμα με το CO ₂ σε αντανακλάσεις της θερμότητας
Καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος	OD	kg CFC-11-eq	Καταστροφή της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος από ανθρωπογενείς εκπομπές ουσιών που καταστρέφουν τη στοιβάδα του όζοντος (ODS) κατά τη διάρκεια των σταδίων του κύκλου ζωής. Πρόκειται για χημικές ουσίες που περιέχουν άτομα χλωρίου ή βρωμίου
Τοξικότητα στον άνθρωπο	HT	kg 1,4-DB-eq	Επιπτώσεις που σχετίζονται με ουσίες που συμβάλλουν στην τοξικότητα για τον άνθρωπο, όπως βαρέα μέταλλα (κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος κ.λπ.), οξειδία του αζώτου (NO _x), διοξείδιο του θείου (SO ₂)
Σχηματισμός φωτοχημικού νέφους	POF	kg NMVOC	Ποσοτικοποίηση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων που ευθύνονται για την παραγωγή όζοντος
Σχηματισμός αιωρούμενων σωματιδίων	PMF	kg PM10-eq	Λαμβάνει υπόψιν την παραγωγή PM10 κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος
Ιονίζουσα ακτινοβολία	IR	kg U235 eq	Ποσοτικοποίηση των ραδιενεργών εκπομπών κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής
Οξίνιση εδάφους	TA	kg SO ₂ -eq	Η ποσοτικοποίηση της απελευθέρωσης ανόργανων ουσιών κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής, όπως τα θειικά, τα νιτρικά και τα φωσφορικά άλατα που προκαλούν αλλαγή της οξύτητας του εδάφους
Ευτροφισμός γλυκού νερού	FE	kg P-eq	Ποσοτικοποίηση του φωσφόρου που περιλαμβάνεται στις ροές που εκλύονται στο γλυκό νερό από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, λιπάσματα και κοπριά κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής
Ευτροφισμός θαλασσιών υδάτων	ME	kg N-eq	Ποσοτικοποίηση του αζώτου που περιλαμβάνεται στις ροές που απελευθερώνονται στα θαλάσσια ύδατα από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, λιπάσματα και κοπριά κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής
Οικοτοξικότητα (χερσαία)	TET	kg 1,4-DB-eq	Ποσοτικοποίηση των τοξικών επιδράσεων λόγω της έκλυσης χημικών ουσιών (βαρέα μέταλλα) στα χερσαία οικοσυστήματα κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής
Οικοτοξικότητα (γλυκού νερού)	FET	kg 1,4-DB eq	Ποσοτικοποίηση των τοξικών επιδράσεων λόγω της έκλυσης χημικών ουσιών (βαρέα μέταλλα) στο γλυκό νερό κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής
Οικοτοξικότητα (θαλάσσια)	MET	kg 1,4-DB eq	Ποσοτικοποίηση των τοξικών επιδράσεων λόγω της έκλυσης χημικών ουσιών (βαρέα μέταλλα) στα θαλάσσια ύδατα κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής
Χρήση γης (αγροτικής)	ALO	m ² a	Η αγροτική έκταση που καταλαμβάνεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μέσω του κύκλου ζωής των έμμεσων δραστηριοτήτων
Χρήση γης (αστικής)	ULO	m ² a	Η αστική περιοχή καταλαμβάνεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μέσω του κύκλου ζωής των έμμεσων δραστηριοτήτων
Μεταβολή φυσικών εκτάσεων	NLT	m ²	Η μετασηματισμένη περιοχή από τον έναν τύπο χρήσης στον άλλο για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο μέσω του κύκλου ζωής των έμμεσων δραστηριοτήτων
Εξάντληση υδάτινων πόρων	WD	m ³	Η συνολική ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται απευθείας από το σύστημα μελέτης ή έμμεσα από τις ανάντη διεργασίες που περιλαμβάνονται στον κύκλο ζωής
Εξάντληση μετάλλων	MRD	kg Fe-eq	Ποσοτικοποίηση της κατανάλωσης μη βιολογικών πόρων όπως τα ορυκτά καύσιμα, τα μέταλλα, το νερό κλπ.
Εξάντληση ορυκτών καυσίμων	FD	kg oil-eq	Ποσοτικοποίηση της κατανάλωσης μη βιολογικών πόρων όπως τα ορυκτά καύσιμα, τα μέταλλα, το νερό κλπ.
Επιπτώσεις τελικού σημείου			

Δείκτες AKZ	Συντομο- γραφία	Μονάδα μέτρησης	Περιγραφή
Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	HH	DALY	Επιπτώσεις των εκπομπών στο έδαφος, τον αέρα και το νερό στο προσδόκιμο ζωής
Ποιότητα οικοσυστημάτων	RA	species.yr	Επιπτώσεις των εκπομπών στο έδαφος, τον αέρα και το νερό στη βιοποικιλότητα
Κατανάλωση πόρων	EQ	\$	Ποσοτικοποίηση της πλεονάζουσας ενέργειας που απαιτείται στο μέλλον για την εξαγωγή των μη ανανεώσιμων πόρων που καταναλώνονται σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος
Αθροιστικοί δείκτες			
Total RECIPE	TR	Pt	Αθροίζει την ανθρώπινη υγεία, την ποιότητα των οικοσυστημάτων και την εξάντληση των πόρων σε μία ενιαία βαθμολογία μετά από κανονικοποίηση και στάθμιση
Ενεργειακοί δείκτες			
Αθροιστική ζήτηση ενέργειας / Ενέργεια από ορυκτά καύσιμα	CED	MJ	Αντιπροσωπεύει άμεση και έμμεση ενέργεια από ορυκτά καύσιμα που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής που καλύπτει την εξόρυξη, την παραγωγή πρώτων υλών και την ενέργεια για τη λειτουργία των διεργασιών

3.6 Μοντέλα ταξινόμησης με χρήση δέντρων απόφασης

Τα δέντρα απόφασης αξιοποιούν την πληροφορία που περιέχεται στις ανεξάρτητες μεταβλητές σχετικά με τον τρόπο σύνθεσης του προϊόντος και τη μοριακή δομή του. Αυτή η εύκολα προσβάσιμη πληροφορία συνδυάζεται με κάθε κατηγορία επίπτωσης (εξαρτημένη μεταβλητή) χτίζοντας κανόνες “if then” οι οποίοι συνδέουν τις αιτίες (μεταβλητές εισόδου) με τις επιπτώσεις (επίπτωση που προκαλεί η παραγωγή του προϊόντος).

Τα μοντέλα ταξινόμησης με χρήση δέντρων απόφασης έχουν δύο στόχους:

Την αναπαράσταση της δομής των δεδομένων μέσα από κανόνες που διέπουν τις σχέσεις των ανεξάρτητων και της εξαρτημένης μεταβλητής και

Την ταξινόμηση, ότι δηλαδή ένα μοντέλο αφότου κατασκευασθεί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να κατατάξει ένα προϊόν σε μια κατηγορία που εκφράζει το ύψος περιβαλλοντικών επιπτώσεων, δηλαδή τις τιμές των δεικτών AKZ.

Η διαδικασία προτυποποίησης που περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια αποτελείται από τρία βήματα, που περιλαμβάνουν:

- Προετοιμασία των δεδομένων για εισαγωγή στο μοντέλο
- Αλγόριθμο ανάπτυξης μοντέλων μέσης απόδοσης με τη μορφή δέντρων απόφασης και
- Αξιολόγηση των μοντέλων ως προς την ικανότητα ταξινόμησης και ερμηνεία των αποτελεσμάτων

3.6.1 Προετοιμασία δεδομένων

Για κάθε κατηγορία επίπτωσης αναπτύσσονται συνολικά έξι διαφορετικά μοντέλα ταξινόμησης προερχόμενα από έξι διαφορετικά σύνολα δεδομένων. Αυτά διαφοροποιούνται ως προς την επιλογή του αριθμού των ανεξάρτητων μεταβλητών (πλήρες και συνοπτικό σύνολο) καθένα από τα οποία έχει προκύψει από υπολογισμούς βασισμένους σε τρία διαφορετικά σενάρια κατανομής επιπτώσεων (λόγος μαζών, κατανομή με οικονομικά κριτήρια, υποκατάσταση).

Η εξαρτημένη μεταβλητή αντιστοιχεί κάθε φορά σε ένα δείκτη AKZ που εκφράζει μια κατηγορία επίπτωσης η οποία εκτιμάται μέσω λεπτομερούς αξιολόγησης με χρήση της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.

Τα δέντρα απόφασης που αναπτύσσονται στην παρούσα ανάλυση είναι δέντρα ταξινόμησης (classification trees), δηλαδή η εξαρτημένη μεταβλητή είναι κατηγορικής μορφής. Για τις ανάγκες του μοντέλου οι εξαρτημένες και οι ανεξάρτητες μεταβλητές μετατρέπονται σε κατηγορική μορφή αφού πρώτα διακριτοποιηθούν (discretization). Οι εξαρτημένες μεταβλητές μετατρέπονται σε τρεις κλάσεις: χαμηλή, υψηλή, μέση. Ομοίως, όσες από τις ανεξάρτητες μεταβλητές είναι αριθμητικές μετατρέπονται επίσης σε κατηγορική μορφή.

Η διακριτοποίηση των μεταβλητών σε κλάσεις υλοποιείται λαμβάνοντας υπόψιν την εξισορρόπηση δύο παραγόντων:

- Την επιλογή των διαστημάτων ίσου πλάτους, ή διαστημάτων σύμφωνα με την κρίση εμπειρογνομώνων
- Την επιλογή των διαστημάτων με ένα επαρκές δείγμα για κάθε κλάση.

Στο δείγμα δεδομένων, οι εξαρτημένες μεταβλητές δεν κατανέμονται ομοιογενώς σε όλο το εύρος τιμών (κυρίως log-normally) λόγω του περιορισμένου αριθμού παρατηρήσεων. Συνεπώς, η πρώτη επιλογή των ίσων διαστημάτων θα οδηγούσε σε διαστήματα με μικρό μέγεθος δείγματος και κατ' επέκταση θα επηρέαζε τη στατιστική σημαντικότητα της σχετικής κλάσης (ελλιπή δεδομένα για κάποιες κλάσεις). Στο τρέχον σύνολο δεδομένων και δεδομένου ότι τα μοντέλα αναπτύχθηκαν με σχετικά μικρό αριθμό παρατηρήσεων εφαρμόστηκε η δεύτερη επιλογή, των κλάσεων με ίσο αριθμό παρατηρήσεων.

Σημειώνεται, επίσης, ότι η διακριτοποίηση έγινε χωρίς να ληφθεί υπόψη η γνώμη εμπειρογνομώνων σχετικά με το ποιο εύρος τιμών θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως χαμηλής, μέσης ή υψηλής επίπτωσης για κάποιες κατηγορίες επιπτώσεων, όπως π.χ. ο δείκτης TR, HH, ME κ.λπ.

3.6.2 Αλγόριθμος κατασκευής μοντέλων με χρήση δέντρων ταξινόμησης

Ο αλγόριθμος δημιουργίας μοντέλων με δέντρα ταξινόμησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4 και αποτελείται από δύο βασικά μέρη: την *εκπαίδευση* (learning) και την *αξιολόγηση* της ταξινόμησης (classification/evaluation) των δέντρων απόφασης. Κατά την εκπαίδευση δημιουργείται ένα μοντέλο ταξινόμησης που χαρακτηρίζεται από μια μέση επίδοση ενώ στο στάδιο της αξιολόγησης πραγματοποιείται περαιτέρω ανάλυση τόσο για τη μέση απόδοση του μοντέλου συνολικά όσο και για την ικανότητά να προβλέπει επιτυχώς κάθε κλάση ξεχωριστά.

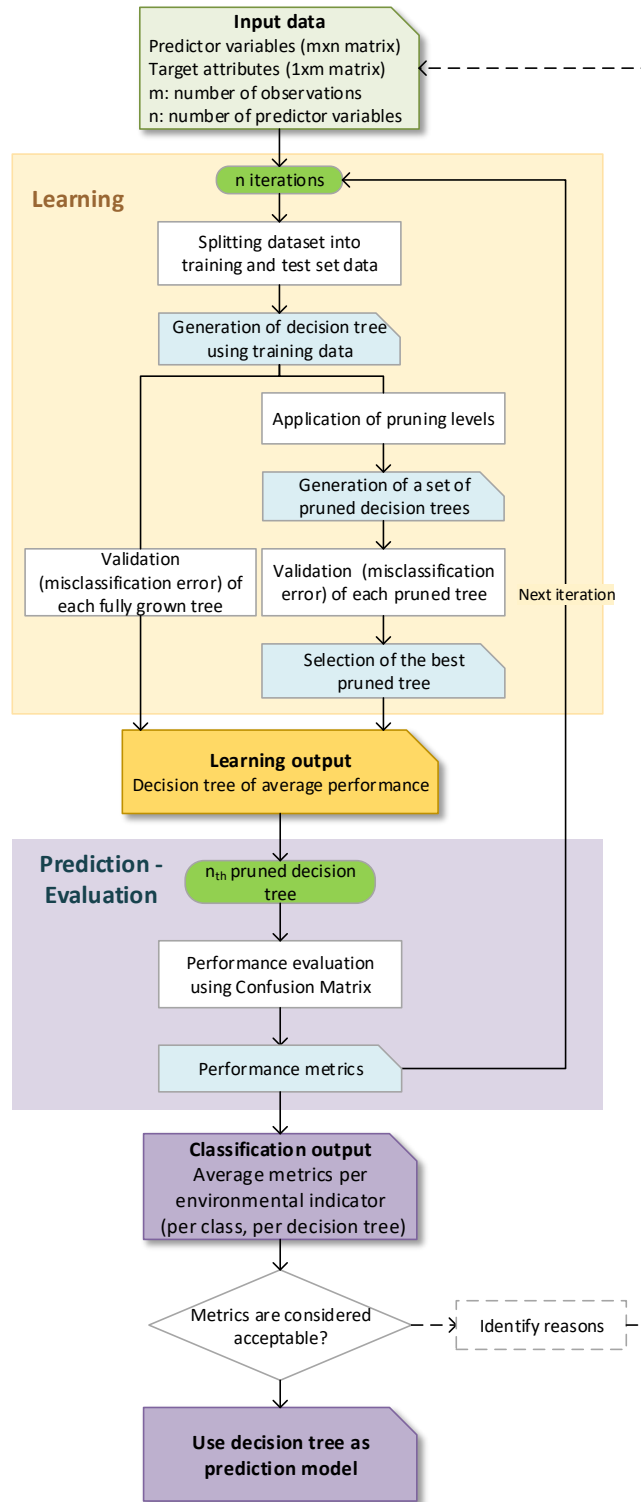
Κατά το στάδιο της εκπαίδευσης δημιουργείται μια συνάρτηση της μορφής, $C = f(X)$, η οποία προβλέπει την αντίστοιχη τιμή της κλάσης C_i ($C = [C_1..C_M]$) η οποία εκφράζει το ύψος των επιπτώσεων που σχετίζονται με την παραγωγή ενός προϊόντος, δεδομένου ενός συνόλου N μεταβλητών $X = [x_1..x_N]$. Τα δέντρα κατασκευάζονται με τον αλγόριθμο CART, ο οποίος είναι ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος για δέντρα ταξινόμησης και παλινδρόμησης. Ο αλγόριθμος αναπτύσσει τις δενδροειδείς δομές με διαδοχικές διαιρέσεις του δείγματος δεδομένων, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα την εντροπία (ανομοιομορφία) των κλάσεων που προκύπτουν από τη διαίρεση του δείγματος δεδομένων σε έναν κλάδο.

Κάθε δέντρο παράγεται από τον αλγόριθμο CART χρησιμοποιώντας ένα υποσύνολο των παρατηρήσεων για εκπαίδευση (Breiman et al., 1984). Το υποσύνολο προέρχεται από υποδιαίρεση του συνόλου δεδομένων σε δύο υποσύνολα: το υποσύνολο εκπαίδευσης και το υποσύνολο επαλήθευσης με τυχαία υποδιαίρεση του δείγματος και αφαίρεση ενός ποσοστού παρατηρήσεων, ώστε να χρησιμοποιηθούν στο στάδιο της επαλήθευσης. Η διαίρεση αυτή βασίζεται σε τυχαία υποδιαίρεση του συνόλου δεδομένων σε δύο μέρη, διατηρώντας το 80% των παρατηρήσεων για την εκπαίδευση και το υπόλοιπο 20% για την επαλήθευση. Στο τέλος αυτού του σταδίου, το δέντρο έχει αναπτυχθεί πλήρως πετυχαίνοντας τη μέγιστη απόδοση ταξινόμησης σε κάθε κόμβο σύμφωνα με τον αλγόριθμο CART. Ο αλγόριθμος επαγωγής δέντρων απόφασης CART χρησιμοποιεί τη συνάρτηση fitctree η οποία είναι διαθέσιμη στο λογισμικό Matlab (Έκδοση R2016a).

Η εξισορρόπηση μεταξύ της πολυπλοκότητας της δομής του δέντρου και της ικανοποιητικής απόδοσης ταξινόμησης, καθώς και η αποφυγή υπερ-προσαρμογής (overfitting) επιτυγχάνεται σε αυτό το στάδιο του αλγορίθμου με την επιλογή του καλύτερου επιπέδου απλοποίησης του δέντρου («κλάδεμα/pruning»). Η διαδικασία αυτή γίνεται ως εξής: το παραγόμενο δέντρο υπόκειται σε όλα τα δυνατά επίπεδα απλοποίησης (ξεκινώντας από το πλήρες δέντρο). Για κάθε δέντρο που προκύπτει από την απλοποίηση υπολογίζεται το σφάλμα ταξινόμησης χρησιμοποιώντας το σύνολο δεδομένων επαλήθευσης και επιλέγεται το δέντρο σε εκείνο το επίπεδο απλοποίησης με το χαμηλότερο σφάλμα ταξινόμησης.

Τα βήματα του αλγορίθμου για τη διαδικασία της *εκπαίδευσης* επαναλαμβάνονται 100 φορές δημιουργώντας έτσι έναν ισοδύναμο αριθμό των δέντρων, «κομμένων» στο κατάλληλο επίπεδο.

Αυτή η διαδικασία επιτρέπει την εκτίμηση της μέσης απόδοσης των δέντρων απόφασης και μειώνει την πιθανότητα εκτίμησης ενός συστηματικού σφάλματος ταξινόμησης (biased) από μια ευνοϊκή ή δυσμενή διαίρεση του συνόλου δεδομένων για εκπαίδευση και επαλήθευση.



Σχήμα 3. 4 Αλγόριθμος ανάπτυξης μοντέλων με χρήση δέντρων απόφασης

Στο στάδιο της αξιολόγησης της ταξινόμησης χρησιμοποιείται μια σειρά δεικτών επίδοσης συμπληρωματικά με το σφάλμα ταξινόμησης που χρησιμοποιήθηκε στο προηγούμενο στάδιο της εκπαίδευσης. Αυτοί είναι η ευαισθησία (sensitivity), η εξειδίκευση (specificity) και η ακρίβεια (accuracy) οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της απόδοσης ταξινόμησης συνολικά για το μοντέλο αλλά και για κάθε κλάση ξεχωριστά (Πίνακας 3.6).

Η ορθότητα της ταξινόμησης μπορεί να αξιολογηθεί με τον υπολογισμό του αριθμού των παρατηρήσεων που έχουν ορθά προβλεφθεί ότι ανήκουν σε μια κατηγορία (αληθώς θετικά, tp), του αριθμού των παρατηρήσεων που ορθά έχουν προβλεφθεί ότι δεν ανήκουν σε μια κατηγορία (αληθώς αρνητικά, tn), του αριθμού των παρατηρήσεων που λανθασμένα έχουν καταχωρηθεί σε μια κλάση (false positives, fp) ή που δεν είχαν αναγνωρισθεί ότι ανήκουν σε μια κατηγορίας και έχουν καταχωρηθεί σε μια άλλη (ψευδώς αρνητικά, fn).

Η ευαισθησία ορίζεται ως το πηλίκο των αληθώς θετικών προβλέψεων (tp) δια του αθροίσματος όλων των θετικών παρατηρήσεων (tp+fn), ενώ η εξειδίκευση είναι οι αληθώς αρνητικές προβλέψεις (tn) διαιρούμενες με το άθροισμα όλων των αρνητικών παρατηρήσεων (fp+tn). Για κάθε μοντέλο πρόβλεψης δημιουργείται ο πίνακας σύγχυσης (confusion matrix) που διακρίνει τους τύπους λαθών σε κάθε μία από τις τρεις κλάσεις. Για κάθε δέντρο απόφασης που παράγεται, ο πίνακας σύγχυσης αναφέρει πόσες εγγραφές δεδομένων ταξινομούνται σωστά και πόσες εσφαλμένα για κάθε μία από τις τρεις κλάσεις και από αυτά τα αποτελέσματα μπορεί να υπολογιστεί μια μέση απόδοση ταξινόμησης. Η αξιολόγηση αυτή διευκολύνει τον εντοπισμό των λόγων της αποτυχίας του μοντέλου στην περίπτωση που ένα μοντέλο παρουσιάσει ασθενή ικανότητα πρόβλεψης.

Πίνακας 3. 6 Δείκτες αξιολόγησης επίδοσης συνολικά και ανά κλάση του μοντέλου

Δείκτες επίδοσης	Υπολογισμός	Ερμηνεία	
Ευαισθησία ανά κλάση, Ci	$\frac{tp_i}{tp_i + fn_i}$	Επιτυχία κάθε προτύπου να προβλέπει σωστά τις αληθώς θετικές παρατηρήσεις για μια κλάση	(3.1)
Συνολική ευαισθησία προτύπου	$\frac{\sum_{i=1}^I tp_i}{\sum_{i=1}^I (tp_i + fn_i)}$	Επιτυχία κάθε προτύπου να προβλέπει τις αληθώς θετικές παρατηρήσεις η οποία προκύπτει ως άθροισμα όλων των κλάσεων.	(3.2)
Εξειδίκευση ανά κλάση, Ci	$\frac{tn_i}{fp_i + tn_i}$	Επιτυχία κάθε προτύπου να προβλέπει σωστά τις αληθώς αρνητικές παρατηρήσεις για μια κλάση	(3.3)
Συνολική εξειδίκευση προτύπου	$\frac{\sum_{i=1}^I tn_i}{\sum_{i=1}^I (fp_i + tn_i)}$	Επιτυχία κάθε προτύπου να προβλέπει τις αληθώς αρνητικές παρατηρήσεις η οποία προκύπτει ως άθροισμα όλων των κλάσεων.	(3.4)
Ακρίβεια ανά κλάση, Ci	$\frac{tp_i + tn_i}{tp_i + tn_i + fp_i + fn_i}$	Επιτυχία πρόβλεψης ανά κλάση	(3.5)

Το πρόβλημα που παρουσιάζεται εδώ είναι μια ταξινόμηση πολλαπλών κλάσεων (multi-class classification). Για μια κλάση C_i , ο πίνακας σύγχυσης ορίζεται από tp , tn , fn , fp . (Sokolova & Lapalme, 2009). Η συνολική απόδοση ταξινόμησης ανά μοντέλο μπορεί να εκτιμηθεί με δύο τρόπους: είτε ως ο μέσος όρος των δεικτών επίδοσης που έχουν υπολογιστεί για κάθε κλάση $C_i \dots C_n$, ξεχωριστά (μάκρο-επίπεδο) ή το άθροισμα των επιμέρους τιμών των tp , tn , fn , fp για όλες τις κλάσεις και στη συνέχεια ο υπολογισμός του κάθε μέτρου απόδοσης για όλο το μοντέλο, (μίκρο-επίπεδο). Οι μέσες τιμές για την ειδικότητα και την ευαισθησία εκτιμάται από τις εξισώσεις (3.1), - (3.5) για κάθε κλάση και για το μοντέλο συνολικά. Τα μέτρα επίδοσης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6 χρησιμοποιούνται τόσο για την αξιολόγηση της επίδοσης του μοντέλου όσο και για τη σύγκριση μεταξύ μοντέλων ταξινόμησης που προβλέπουν διαφορετικές κατηγορίες επιπτώσεων.

3.6.3 Ερμηνεία των δέντρων απόφασης

Στο τέλος της επαναληπτικής διαδικασίας του Σχήματος 3.4, προτείνεται τελικά μια γραφική απεικόνιση με τη μορφή δέντρου για τα μοντέλα με ικανότητα πρόβλεψης μεγαλύτερη ενός αποδεκτού ορίου. Το τελικό δέντρο, η δομή του οποίου προτείνεται τελικά ως πρότυπη αναπτύσσεται χρησιμοποιώντας όλο το σύνολο δεδομένων για την εκπαίδευσή του ενώ εφαρμόζεται εκείνο το επίπεδο απλοποίησης που προκύπτει κατά το βήμα της εκπαίδευσης το οποίο είναι το επίπεδο απλοποίησης με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης στις 100 επαναλήψεις.

Σε ένα στάδιο μετα-ανάλυσης, για κάθε δέντρο υπολογίζεται η σημασία κάθε κανόνα. Η σημασία των κανόνων εκφράζεται ως προς την επιρροή κάποιων ανεξάρτητων μεταβλητών, υπό την έννοια ότι ένας σημαντικός κανόνας περιλαμβάνει μεταβλητές με μεγάλη βαρύτητα. Η σημασία κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής υποδεικνύει πόσο ισχυρά κάποιες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το μονοπάτι σχετίζονται με μία συγκεκριμένη κλάση, ή διαφορετικά ποια είναι η συνεισφορά μιας μεταβλητής να εκτιμά την τιμή μιας συγκεκριμένης κλάσης. Η σημασία εκφράζεται ποσοτικά ως η ελάττωση του ρίσκου από έναν προηγούμενο σε έναν θυγατρικό κόμβο εξαιτίας της υποδιαίρεσης του δείγματος προς μια ανεξάρτητη μεταβλητή.

Ο παρακάτω τύπος δίνει τον ορισμό της σημασίας μιας μεταβλητής.

$$I_i = \frac{\sum_{t=1}^N \Delta R_i(t)}{N} \quad (3.6)$$

$$\Delta R(t) = R(t) - R(tL) - R(tR) \quad (3.7)$$

$$R(t) = P(t) \cdot gdi(t) \quad (3.8)$$

$$P(t) = \frac{n(t)}{n_{total}} \quad (\text{αναφέρεται στον κόμβο}) \quad (3.9)$$

Όπου I_i είναι η «μη-καθαρότητα» (ανομοιογένεια) της ανεξάρτητης μεταβλητής I , t είναι ο κόμβος όπου η μεταβλητή i εξετάζεται, N είναι ο συνολικός αριθμός των κόμβων όπου η μεταβλητή i εξετάζεται, $R(t)$ είναι το ρίσκο του αρχικού κόμβου (parent node), $R(tL)$ είναι το ρίσκο του θυγατρικού κόμβου του αριστερού κλάδου, $R(tR)$ είναι το ρίσκο του θυγατρικού κόμβου του δεξιού κλάδου, $gdi(t)$ είναι ο δείκτης Gini στον κόμβο t που εκφράζει την «καθαρότητα» του κόμβου, $P(t)$ είναι η πιθανότητα του κόμβου ως προς τα δεδομένα τα οποία ανήκουν σε αυτόν, $n(t)$ το ποσοστό των παρατηρήσεων από τα αρχικά δεδομένα που ανήκουν στον κόμβο t και n_{total} είναι ο συνολικός αριθμός των παρατηρήσεων του αρχικού συνόλου δεδομένων.

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων στοχεύει στην εκτίμηση της συνεισφοράς των ανεξάρτητων μεταβλητών που συμμετέχουν στα παραγόμενα μοντέλα, στη σύγκριση της απόδοσης ταξινόμησης μεταξύ των διαφόρων μοντέλων και στην περαιτέρω ανάλυση εκείνων των μοντέλων με υψηλές ικανότητες πρόβλεψης.

3.7 Μοντέλα εκτίμησης δεικτών AKZ με χρήση νευρωνικών δικτύων

Η διαδικασία προτυποποίησης που περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια αποτελείται από τρία βήματα, που περιλαμβάνουν:

- Προετοιμασία των δεδομένων με κανονικοποίηση για εισαγωγή στο μοντέλο
- Αλγόριθμο ανάπτυξης μοντέλων νευρωνικών δικτύων
- Αξιολόγηση των μοντέλων ως προς την ικανότητα πρόβλεψης και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

3.7.1 Προετοιμασία δεδομένων

Για κάθε δείκτη αναπτύσσονται έξι διαφορετικά μοντέλα προερχόμενα από ισάριθμα σύνολα δεδομένων (3 σενάρια κατανομής επιπτώσεων x 2 σύνολα (συνοπτικό και πλήρες)).

Τα δεδομένα πριν εισαχθούν στον αλγόριθμο των νευρωνικών δικτύων μετασχηματίζονται με την τεχνική της κανονικοποίησης. Με τον τρόπο αυτό μετατρέπονται οι τιμές μιας μεταβλητής έτσι ώστε να εμπίπτουν σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η κανονικοποίηση έγινε μεταξύ του διαστήματος -1 και 1 .

Η κανονικοποίηση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για αλγορίθμους ταξινόμησης συμπεριλαμβανομένων των νευρωνικών δικτύων ή σε μεθόδους που βασίζονται σε μετρήσεις απόστασης, όπως η ταξινόμηση πλησιέστερης γειτνίασης και η συσταδοποίηση (clustering). Κατά τη χρήση του αλγορίθμου οπισθοδρομικής διάδοσης σφάλματος (backpropagation) για προβλήματα

ταξινόμησης, η κανονικοποίηση των τιμών κάθε ιδιότητας κατά το στάδιο της εκπαίδευσης του αλγορίθμου συμβάλει στην επιτάχυνση της εκπαίδευσης του μοντέλου. Σε μεθόδους που βασίζονται στην απόσταση, για παράδειγμα, αυτό εμποδίζει ιδιότητες με αρχικά μεγάλο εύρος τιμών να αντισταθμίζουν ιδιότητες με αρχικά μικρότερο εύρος τιμών (όπως δυαδικές μεταβλητές). Μεταξύ των μεθόδων κανονικοποίησης οι πιο γνωστές είναι: η κανονικοποίηση μέγιστης-ελάχιστης τιμής, η κανονικοποίηση z-score και η κανονικοποίηση δεκαδικής κλιμάκωσης.

Στο μεθοδολογικό πλαίσιο που αναπτύσσεται στην παρούσα περίπτωση εφαρμόζεται η πρώτη μέθοδος κανονικοποίησης η οποία πραγματοποιεί γραμμικό μετασχηματισμό των αρχικών δεδομένων εντός μιας προκαθορισμένης περιοχής τιμών. Έστω μια μεταβλητή X , όπου η μεγαλύτερη τιμή της είναι η X_{max} και η μικρότερη τιμή της είναι η X_{min} . Τότε όλες οι τιμές αντιστοιχίζονται με άλλες που κυμαίνονται εντός μιας περιοχής με κατώτερο όριο την X_{new_min} και ανώτερο όριο την X_{new_max} . Η κανονικοποίηση ελαχίστου-μεγίστου αντιστοιχίζει μια τιμή v , που ανήκει στο εύρος τιμών της μεταβλητής A , σε μια τιμή Xv' που ανήκει στο εύρος $[X_{new_min}; X_{new_max}]$ μέσω της σχέσης:

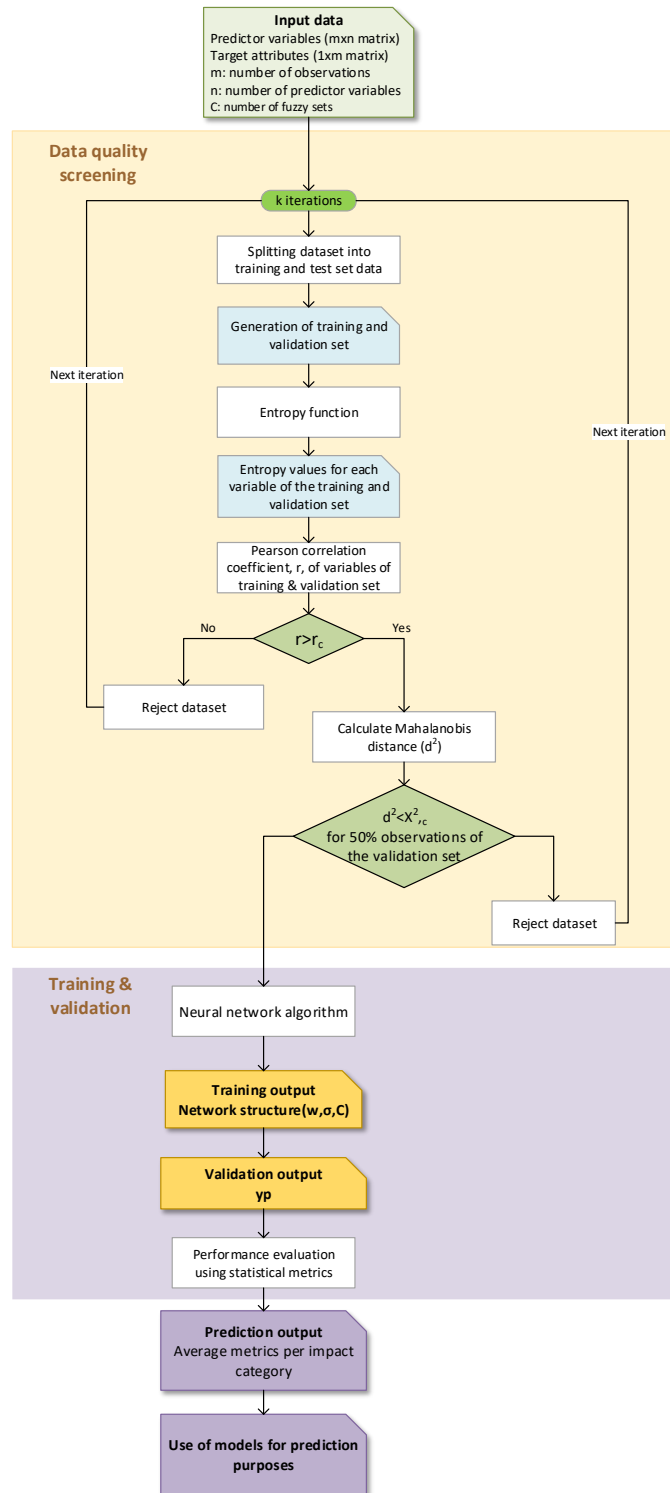
$$X_v = X_{new_min} + \frac{(X_v - X_{min})(X_{new_max} - X_{new_min})}{X_{max} - X_{min}} \quad (3.10)$$

3.7.2 Αλγόριθμος ανάπτυξης μοντέλων με χρήση νευρωνικών δικτύων

Ο αλγόριθμος ανάπτυξης των μοντέλων νευρωνικών δικτύων (Σχήμα 3. 5) αποτελείται από δύο μέρη:

α) τον έλεγχο της αλληλεξάρτησης, δηλαδή ομοιότητας μεταξύ των δεδομένων εκπαίδευσης και επαλήθευσης έτσι ώστε να αποφευχθούν τα εκτός ορίων σφάλματα των μοντέλων κατά την πρόβλεψη με δεδομένα που δεν ανήκουν στο σύνολο εκπαίδευσης και

β) την ανάπτυξη και αξιολόγηση των μοντέλων νευρωνικών δικτύων. Κατά το στάδιο της εκπαίδευσης κατασκευάζεται η δομή του νευρωνικού δικτύου και κατά την επαλήθευση εκτιμάται η ικανότητά να προβλέπει την τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής για δεδομένα που δεν ανήκουν στο σύνολο δεδομένων εκπαίδευσης. Ο αλγόριθμος λειτουργεί επαναληπτικά, (500 επαναλήψεις) επιτρέποντας την εκτίμηση μιας μέσης ικανότητας πρόβλεψης του μοντέλου της τιμής κάθε δείκτη AKZ. Το μοντέλο που προκύπτει αξιολογείται για την ικανότητα πρόβλεψης με χρήση στατιστικών δεικτών.



Σχήμα 3. 5 Αλγόριθμος ανάπτυξης μοντέλων με χρήση νευρωνικών δικτύων

Έλεγχος αλληλεξάρτησης δεδομένων εκπαίδευσης και επαλήθευσης

Το σύνολο δεδομένων διαιρείται σε δύο υποσύνολα, το υποσύνολο εκπαίδευσης και επαλήθευσης, με τυχαία υποδιαίρεση του δείγματος δεδομένων και αφαίρεση ενός ποσοστού παρατηρήσεων, ώστε να χρησιμοποιηθούν στο στάδιο της επαλήθευσης. Κατά τη διαίρεση το 80% των παρατηρήσεων χρησιμοποιείται για την εκπαίδευση και το υπόλοιπο 20% για την επαλήθευση.

Αφού το σύνολο δεδομένων χωριστεί σε δύο μέρη, στη συνέχεια ελέγχεται η ποιότητα της πληροφορίας που περιλαμβάνεται στα σύνολα δεδομένων εκπαίδευσης και επαλήθευσης, αντίστοιχα. Ο έλεγχος αυτός επιτρέπει τη χρήση των μοντέλων σε περιπτώσεις που δεν ανήκουν στο δείγμα εκπαίδευσης, εξετάζοντας τον βαθμό ομοιότητάς τους με το σύνολο δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε για την εκπαίδευση των νευρωνικών δικτύων αποφεύγοντας έτσι την εμφάνιση «εκτός ορίων σφαλμάτων». Οι δύο τεχνικές που υιοθετήθηκαν είναι η συσχέτιση της εντροπίας των υποσυνόλων εκπαίδευσης και επαλήθευσης και η απόσταση Mahalanobis κάθε παρατήρησης του δείγματος επαλήθευσης ως προς το σύνολο παρατηρήσεων του δείγματος εκπαίδευσης.

Αν ο έλεγχος του δείγματος εκπαίδευσης και επαλήθευσης πληροί τις προϋποθέσεις των κριτηρίων ελέγχου, δηλαδή αν η εντροπία και η ευκλείδεια απόσταση των παρατηρήσεων του δείγματος επαλήθευσης ως προς το δείγμα εκπαίδευσης ικανοποιούν τα όρια που έχουν τεθεί στον αλγόριθμο, τότε η υποδιαίρεση θεωρείται ικανοποιητική και η διαδικασία οδηγείται προς την ανάπτυξη του νευρωνικού δικτύου. Στην αντίθετη περίπτωση η διαδικασία σταματάει και ο αλγόριθμος επιστρέφει στο αρχικό βήμα μιας νέας διαίρεσης του συνόλου δεδομένων.

Έλεγχος με το κριτήριο της εντροπίας

Η θεωρία πληροφορίας του Shannon παρέχει ένα φορμαλισμό για την ποσοτικοποίηση του περιεχομένου της πληροφορίας ενός διάνυσματος x . Έστω ένα διάνυσμα x που μπορεί να λάβει M διακριτές τιμές $x_1, x_2 \dots x_M$. Έστω p_i η πιθανότητα τέτοια ώστε το x να πάρει την τιμή x_i .

$$p_i = p(x=x_i) \quad (3.11)$$

Η πιθανότητα p_i εκφράζεται ως η συχνότητα εμφάνισης του διανύσματος x_i , από τη σχέση

$$p_i = \frac{N_i}{N} \quad (3.12)$$

όπου N_i είναι ο αριθμός εμφάνισης της μεταβλητής στο i διάστημα στο σύνολο των δεδομένων και N είναι ο αριθμός παρατηρήσεων από τις οποίες αποτελείται το σύνολο δεδομένων. Η εντροπία της πληροφορίας της μεταβλητής x ορίζεται ως:

$$H(x) = - \sum_{j=1}^M p_j \ln(p_j) \quad (3.13)$$

Για κάθε μεταβλητή (ανεξάρτητη και εξαρτημένη) του δείγματος εκπαίδευσης, x_A , και του δείγματος δεδομένων, x_B , υπολογίζεται η εντροπία σύμφωνα με τη σχέση 3.13. Η σχέση 3.13 εφαρμόζεται σε διακριτές τιμές. Για το λόγο αυτό κάθε συνεχής μεταβλητή του συνόλου δεδομένων είναι απαραίτητο να διακριτοποιηθεί πριν τον έλεγχο. Η διαδικασία αυτή γίνεται ως εξής:

1. Για κάθε μεταβλητή ο ακέραιος αριθμός (interv), M , διαιρεί το διάστημα των τιμών που αυτή λαμβάνει σε διαστήματα. Κατά συνέπεια προκύπτει η ευκρίνεια (resolution) των τιμών της μεταβλητής:

$$\text{Resolution}=(X_{\max}-X_{\min})/\text{interv} \quad (3.14)$$

2. Στη συνέχεια η διακριτή τιμή X_{Discr} που παίρνει κάθε μεταβλητή είναι:

$$X_{\text{Discr}}=((X-X_{\min})/\text{Resolution})+1 \quad (3.15)$$

Στη σχέση 3.15 το πρώτο σκέλος στρογγυλοποιείται στον κοντινότερο μικρότερο ακέραιο ενώ το δεύτερο κανονικοποιεί τις διακριτές τιμές έτσι ώστε να παίρνουν τιμές μεγαλύτερες της μονάδας.

3. Στη συνέχεια υπολογίζεται ο συντελεστής συσχέτισης Pearson, των δύο διανυσμάτων που αποτελούνται από τις τιμές εντροπίας, H_i , της κάθε μεταβλητής.

Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson r , (Σχέση 3.16) που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της αλληλεξάρτησης, αποτελεί έκφραση της γραμμικής συσχέτισης της εντροπίας, H_i , κάθε μεταβλητής για το υποσύνολο εκπαίδευσης, A , και επαλήθευσης, B .

$$r(H_A, H_B) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{H_{Ai} - \mu_A}{\sigma_A} \frac{H_{Bi} - \mu_B}{\sigma_B} \quad (3.16)$$

Όπου μ_A και σ_A είναι η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των τιμών εντροπίας των μεταβλητών εισόδου και εξόδου του x_A και μ_B και σ_B οι αντίστοιχες τιμές των τιμών εντροπίας των μεταβλητών εισόδου και εξόδου του x_B , και N ο αριθμός των παρατηρήσεων των δύο διανυσμάτων για τα οποία εξετάζεται η αλληλεξάρτηση και ισούται με τον αριθμό των μεταβλητών που συμμετέχουν στην ανάπτυξη των νευρωνικών δικτύων (ανεξάρτητων μεταβλητών και εξαρτημένης μεταβλητής).

Στη συνέχεια ακολουθεί έλεγχος της συσχέτισης των τιμών εντροπίας των μεταβλητών του συνόλου εκπαίδευσης και του συνόλου επαλήθευσης. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης που προκύπτει από τη συσχέτιση των διανυσμάτων των δύο συνόλων συγκρίνεται με την κρίσιμη τιμή της κατανομής Pearson για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.01$ και για αμφίπλευρο έλεγχο. Για μεγαλύτερες τιμές από την κρίσιμη, ο έλεγχος συσχέτισης είναι αποδεκτός και το σύνολο

δεδομένων επαλήθευσης θεωρείται ότι συσχετίζεται ως προς την πληροφορία που περιέχει με εκείνη που περιέχεται στα δεδομένα εκπαίδευσης.

Έλεγχος με το κριτήριο απόστασης Mahalanobis

Η απόσταση Mahalanobis είναι μια στατιστική μέθοδος ανίχνευσης ακραίων τιμών (outliers). Οι στατιστικές μέθοδοι για την πολυμεταβλητή ανίχνευση ακραίων εντοπίζουν τις παρατηρήσεις που βρίσκονται σχετικά μακριά από το κέντρο της κατανομής των δεδομένων. Για τέτοιες εκτιμήσεις μπορούν να εφαρμοστούν διάφορα κριτήρια απόστασης. Η απόσταση Mahalanobis είναι ένα πολύ γνωστό κριτήριο, το οποίο εξαρτάται από την εκτίμηση διαφόρων παραμέτρων μιας πολυμεταβλητής κατανομής (Leys et al., 2018).

Για n παρατηρήσεις από ένα σύνολο δεδομένων k -διάστασεων (η διάσταση k είναι ίση με τον αριθμό των ανεξάρτητων μεταβλητών), μια μέση τιμή που χαρακτηρίζει το δείγμα εκπαίδευσης είναι \bar{x}_{An} και ο πίνακας συνδιακύμανσης του δείγματος V_n , όπου

$$V_{An} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{Ai} - \bar{x}_{An})(x_{Ai} - \bar{x}_{An})^T \quad (3.17)$$

Η απόσταση Mahalanobis κάθε σημείου της μεταβλητής x_{Bi} , $i = 1, \dots, n$, υπολογίζεται από τη σχέση

$$d_i = \sum_{i=1}^n (x_{Bi} - \bar{x}_{An})^T V_{An}^{-1} (x_{Bi} - \bar{x}_{An}) \quad (\text{σε τετραγωνικές μονάδες μέτρησης}) \quad (3.18)$$

Ως ένας περαιτέρω έλεγχος συσχέτισης θα μπορούσε να αφορά στις τιμές εντροπίας των μεταβλητών του συνόλου εκπαίδευσης και του συνόλου επαλήθευσης. Για κάθε παρατήρηση του συνόλου επαλήθευσης υπολογίζεται η απόσταση Mahalanobis σε σχέση με το σύνολο εκπαίδευσης. Η τιμή της απόστασης Mahalanobis που προκύπτει συγκρίνεται με την κρίσιμη τιμή, c_k , της κατανομής χ^2 για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.01$.

Κατόπιν, ελέγχεται αν η τιμή της απόστασης Mahalanobis για μια παρατήρηση i που ανήκει στο υποσύνολο x_B είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή, c_k

$$d_i^2 = \sum_{i=1}^n (x_{Bi} - \bar{x}_{An})^T V_{An}^{-1} (x_{Bi} - \bar{x}_{An}) > c_k \quad (3.19)$$

όπου k , εδώ, είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών και η εξαρτημένη μεταβλητή. Αν για το 50% των παρατηρήσεων που ανήκουν στο σύνολο επαλήθευσης η τιμή της απόστασης Mahalanobis είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή τότε τα υποσύνολα επαλήθευσης-

εκπαίδευσης δεν εμφανίζουν κάποια συσχέτιση και τότε αυτή η υποδιαίρεση του δείγματος δεδομένων απορρίπτεται από τον αλγόριθμο και η διαδικασία ξεκινάει με νέα υποδιαίρεση.

Εκπαίδευση και επαλήθευση RBF νευρωνικών δικτύων

Η διαδικασία εκπαίδευσης του νευρωνικού δικτύου RBF στοχεύει στον προσδιορισμό του αριθμού των κόμβων της εσωτερικής στοιβάδας, των κέντρων των κρυφών κόμβων και των βαρών των συνδέσμων εξόδου, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η απόκλιση μεταξύ των πραγματικών και των προβλεπόμενων τιμών των μεταβλητών εξόδου του συνόλου δεδομένων.

Στόχος της μεθόδου είναι η ανάπτυξη ενός νευρωνικού δικτύου το οποίο κατασκευάζεται έτσι ώστε να εκτιμά την τιμή ενός δείκτη AKZ, θεωρώντας τον ως εξαρτημένη μεταβλητή Y χρησιμοποιώντας είτε το συνοπτικό είτε το πλήρες σύνολο των ανεξάρτητων μεταβλητών. (Πίνακας 3. 2, Πίνακας 3. 3, Πίνακας 3. 4)

Στη διαδικασία εκπαίδευσης χρησιμοποιείται μια αρχική τιμή για τον ασαφή διαχωρισμό του χώρου εισόδου (αριθμός ασαφών συνόλων που ορίζονται σε κάθε διάσταση εισόδου), η οποία είναι στην πραγματικότητα η μοναδική παράμετρος που πρέπει να οριστεί από τον χρήστη όταν χρησιμοποιεί αλγορίθμους ασαφών μέσων.

Επιλέγεται εκείνη η τιμή η οποία διακριτοποιεί τη μεταβλητή και επιτυγχάνει τη μέγιστη εντροπία. Επιλέγονται δύο αρχικές τιμές μέγιστης και ελάχιστης δυνατής ευκρίνειας (resolution) οι οποίες χωρίζουν την κάθε μεταβλητή σε διαστήματα. Η συνάρτηση της εντροπίας εξαρτάται από την τιμή της ευκρίνειας και η μεγιστοποίηση της συνάρτησης εντροπίας επιτυγχάνεται στη βέλτιστη τιμή ευκρίνειας της μεταβλητής. Η τιμή της ευκρίνειας εκφράζεται ισοδύναμα σε τιμή διαστημάτων στα οποία πρέπει να διαιρεθεί το εύρος τιμών της μεταβλητής ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη εντροπία.

Αφού διακριτοποιηθεί η μεταβλητή, η διαδικασία εκπαίδευσης ολοκληρώνεται με τα ακόλουθα βήματα, όπως περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2:

Βήμα 1: Επιλέγονται τα κέντρα των κόμβων χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο επιλογής κέντρων ασαφούς διαχωρισμού του χώρου.

Βήμα 2: Στη συνέχεια υπολογίζεται το πλάτος σ_i κάθε κρυμμένου κόμβου χρησιμοποιώντας την ευρεστική μέθοδο του πλησιέστερου γείτονα

Βήμα 3: Υπολογίζονται οι τιμές ενεργοποίησης από την $f(v)$ (Σχέση 2.11)

Βήμα 4: Τέλος, τα βάρη εξόδου από τους κρυφούς κόμβους υπολογίζονται με γραμμική παλινδρόμηση.

3.7.3 Αξιολόγηση μοντέλων

Η αξιολόγηση της ικανότητας των μοντέλων έγινε με χρήση τριών στατιστικών δεικτών. Οι δείκτες αυτοί υπολογίζονται χρησιμοποιώντας το υποσύνολο επαλήθευσης. Θεωρούνται επαρκείς για την αξιολόγηση των μοντέλων ως προς την ικανότητα πρόβλεψης. Αυτοί παρουσιάζονται στη συνέχεια:

Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2_{cv} (Coefficient of determination)

$$R^2_{cv} = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (3.20)$$

όπου y_i είναι οι πραγματικές τιμές προερχόμενες από το υποσύνολο επαλήθευσης για την εξαρτημένη μεταβλητή, \hat{y}_i είναι οι προβλεφθείσες τιμές από το νευρωνικό δίκτυο, και \bar{y} είναι η μέση τιμή του υποσυνόλου δεδομένων επαλήθευσης.

Ρίζα του Μέσου Τετραγώνου του Σφάλματος (Root Mean Squared Error – RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 / n} \quad (3.21)$$

Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson

Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson υπολογίζεται διαιρώντας τη συνδιακύμανση των αποτελεσμάτων του μοντέλου \hat{y}_i και των πραγματικών τιμών y_i , με το γινόμενο των τυπικών τους αποκλίσεων

$$R_{Pearson} = \frac{Cov(\hat{y}_i, y_i)}{\sigma_{\hat{y}_i} \cdot \sigma_{y_i}} \quad (3.22)$$

Αφού υπολογιστούν οι στατιστικοί δείκτες, τα μοντέλα κατατάσσονται ως προς την ικανότητα εκτίμησης των δεικτών και γίνεται περαιτέρω ανάλυση των μοντέλων για επιλεγμένα μοντέλα τα οποία αντιστοιχούν σε κατηγορίες επίπτωσης ευρέως χρησιμοποιούμενες, όπως η κλιματική αλλαγή (CC) και η χρήση ενέργειας από ορυκτά καύσιμα (CED).

Τα τελικά προτεινόμενα μοντέλα βασίζονται σε εκπαίδευση με όλο το σύνολο δεδομένων και στη συνέχεια υπολογίζεται η ομοιότητα ορισμένων παραμέτρων τους, όπως ο αριθμός των κέντρων και τα βάρη με τα μοντέλα που προκύπτουν από την επαναληπτική διαδικασία του αλγορίθμου. Όσο πιο κοντά είναι οι ιδιότητες του τελικού μοντέλου σε εκείνες που προκύπτουν από τη μέση τιμή τόσο πιο αξιόπιστο είναι στη χρήση του.

Τέλος, για την διερεύνηση εκείνων των ανεξάρτητων μεταβλητών με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην ικανότητα πρόβλεψης γίνεται μελέτη της επιρροής κάθε μεταβλητής με ανάλυση ευαισθησίας αφαιρώντας κάθε φορά μια μεταβλητή και εκτιμώντας την τιμή του R^2_{cv} .

Κεφάλαιο 4

Συλλογή δεδομένων βιοδιυλιστηρίων και υπολογισμός δεικτών AKZ

4.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται τα προϊόντα και οι διεργασίες που συνθέτουν το σύνολο των δεδομένων το οποίο χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των μοντέλων. Τα πρωτογενή δεδομένα μετά από επεξεργασία, οργανώνονται σε δομές που είναι τα μονοπάτια σύνθεσης επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο τη διακριτή περιγραφή κάθε βήματος παραγωγής ενός προϊόντος. Κάθε προϊόν περιγράφεται από ένα μονοπάτι σύνθεσης με συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες (όπως ο τύπος βιομάζας, ο βαθμός μετατροπής της βιομάζας σε προϊόντα, η ποσότητα αντιδρώντων και διαλυτών σε κάθε στάδιο παραγωγής κτλ.) και συνοδεύεται από τις τιμές ενός εύρους δεικτών AKZ, οι οποίοι ενσωματώνουν τις επιπτώσεις όλων των σταδίων του κύκλου ζωής του από την εξόρυξη πρώτων υλών μέχρι και την έξοδό του από την εργοστασιακή πύλη, (ανάλυση «cradle to gate»).

Η προσέγγιση του μονοπατιού σύνθεσης αλλά και της διάκρισης κάθε βήματος παραγωγής ενός προϊόντος, διευκολύνει την αρθρωτή (modular) παρουσίαση των αποτελεσμάτων καθιστώντας έτσι όχι μόνο το τελικό αλλά και όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα της αλυσίδας εύκολα συγκρίσιμα με άλλα ισοδύναμα παραγόμενα με διαφορετικούς τρόπους. Μια παρόμοια ιδέα έχει παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία για την περίπτωση πετροχημικών διαλυτών (Capello et al., 2009) και για φαρμακευτικά προϊόντα (Wernet et al., 2010). Στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης εκτιμώνται οι αθροιστικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε κάθε στάδιο της παραγωγής του τελικού προϊόντος, επιτυγχάνοντας έτσι έναν συστηματικό τρόπο αξιολόγησης της περιβαλλοντικής ταυτότητας που βρίσκει εφαρμογή σε ένα εύρος μονοπατιών σύνθεσης. Σε άλλες σχετικές εργασίες, η ανάλυση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ξεκινά από το μικρότερο δομικό στοιχείο (διεργασία) και φθάνει σε μεγαλύτερη κλίμακα ανάλυσης (όπως ένα ολόκληρο σύστημα). Παράλληλα, σε κάθε επίπεδο ανάλυσης ενσωματώνεται και η οικονομική διάσταση, επιτυγχάνοντας έτσι τη σύνδεση παραμέτρων που αφορούν τη μικρότερη μονάδα ανάλυσης με το μέγιστο επίπεδο ανάλυσης συμπεριλαμβανοντάς τες στους στόχους του σχεδιασμού (Martinez-Hernandez et al., 2013).

Επιπλέον, τα περιβαλλοντικά προφίλ των προϊόντων που προκύπτουν από τέτοιες προσεγγίσεις, μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν για την υποστήριξη των πολιτικών που σχετίζονται με τη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου μέσω της παραγωγής βιοκαυσίμων και προϊόντων βιοδωλιστηρίων (Martinez-Hernandez et al., 2014).

Τα δεδομένα προέρχονται από διαγράμματα ροής διεργασιών πιλοτικών μονάδων (BIOCORE, Final Report, 2014; Benjelloun, 2014; Mountraki et al., 2010-2014), προσομοιώσεις διεργασιών (Kokossis et al., 2015; Tsakalova et al., 2015) και από τη βιβλιογραφία (Zhang et al., 2003).

Η διαδικασία αξιολόγησης υιοθετεί επίσης την έννοια του συστήματος πολλαπλών λειτουργιών το οποίο διερευνάται με την εφαρμογή τριών μεθόδων κατανομής επιπτώσεων (φυσική κατανομή βασιμένη στο λόγο μαζών/θερμικού περιεχομένου (mass/thermal allocation), οικονομική κατανομή (economic allocation) και την επέκταση του συστήματος με υποκατάσταση (substitution with system expansion)). Η σύνθεση των απογραφικών πινάκων (Life Cycle Inventories) πραγματοποιήθηκε σε συμφωνία με τη δομή που ακολουθούν λογισμικά και βάσεις δεδομένων AKZ όπως το λογισμικό SimaPro (<http://www.pre.nl/simapro/default.htm>) και η βάση δεδομένων Ecoinvent database (Ecoinvent Centre, 2014). Η διαδικασία προτυποποίησης συμπληρώθηκε με τη χρήση προεπιλεγμένων μοντέλων διεργασιών προερχόμενων από τη βάση δεδομένων Ecoinvent για τις διεργασίες του δευτερεύοντος συστήματος όπως οι πηγές βιομάζας, οι ενεργειακές βοηθητικές παροχές και οι χημικές πρώτες ύλες.

Τα αποτελέσματα από την αξιολόγηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής για τα προϊόντα, που προκύπτουν στην παρούσα διατριβή (Life Cycle Impact Assessment (LCIA)), είναι εύκολα συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα από τις υπάρχουσες βάσεις δεδομένων, όπως Ecoinvent, US LCI (National Renewable Energy Laboratory, 2015), ELCD (EPLCA-European reference Life-Cycle Database, 2015), plastics Europe's Ecoprofiles (Association of Plastics Manufacturers, 2015). Αυτή η λειτουργία εξυπηρετεί το σκοπό ότι τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συμπληρωματικές πληροφορίες οι οποίες μπορούν να στηρίξουν εκτιμήσεις που σχετίζονται με τη βιωσιμότητα των διεργασιών βιομάζας.

4.2 Διεργασίες και προϊόντα

Το σύνολο των δεδομένων περιλαμβάνει τριάντα τρία προϊόντα (κύρια και δευτερεύοντα) καθένα από τα οποία συνοδεύεται από τον αριθμό των συστημάτων μελέτης από τα οποία παράγεται. (Πίνακας 4. 1). Ένα προϊόν μπορεί να προέρχεται από περισσότερα του ενός συστήματα μελέτης που διαφοροποιούνται ως προς διάφορες ιδιότητες, όπως ο τύπος της βιομάζας, η σύνθεση του μονοπατιού, η διαδοχή δηλαδή των διεργασιών από τις οποίες παράγεται, και τα προϊόντα που

παράγονται ταυτόχρονα με το επιθυμητό προϊόν. Επίσης, για κάθε προϊόν καταγράφεται η λειτουργικότητά του (functionality), αν παράγεται δηλαδή ως κύριο ή δευτερεύον, και μια περιγραφή για τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά των διεργασιών παραγωγής του.

Το σύνολο δεδομένων περιλαμβάνει 52 διεργασίες οι οποίες διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες (Cherubini, 2010): θερμοχημικές, βιοχημικές και χημικές. Η κύρια θερμοχημική διεργασία που περιλαμβάνεται στο δείγμα είναι η αεριοποίηση (άμεση και έμμεση). Για παράδειγμα, το αέριο σύνθεσης μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τελικό προϊόν το οποίο χρησιμοποιείται απευθείας ως καύσιμο τελικής χρήσης (π.χ. ενέργεια που χρησιμοποιείται για θέρμανση αστικών συγκροτημάτων) ή ως ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή καυσίμων (αιθανόλη, μεθανόλη), ή άλλων προϊόντων χημικής βιομηχανίας (αλκοόλες, οργανικά οξέα, αμμωνία, κλπ.). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4. 1, το αέριο σύνθεσης μπορεί να παραχθεί από 14 διαφορετικά συστήματα μελέτης είτε ως κύριο προϊόν (σε εννέα από αυτά μέσω άμεσης και έμμεσης αεριοποίησης υπολειμμάτων ξυλείας και αναερόβιας χώνευσης στερεών αστικών απορριμμάτων) ή ως δευτερεύον προϊόν μέσω της μετατροπής γλυκερίνης (ή γλυκερόλης), η οποία παράγεται από βιοδιυλιστήρια παραγωγής βιοντίζελ και μπορεί να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης (οι περιπτώσεις αυτές αφορούν πέντε συστήματα μελέτης που διαφοροποιούνται ως προς τον τύπο της βιομάζας και τη διεργασία μετεστεροποίησης). Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τα προϊόντα και τα συστήματα μελέτης από τα οποία αυτά προέρχονται και τα οποία συμπεριλαμβάνονται στη βάση δεδομένων είναι διαθέσιμα στο Παράρτημα, (Πίνακες II 2, II 8).

Οι πιο κοινοί τύποι βιοχημικών διεργασιών είναι η ζύμωση και η αναερόβια χώνευση. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα χημικών διεργασιών είναι η υδρόλυση, η υδρογόνωση, η υδροφορμυλίωση, η μετεστεροποίηση, η μεθανοποίηση και η αναμόρφωση με ατμό, η αφυδάτωση κτλ.

Κατά τη συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων, οι φυσικές και μηχανικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται κατά την προ-επεξεργασία της βιομάζας (π.χ. καθαρισμός της πρώτης ύλης με φιλτράρισμα, άλεση, εξάτμιση κλπ.) ή κατά τα στάδια καθαρισμού για την παραγωγή του τελικού προϊόντος με σκοπό την επίτευξη τέτοιου βαθμού καθαρότητας ώστε να αξιοποιηθούν σε κατόντη διεργασίες (όπως η λιγνίνη, η αιθανόλη, ή η γλυκερίνη) δεν περιγράφονται ως μεμονωμένες διεργασίες. Είτε έχουν ήδη ληφθεί υπόψη ως τμήματα των υφιστάμενων διεργασιών ή εξαιρούνται της ανάλυσης λόγω έλλειψης λεπτομερών πληροφοριών.

Πίνακας 4. 1 Προϊόντα και διεργασίες που ανήκουν στο σύνολο δεδομένων

Προϊόν	Συστήματα μελέτης	Τύπος ³	Διεργασία ⁴	Περιγραφή	Πηγή
Αέριο σύνθεσης	14	Κ, Δ	Άμεση αεριοποίηση*	Αεριοποιητής εμφύσησης (καθαρού) οξυγόνου υψηλής πίεσης και χρήση ατμού ως μέσου ρευστοποίησης	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013), balances and technologies in accordance to the PNNL (Dutta & Phillips, 2009 ; Jones & Zhu , 2009) (Zhu et al., 2011) (Jones et al., 2009) (Zhu & Jones, 2009)
			Έμμεση αεριοποίηση*	Αεριοποιητής ατμού σε ατμοσφαιρική πίεση	
Αιθανόλη	12	Κ, Δ	Αναμόρφωση βιοαερίου*	Συμβατική αναμόρφωση με ατμό	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013)
			Ζύμωση αερίου σύνθεσης	Αναερόβιες συνθήκες, βακτηριακή ζύμωση	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013), balance based on the INEOS technology, (INEOS bio, 2015)
			Σύνθεση μίγματος αλκοολών*	Διάγραμμα ροής βασισμένο σε τροφοδοσία προερχόμενη από έμμεση αεριοποίηση. Συμπεριλαμβάνονται αναμόρφωση με ατμό και καθαρισμός του αερίου.	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013), balances and technologies in accordance to the PNNL (Jones & Zhu, 2009; Phillips et al., 2007; Jones et al., 2009)
			Παραγωγή λιγνοκυτταρινούχου αιθανόλης	Ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση	(Mountraki et al., 2010-2014)
			Παραγωγή αιθανόλης από ημικυτταρίνη	Ζύμωση ξυλόζης (δλδ. ημικυτταρίνης μετά από καθαρισμό και υδρόλυση	(Mountraki et al., 2010-2014)
Διακριτή υδρόλυση και ζύμωση (Separate Hydrolysis and Fermentation-SHF)	Καθαρισμένη και υδρολυμένη ημικυτταρίνη (δηλ. ξυλόζη) και γλυκόζη από στάδιο ενζυμικής υδρόλυσης υφίστανται ζύμωση προς παραγωγή αιθανόλης	(Mountraki et al., 2010-2014)			
Ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (Simultaneous Saccharification and Fermentation -SSF)	Ενζυμική υδρόλυση ξυλόζης και κυτταρίνης και ζύμωση	(Mountraki et al., 2010-2014)			
Αιθανόλη από οξικό οξύ	Υδρογόνωση οξικού οξέος υπό υψηλή πίεση	(Zhu & Jones, 2009)			
Βιοαέριο	6	Κ, Δ	Αναερόβια χώνευση	Υγρή μέθοδος αναερόβιας χώνευσης	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013)
Βιοντίζελ	20	Κ	Μετεστεροποίηση*	Αλκαλική μετεστεροποίηση παρθένων φυτικών ελαίων/χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013; Zhang et al., 2003)
			Μετεστεροποίηση *	Αλκαλική μετεστεροποίηση χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων με/χωρίς εξάνιο	
Μεθανόλη	5	Κ	Σύνθεση μεθανόλης*	Συμπεριλαμβάνονται οι λειτουργίες αναμόρφωσης με ατμό και καθαρισμού του τροφοδοτούμενου αερίου.	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013; Zhu et al., 2011; Zhu & Jones, 2009)
Αιθυλένιο	9	Κ, Δ	Αφυδάτωση αιθανόλης*	Καταλυτική αφυδάτωση αιθανόλης με ατμό	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013; Mountraki et al., 2010-2014), based on the process technology offered by (Chematur Engineering, 2016)
			Διεργασία μετατροπής μεθανόλης προς ολεφίνες		(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013), based on UOP/Hydro MTO process (Chen et al., 2005)
Προπυλένιο	2	Κ, Δ	Διεργασία μετατροπής μεθανόλης προς ολεφίνες		

³ Κ: Κύριο προϊόν, Δ: Δευτερεύον προϊόν.

⁴ (*) διεργασία η οποία έχει σχεδιαστεί με εφαρμογή ενεργειακής ολοκλήρωσης και ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας για παραγωγή ενέργειας όπου είναι εφικτό.

Προϊόν	Συστήματα μελέτης	Τύπος ³	Διεργασία ⁴	Περιγραφή	Πηγή
Αμμωνία	1	Κ	Σύνθεση αμμωνίας*	Συμπεριλαμβάνονται τα βήματα αναμόρφωσης με ατμό και καθαρισμού του αερίου	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013) based on technology of (The Linde Group, 2016)
Προπυλενογλυκόλη	7	Κ, Δ	Παραγωγή από γλυκερίνη* Υδρόλυση προπυλενοξειδίου	Αφυδάτωση προς ακεταλδεΐδη και υδρογόνωση προς προπυλενογλυκόλη	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013), flowsheet developed based on patents information (Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013), based on patents' information and industrial data for product and process specifications
Προπυλενοξείδιο	2	Κ, Δ	Παραγωγή προπυλενοξειδίου από προπυλένιο	Chlorohydrin process, with chlorine as the oxidant	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013), based on patents information and industrial data for product and process specifications, e.g. (CONSER, 2016)
Ακετόνη	2	Κ, Δ	Οξειδωση προπυλενίου	Καταλυτική οξείδωση προπυλενίου	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013) balances based on description provided by (Chauvel & Lefebvre, 1989)
N-βουτανόλη	2	Κ, Δ	Παραγωγή από προπυλένιο	Υδροφορμυλίωση προπυλενίου σε βουτανάλη (oxo synthesis) και υδρογόνωση βουτανάλης σε βουτανόλη	(Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013) balances based on description provided by (Chauvel & Lefebvre, 1989) and patents
Ισο-βουτανόλη	3	Δ	Παραγωγή από προπυλένιο		
Γλυκερίνη	5	Δ	Μετεστεροποίηση *		
Πολτός κυτταρίνης	4	Κ	Κλασμάτωση βιομάζας με ασθενή οξέα (organosolv)*	Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα επεξεργάζεται με μείγμα οργανικού διαλύτη (οξικό οξύ, μεθανοϊκό οξύ) και νερό. Η κυτταρίνη διαχωρίζεται με απολιγνινοποίηση και το υπόλοιπο ρεύμα διαχωρίζεται σε ημικυτταρίνη και λιγνίνη με καθίζηση	(Mountraki et al., 2010-2014; Snelders et al., 2014)
Λιγνίνη	1	Δ	Κλασμάτωση βιομάζας με ασθενή οξέα (organosolv)*		
Ξυλόζη	1	Δ	Κλασμάτωση βιομάζας με ασθενή οξέα (organosolv)*		
Ιτακονικό οξύ	6	Κ	Ζύμωση γλυκόζης	Αερόβια ζύμωση υδατανθράκων με μύκητες <i>Aspergillus terreus</i>	(Mountraki et al., 2010-2014)
Ζυλιτόλη	2	Δ	Βιοτεχνολογική παραγωγή	Μετατροπή ξυλόζης με μύκητες του γένους <i>Candida</i>	(Mountraki et al., 2010-2014; Mountraki et al., 2015; Parajo et al., 1998)
Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης (PF resins)	1	Δ	Καταλυτική παραγωγή Πολυμερισμός λιγνίνης	Καταλυτική υδρογόνωση ξυλόζης	(Mountraki et al., 2010-2014)
Ελαστομερές πολουρεθάνη (PU elastomers)	1	Δ	Σύνθεση ελαστομερών πολουρεθάνης από πολυόλες λιγνίνης	Σύνθεση βασισμένη στην αντίδραση λιγνίνης, διισοκυανικό μεθυλενοδιφαινόλιο (MDI) και πολυόλης (castor oil)	(Mountraki et al., 2010-2014)
Γλυκόζη	3	Κ	Παραγωγή γλυκόζης	Ενζυμική υδρόλυση κυτταρίνης	(Mountraki et al., 2010-2014)
Σορβιτόλη	1	Κ	Σορβιτόλη από γλυκόζη	Υδρογόνωση γλυκόζης	(Kusserow et al., 2003)
Αιθυλενογλυκόλη	1	Κ	Αιθυλενογλυκόλη από γλυκόζη	Υδρογόνωση γλυκόζης	(Zhao et al., 2016)
Μονομερές βινυλοχλωρίδιο (VCM) (PVC)	3	Κ	VCM από αιθυλένιο	Άμεση και οξυ-χλωρίωση αιθυλενίου	(Mountraki et al., 2010-2014)
	3	Κ	Πολυμερισμός VCM	Πολυμερισμός με απιονισμένο νερό και μικρές ποσότητες αλκοόλης πολυβινυλίου (παράγοντας εναιώρησης) και υπεροξειδίου (καταλύτης).	(Mountraki et al., 2010-2014)

Προϊόν	Συστήματα μελέτης	Τύπος ³	Διεργασία ⁴	Περιγραφή	Πηγή
Διμεθυλαιθέρας (DME)	2	Κ	DME από μεθανόλη	Αφυδάτωση μεθανόλης	(Zhu et al., 2011)
Ντίζελ	2	Κ	Ντίζελ από αέριο σύνθεσης	Fischer Tropsch, υδρογονοκατεργασία, υδρογονοπυρόλυση	(Zhu, et al., 2011)
Νάφθα	2	Δ	Συμπαράγόμενη με ντίζελ		
Ισοσορβίδιο	1	Κ	Ισοσορβίδιο από μετατροπή σορβιτόλης	Ετερογενής καταλυτική αφυδάτωση της σορβιτόλης	(Morales et al., 2017)
Γλυκονικό οξύ	1	Κ	Γλυκονικό οξύ από γλυκόζη	Αερόβια οξειδωση γλυκόζης προς γλυκονικό οξύ	(Lee et al., 2016)
Αδιπικό οξύ	1	Κ	Καταλυτική μετατροπή D-γλυκόζης σε Αδιπικό οξύ μέσω σύνθεσης οξικού οξέος	Υδροαποξυγόνωση (Hydrodeoxygenation) παρουσία HBr και οξικού οξέος, μετατροπή γλυκονικού οξέος σε Αδιπικό οξύ	(Van de Vyver & Román-Leshkov, 2013)
Οξικό οξύ	2	Κ	Σύνθεση οξικού οξέος	Μετατροπή μεθανόλης προς οξικό οξύ με αντίδραση καρβονυλίωσης	(Zhu & Jones, 2009)
Ηλεκτρική ενέργεια	20	Δ	Ηλεκτρική ενέργεια από αμιοστρόβιλο ή αεριοστρόβιλο	Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται είτε από την ανάκτηση θερμότητας και την εκμετάλλευση ατμού υψηλής πίεσης σε αμιοστρόβιλους είτε από αναλωμένο καύσιμο (fuel-spent gas) σε αεριοστρόβιλους. Το fuel-spent gas τυπικά παράγεται από χημικές αντιδράσεις και στάδια διαχωρισμού (πχ μείγμα H ₂ και CH ₄ προερχόμενα από τη διεργασία μεθανόλης προς ολεφίνες)	

4.3 Τύποι βιομάζας

Ένας σημαντικός παράγοντας για τη σύνθεση ενός προϊόντος είναι ο βαθμός διαθεσιμότητας της τροφοδοσίας και η συστηματική προμήθειά της. Πιθανές πηγές βιομάζας είναι συνήθως οι αγροτικές δραστηριότητες (καλλιέργειες και υπολείμματα), η δασοκομία, οι βιομηχανικές δραστηριότητες που σχετίζονται με τη βιομάζα (υπολείμματα βιομηχανιών χαρτοπολτού, χαρτιού, τροφίμων κλπ.) ο οικιακός τομέας (αστικά στερεά απορρίμματα και υγρά απόβλητα) και υδατοκαλλιέργειες (οι άλγες και διάφοροι τύποι φυκών) (Cherubini et al., 2009).

Οι πηγές βιομάζας, διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες α) στις ενεργειακές καλλιέργειες και β) στα απόβλητα και υπολείμματα διαφόρων δραστηριοτήτων (Cherubini 2010). Η χρήση κάθε τύπου βιομάζας προσδίδει διαφορετική βαρύτητα σε μια μελέτη ανάλυσης κύκλου ζωής ως προς τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με τη χρήση πόρων για την παραγωγή της. Για παράδειγμα, τα στάδια προεπεξεργασίας κατά το στάδιο αγροτικής παραγωγής (πύκνωση με συμπίεση, παραγωγή πέλλετ και μπρικετοποίηση) είναι απαραίτητα για να αυξηθεί η ενεργειακή πυκνότητα της βιομάζας και να μειωθεί το κόστος μεταφοράς, διαχείρισης και αποθήκευσης συμβάλλοντας έτσι και στη βελτίωση της απόδοσης των κατόντη διεργασιών. Το μονοπάτι σύνθεσης αξιοποιούν πέντε τύπους βιομάζας ως πρώτη ύλη τα οποία είναι: υπολείμματα ξυλείας,

αστικά στερεά απόβλητα, κραμβέλαιο (στα διαγράμματα ροής χρησιμοποιείται λάδι canola), άχυρο σίτου (wheat straw) και μαγειρικά έλαια.

Σε κάθε τύπο βιομάζας αντιστοιχίζονται αντιπροσωπευτικές διεργασίες από βάσεις δεδομένων Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (Πίνακας 4. 2). Κάθε διεργασία περιγράφεται από έναν απογραφικό πίνακα με βάση τον οποίο εκτιμώνται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την παραγωγή της αξιοποιήσιμης βιομάζας. Οι διεργασίες που επιλέχθηκαν, αναφέρονται σε περιπτώσεις που αντιπροσωπεύουν τον ευρωπαϊκό μέσο όρο, ενώ στην περίπτωση έλλειψης δεδομένων επιλέχθηκαν περιπτώσεις που αντιστοιχούν σε ελβετικές γεωγραφικές περιοχές. Οι διεργασίες παραγωγής βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν για την προτυποποίηση του σταδίου της παραγόμενης τροφοδοσίας, μια σύντομη περιγραφή τους και οι πηγές δίνονται στον Πίνακα 4. 2. Οι τιμές δεικτών AKZ (τιμές για 23 κατηγορίες επιπτώσεων, των μοντέλων διεργασιών παραγωγής βιομάζας είναι διαθέσιμες στο Παράρτημα, (Πίνακες II 13).

Πίνακας 4. 2 Τύποι βιομάζας και διεργασίες που επιλέχθηκαν από βάσεις δεδομένων Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Όνομα βιομάζας	Τύπος	Μοντέλο διεργασίας	Πηγή	Περιγραφή
Άχυρο σίτου (Wheat straw)	Υπολείμματα	Wheat straw organic, at farm/CH	Ecoinvent Database V2.2	Τύπος λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας, γεωργικό υπόλειμμα περαιτέρω κλασματοποιημένο σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη
Υπολείμματα ξυλείας (Wood chips)	Υπολείμματα	Wood chips, mixed, from industry, u=40%, at plant/RER Wood chips, mixed, u=120%, at forest/RER S	Ecoinvent Database V2.2	Τύπος λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας, βιομηχανικά και δασικά υπολείμματα
Αστικά στερεά απόβλητα (Municipal solid waste)	Απόβλητα	Biowaste, at collection point/CH	Ecoinvent Database V2.2	Οργανικά κλάσματα, κοπριά, καλλιέργειες, υπολείμματα από νωπά φρούτα και λαχανικά. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους μπορεί να διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό, η περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να είναι άνω του 70% (Cherubini, 2010). Κατάλληλη τροφοδοσία για αναερόβια χώνευση
Κραμβέλαιο (Rapeseed oil)	Ενεργειακή καλλιέργεια	Rape oil, at oil mill/RER	Ecoinvent Database V2.2	Μη βρώσιμες καλλιέργειες
Χρησιμοποιημένα μαγειρικά	Απόβλητα	Modified version of vegetable oil, from waste cooking oil, at plant/CH ⁵	Ecoinvent Database V2.2	Τροποποιημένη διεργασία η οποία περιλαμβάνει τη συλλογή

⁵ Για την περίπτωση των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων, δημιουργήθηκε μια τροποποιημένη έκδοση της διεργασίας " vegetable oil, from waste cooking oil, at plant/CH " από τη βάση δεδομένων Ecoinvent. Αυτή η διεργασία περιλαμβάνει το στάδιο συλλογής, μεταφοράς και εσωτερικής προ-επεξεργασίας για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων από το μαγειρικό λάδι προτού εισέλθουν στις μονάδες

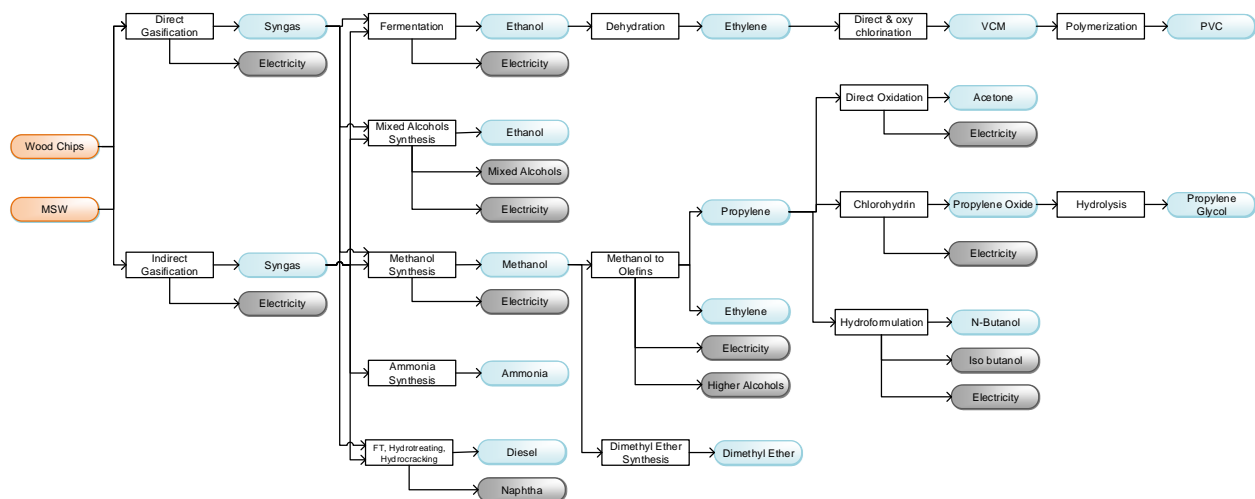
Όνομα βιομάζας	Τύπος	Μοντέλο διεργασίας	Πηγή	Περιγραφή
έλαια (Waste cooking oil)				και τη μεταφορά των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων στη μονάδα επεξεργασίας. Περιλαμβάνεται επίσης η αποθήκευση.

4.4 Μονοπάτια σύνθεσης και πλατφόρμες χημικών προϊόντων

Οι διεργασίες που συλλέχθηκαν οργανώνονται σε μονοπάτια σύνθεσης. Αυτά προκύπτουν από το συνδυασμό διαφόρων τύπων βιομάζας και διεργασιών και καταλήγουν σε ένα εύρος προϊόντων. Τα παραγόμενα μονοπάτια οργανώνονται σε πλατφόρμες ενδιάμεσων χημικών προϊόντων (platform chemicals). Η έννοια μιας πλατφόρμας είναι παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται στην πετροχημική βιομηχανία, όπου το αργό πετρέλαιο κλασμάτωναται σε ένα μεγάλο αριθμό ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία στη συνέχεια, υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία μέχρι την παραγωγή ενός μεγάλου εύρους προϊόντων (ενέργεια και χημικά προϊόντα). Σε αυτή την περίπτωση, οι τέσσερις κατηγορίες ενδιάμεσων χημικών προϊόντων που οργανώνουν τις αντίστοιχες πλατφόρμες είναι: το αέριο σύνθεσης, τα σάκχαρα/λιγνίνη, το βιοαέριο και το βιοντίζελ. Οι τέσσερις πλατφόρμες παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1, 4.2, 4.3 και 4.4, αντίστοιχα.

Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα είναι η κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, σακχάρων και λιγνίνης. Όπως φαίνεται, η αξιοποίηση της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας προωθεί και στις δύο πλατφόρμες την αξιοποίηση όλων των συμπαραγόμενων προϊόντων. Στην πλατφόρμα του αερίου σύνθεσης η βιομάζα μετατρέπεται αρχικά σε αέριο σύνθεσης μέσω των θερμοχημικών διεργασιών που είναι η άμεση και έμμεση αεριοποίηση (Σχήμα 4. 1). Στη συνέχεια, το αέριο σύνθεσης αξιοποιείται από διάφορα συστήματα βιοδιυλιστηρίων για την παραγωγή καυσίμων (αιθανόλη, μεθανόλη, διμεθυλαιθέρας) ή άλλων χημικών προστιθέμενης αξίας (αλκοόλες, ολεφίνες, αμμωνία, κλπ.).

εστεροποίησης. Αυτό το στάδιο εσωτερικής προεπεξεργασίας έχει εξαλειφθεί για να αποφευχθεί η διπλή καταμέτρηση στην περίπτωση των διεργασιών που καταλύονται με αλκάλια και λόγω του γεγονότος ότι δεν απαιτείται σε καταλύόμενες από οξύ συνθήκες.

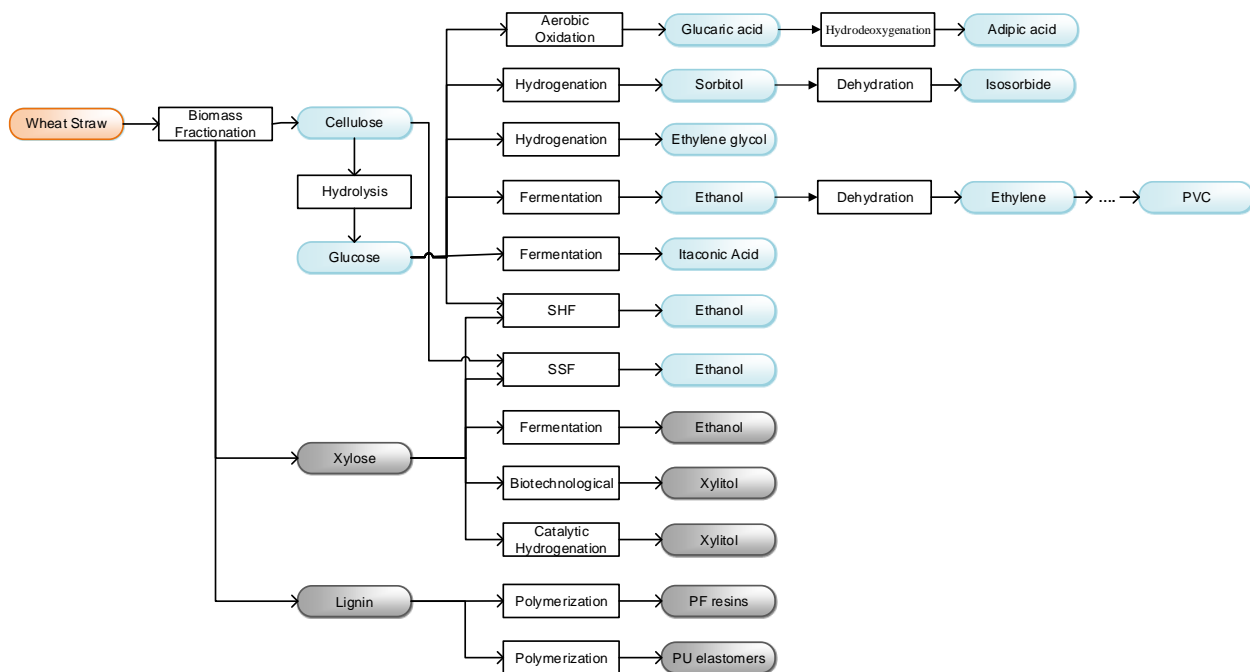


Σχήμα 4. 1 Πλατφόρμα αερίου σύνθεσης

Στην πλατφόρμα των σακχάρων και της λιγνίνης χρησιμοποιούνται κυρίως βιολογικές μετατροπές (Σχήμα 4. 2) βασισμένες σε μεθόδους που χρησιμοποιούν μικροβιακά ένζυμα και ζύμωση. Το βήμα της προ-επεξεργασίας στοχεύει στο διαχωρισμό της βιομάζας στα επιμέρους συστατικά της, τη λιγνίνη, την κυτταρίνη και ημι-κυτταρίνη. Αυτό το βήμα είναι κρίσιμο λόγω της βαρύτητας που προσδίδει στην τελική απόδοση των λιγνοκυτταρινούχων βιοδυσλιστηρίων.

Η απομάκρυνση της ημι-κυτταρίνης (που οδηγεί μετέπειτα στην παραγωγή ξυλόζης, Σχήμα 4. 2) και της λιγνίνης επιτυγχάνεται με τη χρήση οργανικών οξέων (Octave & Thomas, 2009; Benjelloun, 2014). Η λιγνίνη στην τρέχουσα πλατφόρμα μπορεί να αναβαθμιστεί μέσω της παραγωγής πολυμερών (ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης, ελαστομερή πολυουρεθάνη) ή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τελικό προϊόν, ισοδύναμο του συμβατικά παραγόμενου, ακρυλικού συνδετικού υλικού (acrylic binder) σύμφωνα με τους Uihlein & Schebek (2009).

Σε αυτή την πλατφόρμα, η γλυκόζη και οι εξόζες είναι η βάση πολλών υφιστάμενων και μελλοντικών εφαρμογών. Η αιθανόλη ως βιοκαύσιμο είναι ίσως το προϊόν που έχει μελετηθεί περισσότερο στη βιβλιογραφία και θεωρείται επίσης εδώ ως το πιο χαρακτηριστικό προϊόν προς τελική χρήση αυτής της πλατφόρμας.



Σχήμα 4. 2 Πλατφόρμα σακχάρων/λιγνίνης

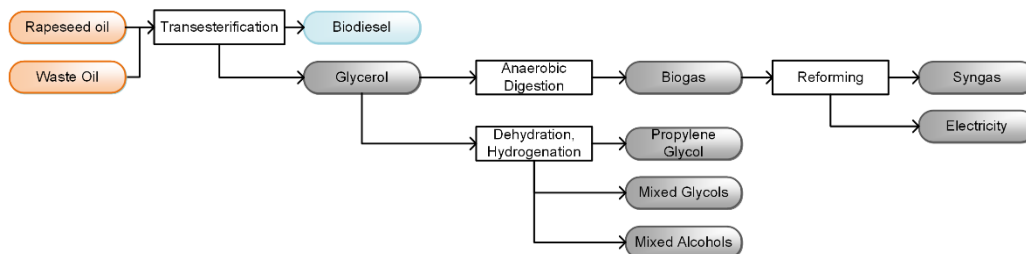
Η πλατφόρμα του βιοαερίου βασίζεται κυρίως στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης τροφοδοσιών με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία όπως η κοπριά, απόβλητα από τη βιομηχανία τροφίμων ή το στερεό κλάσμα από την επεξεργασία αστικών αποβλήτων. Το βιοαέριο μπορεί να θεωρηθεί ως τελικό προϊόν και να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε τελικές χρήσεις οι οποίες δε συμπεριλαμβάνονται στα όρια του συστήματος (ανάλογα με τις ισοδύναμες χρήσεις του βιοαερίου που παρέχονται στη βάση δεδομένων Ecoinvent) ή μπορεί να αναβαθμιστεί και να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης (Σχήμα 4. 3).



Σχήμα 4. 3 Πλατφόρμα βιοαερίου

Η πλατφόρμα του βιοντίζελ χαρακτηρίζεται από την διεργασία μετεστεροποίησης που μετατρέπει τα τριγλυκερίδια που υπάρχουν στην ελαιοχημική πρώτη ύλη σε αλκυλεστέρες και γλυκερόλη (Σχήμα 4.4). Η γλυκερόλη είναι ένα σημαντικό παραπροϊόν της παραγωγής των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fatty acid methyl esters - FAME) και μπορεί να χρησιμεύσει ως πρώτη ύλη για

αναερόβια χώνευση ή άλλες διεργασίες που επιτυγχάνουν χημικές μετατροπές (π.χ. παραγωγή προπυλενογλυκόλης) (de Jong et al., n.d.; Zhang et al., 2003).



Σχήμα 4. 4 Πλατφόρμα βιοντίτζελ

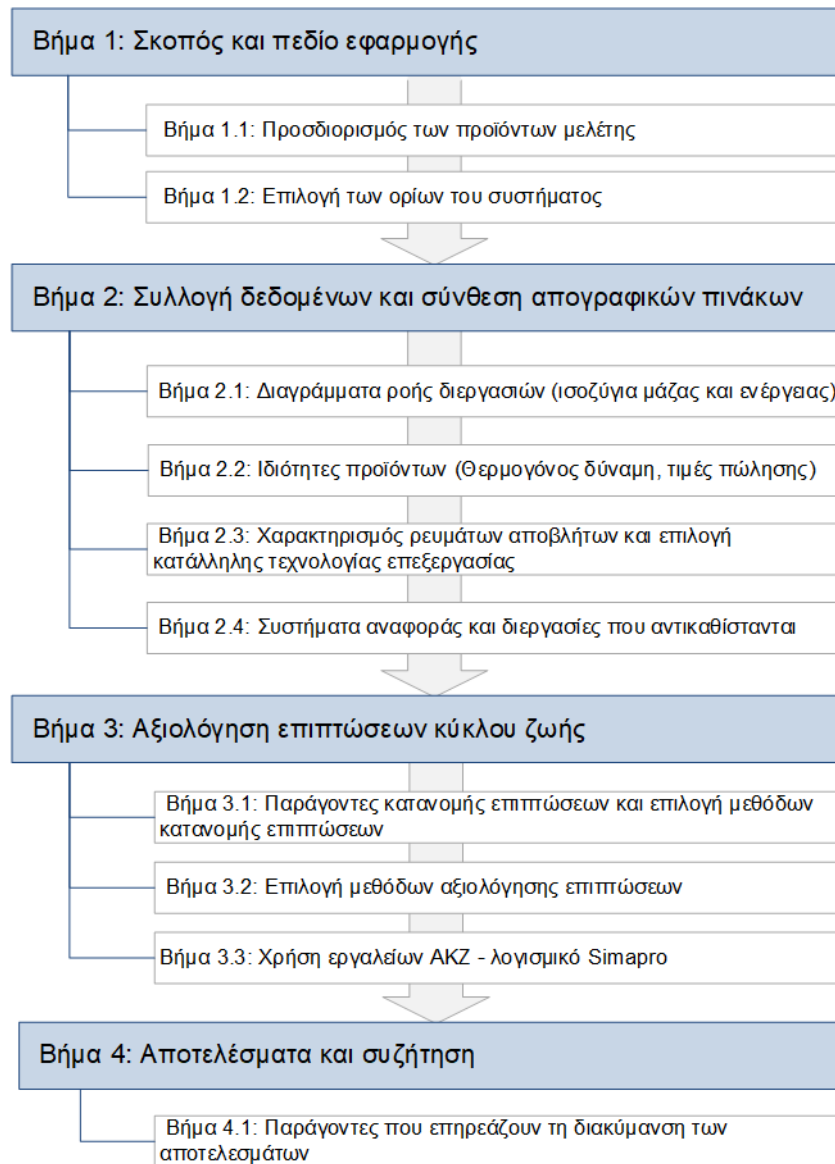
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μονοπάτια που περιλαμβάνονται στην παρούσα εργασία αντιπροσωπεύουν ένα δείγμα επιλογών και δεν αποτελούν μια εξαντλητική παρουσίαση όλων των δυνατικών διαδρομών αξιοποίησης της βιομάζας που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Η επέκταση του συνόλου δεδομένων θα μπορούσε να ενσωματώσει ένα ευρύ φάσμα πηγών βιομάζας και διεργασιών (Octave & Thomas, 2009; Naik et al., 2010; IEA Bioenergy Task 42, 2013). Για παράδειγμα, το σύνολο δεδομένων θα μπορούσε να εμπλουτιστεί με πυρόλυση και μονοπάτια υδρόθερμης υγροποίησης (liquefaction) (Chum et al., 2011). Ένα παράδειγμα μιας διαφορετικής εφαρμογής της γλυκόζης, η οποία δεν έχει συμπεριληφθεί στην παρούσα ανάλυση, είναι η ζύμωση για την παραγωγή γαλακτικού οξέος. Το γαλακτικό οξύ μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία για να παράγει ακρυλικό οξύ, 1,2 προπανοδιόλη ή μπορεί επίσης να πολυμεριστεί προς την παραγωγή βιοδιασπώμενων πλαστικών, όπως πολυλακτίδιο (PLA) (Morales et al., 2015). Ένα άλλο παράγωγο της γλυκόζης είναι το ηλεκτρικό οξύ (succinic acid) το οποίο θεωρείται από τις χημικές βιομηχανίες ως ένα πολύ δραστικό μόριο που είναι σε θέση να αντικαταστήσει μια σειρά από ενώσεις προερχόμενες από ορυκτές πρώτες ύλες (Octave & Thomas, 2009). Ένα ευρύ φάσμα των πιθανών επιλογών για τον εμπλουτισμό των μονοπατιών αξιοποίησης βιομάζας (π.χ. λεβουλνικό οξύ, φουρφουράλη, πολυμερή κτλ) είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία (Sadhukhan et al., 2014). Η εφικτότητα της επέκτασης των μονοπατιών και ο εμπλουτισμός του τρέχοντος συνόλου δεδομένων βασίζεται στην αρθρωτή δομή των πληροφοριών που παρέχονται σε επίπεδο ανάλυσης διεργασίας.

4.5 Αξιολόγηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων μονοπατιών σύνθεσης με AKZ

Η προτυποποίηση των μονοπατιών επιτρέπει την αποτίμηση των επιπτώσεων που σχετίζονται με τα βήματα παραγωγής ενός επιθυμητού προϊόντος και τον υπολογισμό μιας σειράς δεικτών AKZ.

Η μέθοδος AKZ εφαρμόζεται σε ένα εύρος μονοπατιών. Παράγωγο αυτής της μεθοδολογικής προσέγγισης είναι η αξιολόγηση των επιπτώσεων ανά προϊόν με ένα συστηματικό τρόπο σύμφωνα με τον οποίο μπορεί να αποδοθεί ένα «αθροιστικό περιβαλλοντικό προφίλ» που περιλαμβάνει τις άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις σχετιζόμενες με τον κύκλο ζωής του (Azapagic & Perdan, 2011). Οι διεργασίες αποτελούν αρθρωτές δομές οι οποίες στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για ερμηνεία και ανάλυση των αλυσίδων αξιοποίησης βιομάζας. Επιπρόσθετα, η προσέγγιση αυτή διευκολύνει την ανάλυση της επίδοσης από περιβαλλοντική σκοπιά για διάφορα χαρτοφυλάκια προϊόντων και επιτρέπει συνδυασμούς μεταξύ τους προς περισσότερο ολοκληρωμένες δομές. Υπογραμμίζει επίσης, τους παράγοντες που επιδρούν στη διαμόρφωση της αειφορικής επίδοσης ολόκληρου του μονοπατιού.

Η εκτίμηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής πραγματοποιείται κατά το πρότυπο ISO 14040 για κάθε σύστημα μελέτης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά προϊόν. Το μεθοδολογικό πλαίσιο ενσωματώνει τα τρία βασικά στάδια της ανάλυσης του κύκλου ζωής, δηλαδή το στόχο και πεδίο εφαρμογής της μελέτης, την απογραφική ανάλυση, και την αξιολόγηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής. Σύμφωνα με τα πρότυπα ISO η προσέγγιση του κύκλου ζωής συνυπολογίζει επίσης τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις για τις οποίες είναι υπεύθυνη η παραγωγή των παραπροϊόντων, ή η επεξεργασία των υπολειμμάτων που προέρχονται από τις διαδικασίες σύνθεσης ενός επιθυμητού προϊόντος. Ο τύπος των λειτουργικά ισοδύναμων συμβατικών προϊόντων με τα συμπαραγόμενα προϊόντα βιομάζας και οι διεργασίες που υποκαθίστανται έχουν σημασία στη διαμόρφωση της ανάλυσης. Το τελικό βήμα της AKZ επιτρέπει την ερμηνεία των αποτελεσμάτων και τη συζήτηση στη διαφορά των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφόρων συστημάτων μελέτης του ίδιου του προϊόντος, καθώς και την επίπτωση από την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων κατανομής επιπτώσεων για ένα συγκεκριμένο σύστημα μελέτης.



Σχήμα 4. 5 Βήματα υπολογισμού δεικτών με εφαρμογή της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Βήμα 1, Προσδιορισμός του σκοπού και αντικειμένου της μελέτης Σκοπός είναι η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αντιπροσωπευτικών προϊόντων βιομάζας, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο AKZ. Το πεδίο εφαρμογής θεωρεί την προσέγγιση «cradle to gate» που περιλαμβάνει όλες τις επιπτώσεις από την εξόρυξη πρώτων υλών μέχρι την έξοδο του προϊόντος από την εργοστασιακή μονάδα και στοχεύει στην αξιολόγηση χημικών προϊόντων και καυσίμων που εναλλακτικά μπορούν να παραχθούν από επεξεργασία βιομάζας (IEA Bioenergy Task 42, 2013;

BIOCORE, Final Report, 2014; Naik et al., 2010). Η λειτουργική μονάδα είναι 1 κιλό προϊόντος ή 1 kWh ενέργειας.

Οι επιπτώσεις που σχετίζονται με τα στάδια της χρήσης και του τέλους της ζωής του προϊόντος (επεξεργασία και απόρριψη) εξαιρούνται από την ανάλυση. Ένας λόγος είναι ότι μπορεί να υπάρχουν πολλές διαφορετικές χρήσεις άρα και αντίστοιχοι κύκλοι ζωής, γεγονός που θα καθιστούσε την ανάλυση και αξιολόγηση όλων αυτών των σεναρίων δύσχρηστη και αυτή η προσέγγιση θα ήταν εκτός του σκοπού αυτής της μελέτης (Azapagic & Perdan, 2011). Επιπλέον, τα προϊόντα βιομάζας θεωρούνται λειτουργικά ισοδύναμα με τα συμβατικά παραγόμενα από ορυκτούς πόρους και τα στάδια που έπονται της εξόδου τους από την εργοστασιακή μονάδα (χρήση, διάθεση κ.λπ.) δεν επηρεάζουν τη σύγκριση. Αναφορικά με την ποσότητα άνθρακα που ενσωματώνεται στο προϊόν (ακολουθώντας την προσέγγιση «ουδέτερου ισοζυγίου άνθρακα» carbon neutral), υποδηλώνεται έμμεσα ότι όλη η ποσότητα άνθρακα που περιέχεται στο προϊόν μετά τη χρήση του θα αποδεδμευτεί και θα επιστρέψει πίσω στο περιβάλλον (π.χ. από την καύση ή άλλες διεργασίες διαχείρισης αποβλήτων). Επίσης, η μεταφορά των προϊόντων μεταξύ διαφορετικών γεωγραφικών σημείων εξαιρείται, διότι η ανάλυση δεν στοχεύει σε μια συγκεκριμένη μελέτη περίπτωσης που αναπτύχθηκε σε μια συγκεκριμένη γεωγραφική θέση. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την κατασκευή των εγκαταστάσεων και κάθε αναγκαίας υποδομής εξαιρούνται επίσης από τη μελέτη λόγω έλλειψης στοιχείων για την πλειονότητα των διεργασιών. Επιπλέον, δε λαμβάνεται υπόψιν συγκεκριμένη δυναμικότητα των εγκαταστάσεων, η οποία θα επηρέαζε μη γραμμικά τους αντίστοιχους υπολογισμούς. Ωστόσο, οι επιπτώσεις της μεταφοράς των προϊόντων και κατασκευής διεργασιών συνυπολογίζονται αυτόματα για εκείνες τις έμμεσες διεργασίες που προέρχονται από τη βάση δεδομένων Ecoinvent και χρησιμοποιούνται για τις ανάγκες του υπολογισμού των επιπτώσεων που συνεισφέρουν έμμεσα στον κύκλο ζωής.

Βήμα 2, Συλλογή δεδομένων και σύσταση απογραφικών πινάκων: Το εύρος των προϊόντων που περιλαμβάνονται στη βάση δεδομένων επικεντρώνεται στις πιο σημαντικές ομάδες που συναντώνται στη βιβλιογραφία, (BIOCORE, Final Report, 2014; IEA Bioenergy Task 42, 2013). Ανεξάρτητα αν το επίπεδο τεχνολογικής ετοιμότητας μπορεί να ενεργήσει ως ευνοϊκός ή ανασταλτικός παράγοντας στην ανάπτυξη μιας μονάδας σε πραγματική κλίμακα, οι αλυσίδες αξιοποίησης βιομάζας της μελέτης αυτής περιλαμβάνουν αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις τεχνολογικών επιλογών επιπέδου πιλοτικής κλίμακας και πάνω. Επιπλέον, η επιλογή των προϊόντων και των διεργασιών που συμπεριελήφθησαν στο σύνολο των δεδομένων περιορίζεται από τη διαθεσιμότητα των δεδομένων και την πρόσβαση σε πληροφορίες πραγματικών μονάδων. Τα πρωτογενή δεδομένα που συλλέχθηκαν έχουν τη μορφή λεπτομερών διαγραμμάτων ροής με πληροφορίες για ισοζύγια μάζας και ενέργειας και τη σύσταση των ρευμάτων. Για τις διεργασίες που ήδη χρησιμοποιούνται στην πετροχημική βιομηχανία (π.χ. παραγωγή αμμωνίας), ήταν πιο

εύκολο να βρεθούν πρότυπες διεργασίες σε σύγκριση με εκείνες που αναπτύχθηκαν για τις ανάγκες της αναδυόμενης βιο-οικονομίας (π.χ. κυτταρίνη, πολυουρεθάνη από βιομάζα κτλ).

Τα μοντέλα διαγραμμάτων ροής αναπτύχθηκαν και επαληθεύτηκαν χρησιμοποιώντας δεδομένα από πιλοτικές μονάδες, σε συνδυασμό με βιβλιογραφικές πηγές και γνώσεις που συλλέχθηκαν από βιομηχανικούς εταίρους στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της διεργασίας κλασμάτωσης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας (Organosolv) και τις αντίστοιχες διεργασίες βιοδιυλιστηρίου, τα στοιχεία διατέθηκαν από τη CIMV (Benjelloun, 2014; CIMV S.A., 2016; Mountraki et al., 2010-2014) και συμπληρώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος BIOCORE για την ανάπτυξη αλυσίδων για προϊόντα προστιθέμενης αξίας από βιομάζα (BIOCORE, Final Report, 2014). Ένα άλλο παράδειγμα είναι τα μοντέλα που βασίζονται σε αντιπροσωπευτικά δεδομένα (μέσες τιμές) τεχνολογιών που είναι διαθέσιμες σε εμπορική κλίμακα όπως για την περίπτωση της αμμωνίας, του αερίου σύνθεσης και του βιοαερίου (Tsakalova et al., 2015; Kokossis et al., 2013). Στις περιπτώσεις που η διαθεσιμότητα των πληροφοριών ήταν περιορισμένη για λόγους εμπιστευτικότητας, χρησιμοποιήθηκαν συμπληρωματικές πληροφορίες προερχόμενες από διπλώματα ευρεσιτεχνίας (δεδομένα από πατέντες) και βιβλιογραφικές πηγές (π.χ. παραγωγή βουτανόλης και οξειδίου του προπυλενίου από προπυλένιο). Σε ορισμένες περιπτώσεις λίγες στον αριθμό (π.χ. παραγωγή βιοντίζελ), διαγράμματα ροής συλλέχθηκαν απευθείας από τη βιβλιογραφία (Zhang et al., 2003).

Τα απογραφικά δεδομένα κάθε διεργασίας εξαρτώνται από την ποιότητα των πληροφοριών που διατίθενται, το βαθμό λεπτομέρειας του σχεδιασμού της διεργασίας και την επιλογή διαφόρων σχεδιαστικών παραμέτρων, όπως ο βαθμός ανάκτησης ενέργειας. Για το λόγο αυτό, η προ-επεξεργασία των δεδομένων είναι απαραίτητη πριν από το στάδιο της αξιολόγησης των επιπτώσεων. Ο κύριος στόχος της προ-επεξεργασίας των δεδομένων είναι η απόκτηση μιας ομοιογενούς μορφής ώστε να καλυφθούν τα κενά των δεδομένων και να διευκολυνθεί ένας πιθανός μελλοντικός εμπλουτισμός της βάσης δεδομένων των αλυσίδων βιομάζας με συστηματικό τρόπο. Οι πιο σημαντικές πτυχές του σταδίου προ-επεξεργασίας των δεδομένων σε επίπεδο διεργασίας παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Διεργασίες και δεδομένα δευτερεύοντος συστήματος (upstream inventories): Το πρωτεύον σύστημα περιλαμβάνει πληροφορίες που είναι οι ροές εισόδου στις διεργασίες (πρώτες ύλες και χημικά προϊόντα), οι ροές εξόδου (κύρια ή δευτερεύοντα προϊόντα και απόβλητα) και οι απαιτήσεις σε βοηθητικές παροχές (ηλεκτρική ενέργεια, καύσιμα, νερό ψύξης) οι οποίες προέρχονται από τα ισοζύγια ως αποτέλεσμα της προσομοίωσης. Τα δεδομένα αυτά συμπληρώνονται από μοντέλα διεργασιών που αποτελούν μέρος του δευτερεύοντος συστήματος, όπως για παράδειγμα η καλλιέργεια ή η διαθεσιμότητα της βιομάζας (άχυρο σίτου, υπολείμματα ξυλείας, κλπ.), οι μονάδες παραγωγής και η διανομή ηλεκτρικής ενέργειας προς τελική κατανάλωση, η εξόρυξη, η

μεταφορά και διανομή φυσικού αερίου και η παραγωγή των χημικών που χρησιμοποιούνται στις διάφορες διεργασίες. Δεδομένα για τις διεργασίες αυτές ελήφθησαν από την βάση δεδομένων V2.2 Ecoinvent (Ecoinvent Centre, 2015). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι διεργασίες του δευτερεύοντος συστήματος περιλαμβάνουν από προεπιλογή τις επιπτώσεις από τη μεταφορά των προϊόντων και την κατασκευή των εξοπλισμών και των εγκαταστάσεων. Πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των προϊόντων, όπως η κατώτερη θερμογόνο δύναμη και οι τιμές πώλησης συλλέχθηκαν επίσης από διάφορες πηγές και χρησιμοποιούνται κατά τα στάδια κατανομής επιπτώσεων μεταξύ των συμπαραγόμενων προϊόντων από πολύ-λειτουργικές διεργασίες, που περιγράφεται αναλυτικά στο επόμενο στάδιο.

Επίπεδο ανάλυσης: τα δεδομένα της απογραφικής ανάλυσης (ροές και συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας) συλλέχθηκαν σε επίπεδο «από πύλη σε πύλη» (gate to gate) που αντιστοιχεί στο επίπεδο διεργασίας που είναι και το μικρότερο δομικό επίπεδο ανάλυσης. Συλλέχθηκαν επίσης, πληροφορίες σχετικά με την ποσότητα και τη σύνθεση των εισερχόμενων και εξερχόμενων ροών κάθε διεργασίας και δεδομένα για τις ενεργειακές απαιτήσεις είτε συνολικά ανά διεργασία ή σε μεγαλύτερο βαθμό ανάλυσης (δηλαδή, για επιμέρους δομικές μονάδες).

Αέριες εκπομπές, στερεά και υγρά απόβλητα: Για τις περιπτώσεις ροών που χαρακτηρίζονται ως απόβλητα γίνεται η παραδοχή ότι οδηγούνται προς μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων (λαμβάνοντας υπόψιν στους υπολογισμούς και τις αξιολογήσεις των αντίστοιχων μοντέλων). Επίσης, αέριες εκπομπές (π.χ., CO₂, NO_x), ροές που καταλήγουν στο έδαφος (π.χ. αδρανή υλικά) και στο νερό (π.χ. αμμώνιο, νιτρικά) συμπεριλαμβάνονται επίσης στην ανάλυση για την συμπλήρωση των μοντέλων σε κλίμακα «gate-to-gate». Μοντέλα για τις διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων βρέθηκαν στη βάση δεδομένων Ecoinvent V2.2 για στερεά απόβλητα με τοξικά μέταλλα, καθώς και για υγρά απόβλητα με χαμηλό φορτίο ρύπανσης. Μοντέλα επεξεργασίας αποβλήτων βασισμένα σε προηγούμενες μελέτες AKZ διαθέσιμες στη βιβλιογραφία χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, για ροές των οποίων η σύσταση είναι τέτοια που θεωρείται κατάλληλη για επεξεργασία σε μονάδα υγρών αποβλήτων ή εγκαταστάσεις καύσης (Seyler et al., 2005; Kohler et al., 2007). Η επιλογή του κατάλληλου μοντέλου στηρίζεται στην σύσταση κάθε ρεύματος, όπως περιγράφεται στον Πίνακα II 5 του Παραρτήματος.

Βήμα 3, Αξιολόγηση Επιπτώσεων Κύκλου Ζωής: Οι διεργασίες μπορεί να είναι πολυ-λειτουργικές (να παράγουν περισσότερες από μία λειτουργικές ροές) και, συνεπώς, οι μέθοδοι κατανομής είναι σημαντικές για την αξιολόγηση κάθε προϊόντος. Οι μέθοδοι κατανομής επιπτώσεων που εφαρμόζονται στην μελέτη αυτή είναι βασισμένες σε φυσικά μεγέθη (στο λόγο μαζών προϊόντων/θερμικού περιεχομένου), οικονομικά μεγέθη (τιμή πώλησης) και στην υποκατάσταση μέσω επέκτασης του συστήματος μελέτης.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις εκτιμήθηκαν με τη μέθοδο ReCiPe (Goedkoop et al., 2009). Οι επιλεγμένοι δείκτες ενσωματώνουν κρίσιμες πτυχές της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας των

προϊόντων και των διεργασιών, όπως τις επιπτώσεις από τη χρήση των διαφόρων πόρων, των παραγόμενων εκπομπών και του σχετικού οφέλους από τη χρήση βιομάζας που έχουν εκπονηθεί σε προηγούμενες εργασίες (Cordella et al., 2013). Επιπλέον, ανήκουν στις πιο συναφείς κατηγορίες περιβαλλοντικών δεικτών, όπως ο δείκτης της κλιματικής αλλαγής CC ο οποίος αξιολογεί τη συνεισφορά των διεργασιών στο φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής εξαιτίας των εκπομπών τους οι οποίες εκφράζονται σε ισοδύναμη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Ο δείκτης CED (ορυκτής ενέργειας) διευκολύνει τη σύγκριση των προϊόντων βιομάζας με τα συμβατικά παραγόμενα ισοδύναμά τους ως προς την ενσωματωμένη ποσότητα ενέργειας προερχόμενη από ορυκτούς πόρους παρέχοντας έτσι απαντήσεις για τα πλεονεκτήματα της ανανεώσιμης φύσης της πρώτης ύλης τους. Επιπλέον, ο δείκτης εξάντλησης νερού WD, η έννοια του οποίου έχει παρουσιαστεί σε αρκετές εργασίες, με τη μορφή της ανάλυσης του υδατικού αποτυπώματος, υποδεικνύει την ανάγκη για ορθολογική χρήση του πόρου αυτού εξαιτίας της πεπερασμένης φύσης του (Hoekstra & Hung, 2002; Hoekstra, 2009).

Η ανάπτυξη των μοντέλων και η αξιολόγηση των επιπτώσεων υλοποιήθηκε με το λογισμικό Simapro software Version 8.0.2 (<http://www.pre.nl/simapro/default.htm>).

Βήμα 4, Ερμηνεία αποτελεσμάτων. Στο βήμα αυτό γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων και αποδίδονται ερμηνείες για τη διακύμανση των αποτελεσμάτων και των παραγόντων που τα διαμορφώνουν. Τα βασικά σημεία που εντοπίζονται και φαίνεται να επηρεάζουν τα αποτελέσματα είναι η σύνθεση του μονοπατιού και οι μέθοδοι κατανομής επιπτώσεων που ακολουθήθηκαν για να εκπονηθεί η αξιολόγηση.

Κατανομή περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταξύ προϊόντων πολύ-λειτουργικών διεργασιών

Δύο προσεγγίσεις, η προσέγγιση γνωρισμάτων βασισμένη σε χαρακτηριστικά (attributional) και η επακόλουθος (consequential), εφαρμόστηκαν για την εκτίμηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής. Σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές (Weidema, 2001) η πρώτη προσέγγιση συνήθως απαιτεί μια διαδικασία υπολογισμού των παραγόντων κατανομής των επιπτώσεων στη βάση φυσικών ή οικονομικών χαρακτηριστικών του συστήματος, ενώ η δεύτερη απαιτεί την εφαρμογή των περιβαλλοντικών πιστώσεων για την υποκατάσταση των προϊόντων στην αγορά. Σε αυτή τη μελέτη, εφαρμόστηκαν και οι δύο μέθοδοι κατανομής επιπτώσεων:

Η μέθοδος κατανομής βασισμένη σε χαρακτηριστικά έχει υλοποιηθεί με βάση φυσικά ή οικονομικά χαρακτηριστικά τα οποία είναι τα ακόλουθα:

Κριτήριο μαζών (Mass allocation): Οι υπολογισμοί βασίζονται στο λόγο της ροής κάθε συμπαραγόμενου προϊόντος προς το άθροισμα των ροών όλων των συμπαραγόμενων προϊόντων, (Guinée & Heijungs, 2006).

Κριτήριο θερμικού περιεχομένου (Thermal energy allocation): Εφαρμόζεται στην περίπτωση που τα συμπαραγόμενα προϊόντα διαφέρουν ως προς τη φύση τους (π.χ. περίπτωση που συμπαράγεται ένα χημικό προϊόν, ή καύσιμο με ηλεκτρική ενέργεια), τότε η κατανομή των επιπτώσεων πραγματοποιείται στη βάση της κατώτερης θερμογόνου δύναμης (LHV) των προϊόντων ή της ισοδύναμης ποσότητας θερμογόνου δύναμης (π.χ. φυσικό αέριο το οποίο εισέρχεται στον αεριοστρόβιλο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμικό περιεχόμενο ατμού που εισέρχεται στον αεριοστρόβιλο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας).

Οικονομικό κριτήριο: Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται οι τιμές των προϊόντων ως μεγέθη στάθμισης των ροών (Guinée & Heijungs, 2006). Τα δεδομένα αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων Ecoinvent database V3.01 (Ecoinvent Centre, 2015) και από άλλες εργασίες στην περίπτωση που έλλειπαν πληροφορίες από την Ecoinvent (Patel et al., 2012).

Οι συνολικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις EI_{total} μιας κατηγορίας (π.χ. δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης, εξάντληση υδάτων κ.λπ.) κατανομονται μεταξύ των προϊόντων που συμπαράγονται από τις διάφορες διεργασίες κατά μήκος ενός μονοπατιού σύνθεσης. Οι επιπτώσεις υπολογίζονται από τη Σχέση 4.1, ως εξής:

$$EI_{total} = \sum_j EI_j = \sum_j \sum_i EI_{i,j} = \sum_j \sum_i \alpha_{i,j} \cdot EI_j = \sum_j \sum_i \frac{y_{i,j} \cdot c_i}{\sum_{i=1}^{m_j} y_{i,j} \cdot c_i} \cdot EI_j \quad (4.1)$$

όπου EI_j είναι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις (τιμή ενός δείκτη AKZ) οι οποίες αντιστοιχούν σε μια διεργασία j του συστήματος μελέτης, $EI_{i,j}$ είναι η κατανεμημένη τιμή της επίπτωσης για το προϊόν i που παράγεται στο σημείο κατανομής j , $\alpha_{i,j}$ είναι ο παράγοντας κατανομής των συνολικών επιπτώσεων EI_j της διεργασίας j , $y_{i,j}$ είναι η ροή του προϊόντος i το οποίο παράγεται από τη διεργασία j (π.χ. σε όρους μάζας, ενέργειας και όγκου), c_i είναι ο παράγοντας που χαρακτηρίζει το είδος της ροής (π.χ. MJ/kg, €/MJ) και m_j είναι ο αριθμός των προϊόντων που συμπαράγονται στο σημείο κατανομής (διεργασία) j .

Υποκατάσταση με επέκταση του συστήματος: Η κατανομή επιπτώσεων με βάση χαρακτηριστικά του συστήματος μπορεί να αποφευχθεί θεωρώντας νοητά μια προέκταση του συστήματος μελέτης έτσι ώστε αυτό να περιλαμβάνει και συμβατικούς ή εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής των δευτερευόντων προϊόντων. Στην προσέγγιση της υποκατάστασης είναι σημαντικό τα προϊόντα να διακρίνονται σε κύρια για τα οποία η διεργασία έχει σχεδιαστεί και δευτερεύοντα (εξαρτώμενα) προϊόντα τα οποία μπορεί να καταναλώνονται πλήρως ή μερικώς από τους κλάδους της οικονομίας. Το κύριο προϊόν διαμορφώνει το περιβαλλοντικό του προφίλ σύμφωνα με τα προϊόντα που συμπαράγονται και ανάλογα με τα λειτουργικά ισοδύναμα προϊόντα τους (δηλ., προερχόμενα

από ορυκτούς πόρους κατά προτεραιότητα ή από βιομάζα στην περίπτωση που τα συμβατικά δεν υπάρχουν). Εάν δεν υπάρχει ισοδύναμο προϊόν (π.χ. ρεύμα μεικτών αλκοολών), το αντίστοιχο ρεύμα θεωρείται ως απόβλητο και οδηγείται προς περαιτέρω επεξεργασία (καύση, μονάδα επεξεργασίας λυμάτων κ.λπ.).

4.6 Ανάλυση δεδομένων

Το σύνολο δεδομένων περιλαμβάνει τριάντα τρία προϊόντα. Κάθε προϊόν προέρχεται από περισσότερα του ενός συστήματα μελέτης και χαρακτηρίζεται με μοναδικό τρόπο μέσω μιας σειράς παραμέτρων που υποδηλώνουν χαρακτηριστικά της μοριακής δομής του προϊόντος και του τρόπου παραγωγής του. Επίσης, για κάθε προϊόν και για κάθε κατηγορία επίπτωσης αποδίδονται τρεις τιμές που έχουν υπολογιστεί με τα αναλυτικά βήματα της μεθόδου AKZ, για κάθε μια από τις μεθόδους κατανομής επιπτώσεων.

Από τα προϊόντα που ανήκουν στη βάση δεδομένων, εικοσιπέντε έχουν ερευνηθεί ως κύρια προϊόντα. Δεκαέξι από αυτά έχουν μελετηθεί μόνο ως κύρια προϊόντα (γλυκόζη, κυτταρίνη, βιοντίζελ, μεθανόλη, αμμωνία, ιτακονικό οξύ, σορβιτόλη, αιθυλενογλυκόλη, βινυλοχλωρίδιο, πολύβινυλοχλωρίδιο, διμεθυλαιθέρας, ντίζελ, ισοσορβίδιο, γλυκονικό οξύ, αδιπικό οξύ, οξικό οξύ) και εννέα (αέριο σύνθεσης, αιθυλένιο, προπυλένιο, n-βουτανόλη, προπυλενοξείδιο, ακετόνη, αιθανόλη, βιοαέριο, προπυλενογλυκόλη) συμπεριλήφθηκαν σε σενάρια όπου αξιολογήθηκαν είτε ως δευτερεύοντα είτε ως κύρια προϊόντα. Οκτώ προϊόντα (λιγνίνη, φαινολικές ρητίνες, ελαστομερή πολυουρεθάνης, γλυκερόλη, ξυλιτόλη, ξυλόζη, ισοβουτανόλη, νάφθα και ηλεκτρική ενέργεια) έχουν εξεταστεί μόνο ως δευτερεύοντα προϊόντα. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται σε ατμοστρόβιλους όταν υπάρχει ατμός υψηλής πίεσης ή σε αεριοστρόβιλους όταν υπάρχει παραγόμενο ρεύμα από μια διεργασία με θερμογόνο δύναμη ισοδύναμη με εκείνη του φυσικού αερίου.

Για κάθε προϊόν εκτιμάται η τιμή 23 δεικτών AKZ που σχετίζονται με το σύστημα μελέτης από το οποίο αυτό παράγεται χρησιμοποιώντας και τις τρεις μεθόδους κατανομής επιπτώσεων. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται, ενδεικτικά, οι τιμές τριών δεικτών για το σύνολο των προϊόντων ταξινομημένα σύμφωνα με την πλατφόρμα από την οποία προέρχονται. Επιπρόσθετη πληροφορία για τη μοντελοποίηση των έμμεσων διεργασιών και των συντελεστών κατανομής επιπτώσεων είναι διαθέσιμη στο Παράρτημα (Πίνακες II 6, II 7, II 12). Επίσης, παρουσιάζονται οι τιμές για τα σενάρια κατανομής που βασίζονται στο λόγο ροών μάζας/θερμικού περιεχομένου και στο σενάριο υποκατάστασης και η μέση τιμή των λειτουργικά ισοδύναμων προϊόντων παραγόμενων από συμβατικές πηγές που έχουν βρεθεί στη βάση δεδομένων Ecoinvent.

Το εύρος τιμών στον πίνακα (ελάχιστη και μέγιστη τιμή) για κάθε σενάριο κατανομής επιπτώσεων υποδηλώνει ότι ένα προϊόν παράγεται από περισσότερα του ενός συστήματα μελέτης. (Σημείωση: οι τιμές αναφέρονται σε 1kg προϊόντος ή 1kWh ηλεκτρικής ενέργειας)

Πίνακας 4. 3 Τιμές δεικτών για CC, CED, WD για τα προϊόντα της βάσης δεδομένων ταξινομημένα ανάλογα με την πλατφόρμα χημικού προϊόντος και τη μέθοδο κατανομής επιπτώσεων

Προϊόν	CC 100a (kg CO ₂ -eq)					CED (MJ-eq)					WD (ReCiPe) (m ³)				
	M. A.		Sub.		Συμβ.	M. A.		Sub.		Συμβ.	M. A.		Sub.		Συμβ.
	min	max	min	max	avg.	min	max	min	max	avg.	min	max	min	max	avg.
Πλατφόρμα αερίου σύνθεσης															
Αέριο σύνθεσης	0.01	0.32	-0.08	0.78		0.13	3.37	-1.43	7.96		2.72E-04	3.40E-03	-7.75E-05	8.45E-03	
Αιθανόλη	0.80	1.43	0.34	1.71	0.68	1.87	41.42	-3.71	43.02	55.91	5.45E-03	1.36E-02	2.65E-03	1.87E-02	4.54E-03
Μεθανόλη	0.07	0.62	0.07	0.57	0.74	1.02	5.87	1.02	4.64	36.89	7.26E-04	2.02E-03	-3.27E-05	2.02E-03	1.85E-03
Αιθυλένιο	2.08	2.16	0.54	3.47	1.40	11.07	31.87	-99.89	25.72	65.22	9.55E-03	1.44E-02	7.75E-03	3.84E-02	1.70E-03
Προπυλένιο	2.10	2.10	2.62	2.62	1.43	10.74	10.74	-59.33	-59.33	66.61	9.27E-03	9.27E-03	1.02E-02	1.02E-02	1.54E-03
Αμμωνία	3.07	3.07	2.87	2.87	2.30	2.14	2.14	-1.38	-1.38	42.22	4.89E-03	4.89E-03	3.41E-03	3.41E-03	4.59E-03
Προπυλενογλυκόλη	5.00	5.00	5.67	5.67	4.06	48.71	48.71	-1.94	-1.94	78.77	8.73E-02	8.73E-02	9.48E-02	9.48E-02	6.63E-02
Ακετόνη	2.97	2.97	3.57	3.57	1.70	28.67	28.67	-28.51	-28.51	54.65	2.06E-02	2.06E-02	2.24E-02	2.24E-02	5.86E-03
Προπυλενοξείδιο	4.72	4.72	5.50	5.50	4.46	42.89	42.89	-15.83	-15.83	91.06	9.32E-02	9.32E-02	1.02E-01	1.02E-01	7.93E-02
N-βουτανόλη	1.67	1.67	1.97	1.97	2.61	13.88	13.88	-44.51	-44.51	77.73	8.90E-03	8.90E-03	9.45E-03	9.45E-03	4.97E-03
Ισο-βουτανόλη	1.67	1.67			2.61	13.82	13.82			77.72	8.87E-03	8.87E-03			4.97E-03
Ηλεκτρική ενέργεια	0.01	9.13			0.42	0.07	86.96			7.38	2.19E-04	5.81E-02			3.29E-03
PVC	4.05	4.06	3.63	3.90	1.99	62.35	62.48	54.58	59.33		1.90E-02	1.96E-02	1.64E-02	1.75E-02	
VCM	4.01	4.02	3.59	3.86	1.60	61.58	61.70	53.81	58.56		1.70E-02	1.76E-02	1.44E-02	1.55E-02	
Ντιζέλ	0.08	0.14	-1.07	-0.93	0.49	1.16	1.99	-32.65	-30.35		5.91E-03	1.02E-02	4.59E-03	1.02E-02	
Νάφθα	0.08	0.14	0.00	0.00	0.42	1.20	2.07				6.16E-03	1.06E-02			
Οξικό οξύ	0.91	1.18	0.91	1.32	1.54	26.07	32.55	26.07	34.03		7.94E-03	8.75E-03	7.94E-03	8.98E-03	
DME	0.05	0.26	-0.05	2.58	1.52	0.72	3.37	-1.24	3.37		3.76E-03	9.08E-03	5.24E-03	9.08E-03	
Πλατφόρμα σακχάρων/λιγνίνης															
Αιθανόλη	3.82	4.29	4.21	6.28	0.68	65.22	73.51	57.85	95.85	55.91	2.75E-02	2.98E-02	2.87E-02	3.25E-02	4.54E-03
Ιτακονικό οξύ	9.76	9.76	-18.50	12.83		166.93	166.93	-	205.00		4.61E-02	4.61E-02	-4.37E-01	4.79E-02	
Κυτταρίνη	1.16	1.16	1.18	2.02		19.80	19.80	13.70	30.40		8.95E-03	8.95E-03	8.18E-03	1.02E-02	
Γλυκόζη	1.47	1.47	1.48	2.51		25.06	25.06	20.39	37.99		1.12E-02	1.12E-02	1.03E-02	1.18E-02	
Ζυλιτόλη	5.56	7.08				48.39	123.45				1.59E-02	1.66E-02			
Λιγνίνη	1.16	1.16			1.46	19.81	19.81			35.63	8.95E-03	8.95E-03			1.05E-02
Ξυλόζη	1.16	1.16				19.80	19.80				8.95E-03	8.95E-03			
PF resins	1.82	1.82			4.15	55.67	55.67			113.08	1.43E-02	1.43E-02			1.05E-02

Προϊόν	CC 100a (kg CO ₂ -eq)					CED (MJ-eq)					WD (ReCiPe) (m ³)				
	M. A.		Sub.		Συμβ.	M. A.		Sub.		Συμβ.	M. A.		Sub.		Συμβ.
	min	max	min	max	avg.	min	max	min	max	avg.	min	max	min	max	avg.
PU elastomers	3.15	3.15			4.31	64.70	64.70			88.21	4.99E-02	4.99E-02			7.66E-02
PVC	6.64	6.64	8.87	8.87	1.99	108.45	108.45	136.11	136.11	47.65	3.76E-02	3.76E-02	3.86E-02	3.86E-02	1.05E-02
VCM	6.59	6.59	8.82	8.82	1.60	107.63	107.63	135.28	135.28	42.17	3.56E-02	3.56E-02	3.66E-02	3.66E-02	6.71E-03
Αιθυλένιο	7.14	7.14	11.50	11.50	1.40	121.88	121.88	176.05	176.05	65.22	4.95E-02	4.95E-02	5.16E-02	5.16E-02	1.70E-03
Σορβιτόλη	3.59	3.59	3.62	3.62		80.70	80.70	73.23	73.23		2.01E-02	2.01E-02	1.85E-02	1.85E-02	
Αιθυλενογλυκόλη	4.43	5.48	4.47	5.52	1.57	100.56	118.89	89.83	108.16	46.08	2.88E-02	2.91E-02	2.66E-02	2.69E-02	1.24E-02
Ισοσορβίδιο	4.78	4.78	4.81	4.81		105.85	105.85	96.53	96.53		2.51E-02	2.51E-02	2.32E-02	2.32E-02	
Γλυκονικό οξύ	4.00	4.00	4.03	4.03		71.32	71.32	63.22	63.22		2.58E-02	2.58E-02	2.41E-02	2.41E-02	
Αδipικό οξύ	7.36	7.36	7.40	7.40	25.39	132.89	132.89	120.62	120.62	125.73	3.95E-02	3.95E-02	3.70E-02	3.70E-02	3.02E-02
Πλατφόρμα βιοαερίου															
Βιοαέριο	1.87	1.87	1.87	1.87		8.18	8.18	8.18	8.18		1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02	1.03E-02	
Αέριο σύνθεσης	1.44	1.44	2.31	2.31		10.96	10.96	16.66	16.66		6.33E-03	6.33E-03	9.84E-03	9.84E-03	
Ηλεκτρική ενέργεια	4.28	4.28			0.42	32.61	32.61			7.38	1.88E-02	1.88E-02			3.29E-03
Πλατφόρμα βιοντίζελ															
Biodiesel	0.30	2.73	-0.30	3.12	0.49	7.01	22.76	-2.37	27.05	53.39	7.69E-03	3.04E-02	-2.44E-02	3.46E-02	4.22E-03
Γλυκερίνη	0.30	2.73			4.92	7.01	22.74			79.78	7.69E-03	3.04E-02			2.57E-01
Βιοαέριο	0.75	4.41				13.19	36.81				2.15E-02	5.56E-02			
Αέριο σύνθεσης	0.85	2.78				13.58	25.97				1.22E-02	3.01E-02			
Προπυλενογλυκόλη	1.23	4.39			4.06	23.17	43.56			78.77	1.56E-02	4.51E-02			6.63E-02
Ηλεκτρική ενέργεια	2.53	8.19			0.42	40.42	77.26			7.38	3.64E-02	8.96E-02			3.29E-03

Διερεύνηση παραγόντων που διαμορφώνουν το ύψος της τιμής κάθε δείκτη AKZ

Επίδραση παραγόντων που σχετίζονται με τον τύπο των τεχνολογιών που συνθέτουν το μονοπάτι.

Ο βαθμός ενεργειακής ολοκλήρωσης και ενεργειακής αυτονομίας καθώς επίσης και ο βαθμός ανακύκλωσης είναι καθοριστικοί παράγοντες με προφανή αντίκτυπο σε περιβαλλοντικούς και οικονομικούς δείκτες (Foust et al., 2009; Mu et al., 2010). Για την περίπτωση της αιθανόλης, για το σενάριο της κατανομής επιπτώσεων με βάση το λόγο μαζών, υψηλές τιμές αποδίδονται σε βιοχημικά μονοπάτια παραγωγής, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της ζύμωσης της κυτταρίνης (CC: 3.82 kg CO₂-eq, CED 65.22 MJ-eq) και την αιθανόλη προερχόμενη από ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF) (CC: 3.90 kg CO₂-eq, CED 66.80 MJ-eq). Και οι δύο τρόποι παραγωγής χαρακτηρίζονται από υψηλή ζήτηση θερμικής ενέργειας που αντιστοιχεί περίπου σε 9 kWh/kg-αιθανόλη, 90% από την οποία αποδίδεται στη διεργασία της κλασμάτωσης της βιομάζας και το υπόλοιπο στις διεργασίες μετατροπής των σακχάρων. Αντιθέτως, η αιθανόλη που προέρχεται από τη θερμοχημική οδό απαιτεί περίπου 2.5 kWh/kg-αιθανόλη θερμική ενέργεια (οι αντίστοιχες τιμές των δεικτών είναι CC: 0.80 and 0.81 kg CO₂-eq, CED 13.19 and 13.32 MJ-eq). Η άλλη περίπτωση είναι εκείνη του ιτακονικού οξέος του οποίου η ζήτηση είναι περίπου 30 kWh/kg-ιτακονικού οξέος εκ της οποίας το 66% αποδίδεται στο στάδιο κλασμάτωσης της βιομάζας και το 34% στο στάδιο μετατροπής της γλυκόζης σε ιτακονικό οξύ. Για την περίπτωση της κλασμάτωσης βιομάζας η υψηλή ενεργειακή ζήτηση είναι εξαιτίας των μονάδων λειτουργίας όπως εξάτμιση, ξήρανση και φιλτράρισμα για την καθίζηση και την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος των σακχάρων. Η αναγνώριση αυτών των παραγόντων στο σχεδιασμό και κυρίως σε αρχικά σχεδιαστικά στάδια είναι κρίσιμη για την υλοποίηση της πλέον βιώσιμης λύσης. Επιπλέον, μια πιθανή βελτίωση στην ενεργειακή αυτονομία, είτε εφαρμόζοντας ενεργειακή ολοκλήρωση ή χρησιμοποιώντας παραγωγή θερμότητας κατά την παραγωγή αιθανόλης από την πλατφόρμα παραγωγής σακχάρων λιγνίνης που θα μπορούσε να βελτιώσει την επίδοση αειφορίας θα μπορούσαν να αποτελέσουν πιθανές επιλογές (Mu et al., 2010).

Επίδραση της χημείας των διεργασιών στα αποτελέσματα της AKZ:

Ένας παράγοντας που συμβάλλει στη διαμόρφωση των τιμών του δείκτη εξάντλησης νερού WD είναι ο τύπος της χημείας της διεργασίας. Το νερό σε ένα μονοπάτι σύνθεσης χρησιμοποιείται είτε έμμεσα κατά τη διάρκεια των διεργασιών της παραγωγής βοηθητικών χημικών ουσιών, είτε απευθείας στα στάδια αντίδρασης και προ-επεξεργασίας (π.χ. παραγωγή ολεφινών (αιθυλένιο και προπυλένιο) και στη συνέχεια διαφόρων παράγωγων όπως η ακετόνη, το προπυλενοξειδίο και η προπυλενογλυκόλη) ή ως ενεργειακό μέσο (π.χ. σύστημα παραγωγής ατμού στις διεργασίες αεριοποίησης). Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της επίδρασης της χημείας διεργασίας στις τιμές του δείκτη που εκφράζει τη χρήση του νερού είναι η παραγωγή προπυλενογλυκόλης από αέριο σύνθεσης μέσω της μεθόδου χλωροϋδρίνης (chlorohydrin) και η υδρόλυση του προπυλενοξειδίου. Για τη μέθοδο κατανομής επιπτώσεων με βάση το λόγο μαζών εκτιμάται ότι η χρήση του νερού

είναι 8.72E-02 m³/kg-προπυλενογλυκόλη προερχόμενη από την πλατφόρμα του αερίου σύνθεσης σε σύγκριση με την 1.56E-02 - 4.51E-02 m³/kg-προπυλενογλυκόλη όταν παράγεται από τη γλυκερίνη ως εξαρτώμενο προϊόν από τις διάφορες διεργασίες μετεστεροποίησης.

Επίδραση της σύνθεσης του μονοπατιού στην τιμή της κατηγορίας επίπτωσης

Για πολλούς δείκτες AKZ είναι προφανές ότι σε περιπτώσεις πολλών προϊόντων (π.χ. αιθανόλη, βιοαέριο, προπυλενογλυκόλη, αέριο σύνθεσης) υπάρχει μια διακύμανση των τιμών για ένα συγκεκριμένο προϊόν ανάλογα με την πλατφόρμα ενδιάμεσου χημικού προϊόντος από την οποία αυτό παράγεται. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης από διάφορα μονοπάτια σύνθεσης (ως κύριο προϊόν) μέσω αεριοποίησης (από υπολείμματα ξυλείας) ή μέσω της πλατφόρμας βιοντίζελ από αναβάθμιση βιοαερίου (ως δευτερεύον προϊόν). Ένα άλλο παράδειγμα είναι η περίπτωση της προπυλενογλυκόλης προερχόμενης από αέριο σύνθεσης ή από την πλατφόρμα βιοντίζελ από αφυδάτωση και υδρογόνωση της γλυκερίνης.

Οι τιμές των δεικτών CC, CED και WD, (για τη μέθοδο κατανομής με βάση το λόγο μαζών) αυτών των προϊόντων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4. Ο βαθμός χρήσης της πρώτης ύλης για ένα προϊόν υιοθετείται με τροποποιημένη μορφή από την εργασία των McElroy et al. (2015) και ορίζεται ως ο λόγος της μάζας της πρώτης ύλης (βιομάζας) προς τη μάζα του προϊόντος. Αυτή η παράμετρος, ενδεχομένως γνωστή ακόμη και στα αρχικά στάδια σχεδιασμού, παρέχει πληροφορία η οποία μπορεί να επηρεάζει τις τιμές των δεικτών AKZ.

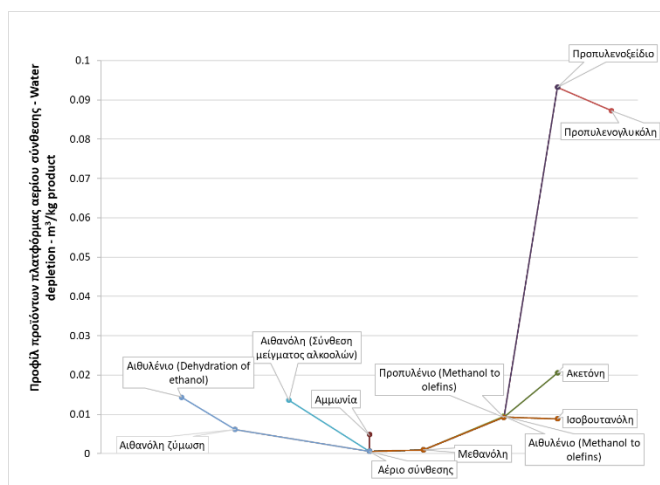
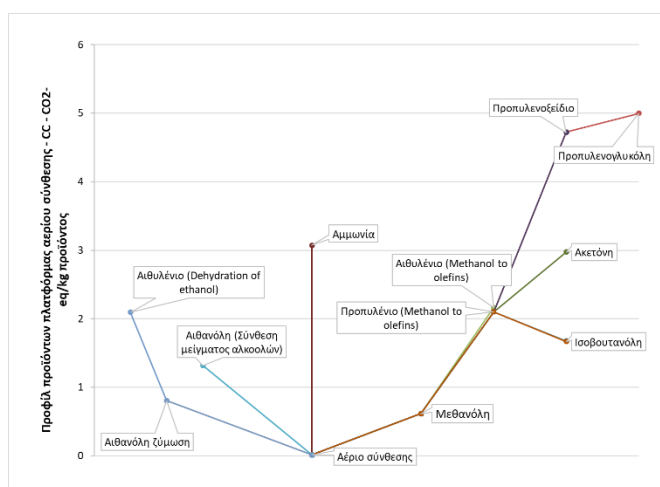
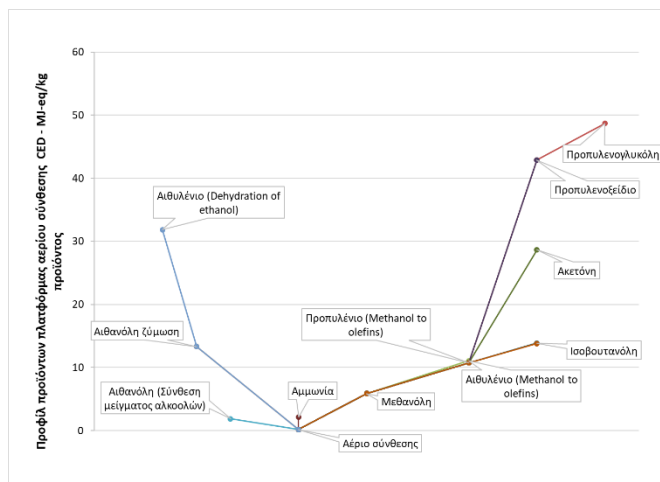
Πίνακας 4. 4 Περιπτώσεις μονοπατιών σύνθεσης όπου φαίνεται η διακύμανση των τιμών των δεικτών AKZ

	CC 100a	CED (μη ανανεώσιμο)	WD (ReCiPe Midpoint (H))	Βαθμός μετατροπής τροφοδοσίας σε προϊόντα
Προϊόντα	kg CO ₂ -eq/kg product	MJ-eq/kg product	m ³ /kg product	kg of biomass feedstock/kg product
Αέριο σύνθεσης – Άμεση αεριοποίηση	0.011	0.13	2.72E-04	0.60
Αέριο σύνθεσης – Έμμεση αεριοποίηση	0.015	0.19	6.06E-04	0.86
Αέριο σύνθεσης – Πλατφόρμα βιοντίζελ – Κραμβέλαιο	[2.666 - 2.777]	[24.345 - 25.965]	[1.64E-02-2.22E-02]	[0.69 - 0.75]
Αέριο σύνθεσης – Πλατφόρμα βιοντίζελ –	[0.849 - 1.120]	[13.583 - 14.659]	[1.22E-02 - 3.01E-02]	[0.71 – 0.74]

	CC 100a	CED (μη ανανεώσιμο)	WD (ReCiPe Midpoint (H))	Βαθμός μετατροπής τροφοδοσίας σε προϊόντα
Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια				
Προπυλενογλυκόλη – πλατφόρμα αερίου σύνθεσης- Έμμεση αεριοποίηση	4.99	48.391	8.73E-02	2.5
Προπυλενογλυκόλη – Πλατφόρμα βιοντίζελ – Κραμβέλαιο	[4.220 - 4.387]	[40.755 - 43.565]	[2.24E-02 - 3.21E-02]	[1.14 - 1.22]
Προπυλενογλυκόλη – Πλατφόρμα βιοντίζελ – Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια	[1.228 - 1.673]	[23.174 - 24.945]	[1.56E-03 - 4.51E-02]	[1.18 - 1.23]

Ένας λόγος για τη διακύμανση των τιμών των δεικτών AKZ θα μπορούσε να είναι η συνολικά απαιτούμενη ποσότητα βιομάζας όλου του μονοπατιού σύνθεσης που είναι ένας συνδυασμός των αποδόσεων των επιμέρους διεργασιών που το αποτελούν. Αυτό είναι εμφανές στην περίπτωση του αερίου σύνθεσης που παράγεται από την αεριοποίηση σε σύγκριση με εκείνη που παράγεται από την πλατφόρμα βιοντίζελ. Αυτός ο συσχετισμός φαίνεται επίσης στην περίπτωση των προϊόντων που παράγονται σε μεταγενέστερο στάδιο ενός μονοπατιού σύνθεσης, όπως στην περίπτωση της προπυλενογλυκόλης σε σχέση με το αέριο σύνθεσης που παράγεται στην αρχή του μονοπατιού.

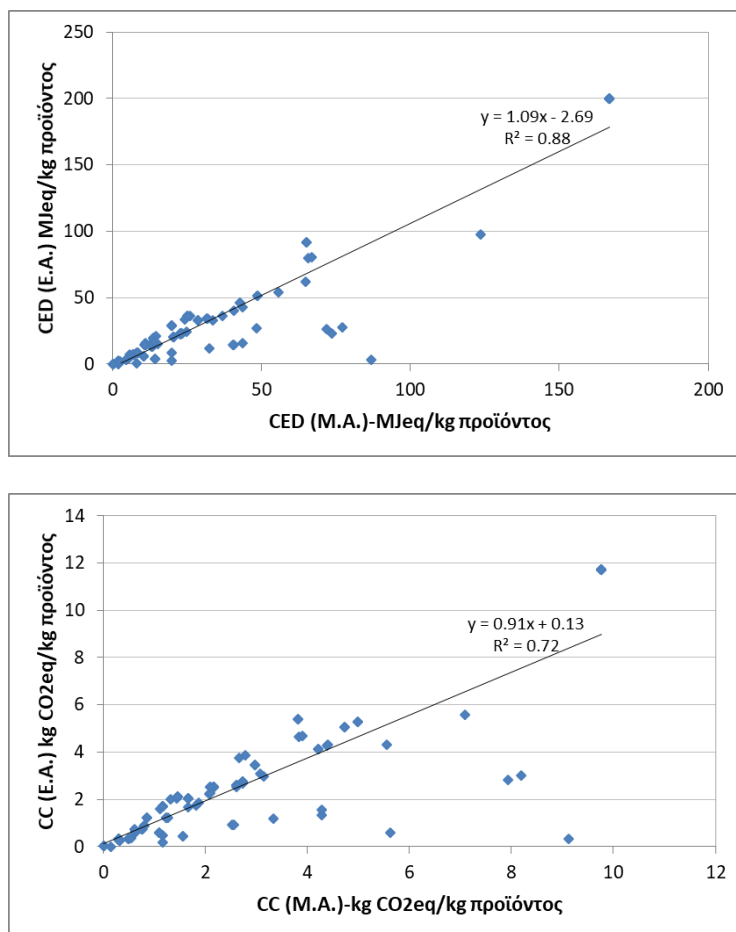
Η ανάλυση ενός μονοπατιού σύνθεσης και η ερμηνεία των αθροιστικών επιπτώσεων μπορεί να υποστηριχθεί από την ανάλυση του περιβαλλοντικού προφίλ όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6 (α, β και γ). Η αποσύνθεση κάθε μονοπατιού σε βήματα (διεργασίες), αναδεικνύει τα περισσότερα συνεισφέροντα στάδια όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που εκφράζει κάθε δείκτης. Στο παράδειγμα που παρουσιάζεται εδώ, έχουν αναλυθεί όλες οι πιθανές πορείες παραγωγής από την πλατφόρμα αερίου σύνθεσης (που παράγεται από την έμμεση αεριοποίηση) (για την κατανομή με βάση το λόγο μαζών/θερμικής ενέργειας). Οι πιο σημαντικές διεργασίες για τους τρεις δείκτες είναι η διεργασία χλωροϋδρίνης (παραγωγή προπυλενοξειδίου από προπυλένιο) ενώ η διεργασία αφυδάτωσης για την παραγωγή αιθυλενίου φαίνεται να έχει αξιοσημείωτη συμβολή στη ζήτηση ενέργειας από ορυκτές πηγές.



Σχήμα 4. 6 Προφίλ δεικτών AKZ για τις περιπτώσεις των CED (a), GWP (b) water depletion (c) για την πλατφόρμα του αερίου σύνθεσης

Επίδραση των μεθόδων κατανομής επιπτώσεων στην τιμή των δεικτών AKZ

Για κάθε δείκτη, η συσχέτιση των τιμών μεταξύ των διαφόρων μεθόδων κατανομής επιπτώσεων θα μπορούσε να δώσει μια καλή εκτίμηση για το βαθμό της διακύμανσης των αποτελεσμάτων μεταβαίνοντας από μία μέθοδο κατανομής σε άλλη. Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson (R^2) για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος που έχουν αναπτυχθεί με σενάρια κατανομής χρησιμοποιώντας το λόγο μαζών/θερμικής ενέργειας και την οικονομική κατανομή ενδεικτικά για τους τρεις δείκτες κυμαίνονται μεταξύ 0.72 και 0.88 (δηλαδή οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές αντιστοιχούν στον δείκτη CC και στον δείκτη CED των ορυκτών καυσίμων, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7). Οι αντίστοιχοι συσχετισμοί των μεθόδων κατανομής επιπτώσεων (με φυσικά και οικονομικά μεγέθη) με την προσέγγιση υποκατάστασης είναι πολύ μικροί υποδεικνύοντας ότι τα υποκαθιστάμενα προϊόντα που επιλέγονται από τις βάσεις δεδομένων AKZ έχουν διαφορετικές τιμές επιπτώσεων που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής τους σε σχέση με εκείνες που αποδίδονται κατά την εφαρμογή των μεθόδων κατανομής επιπτώσεων.



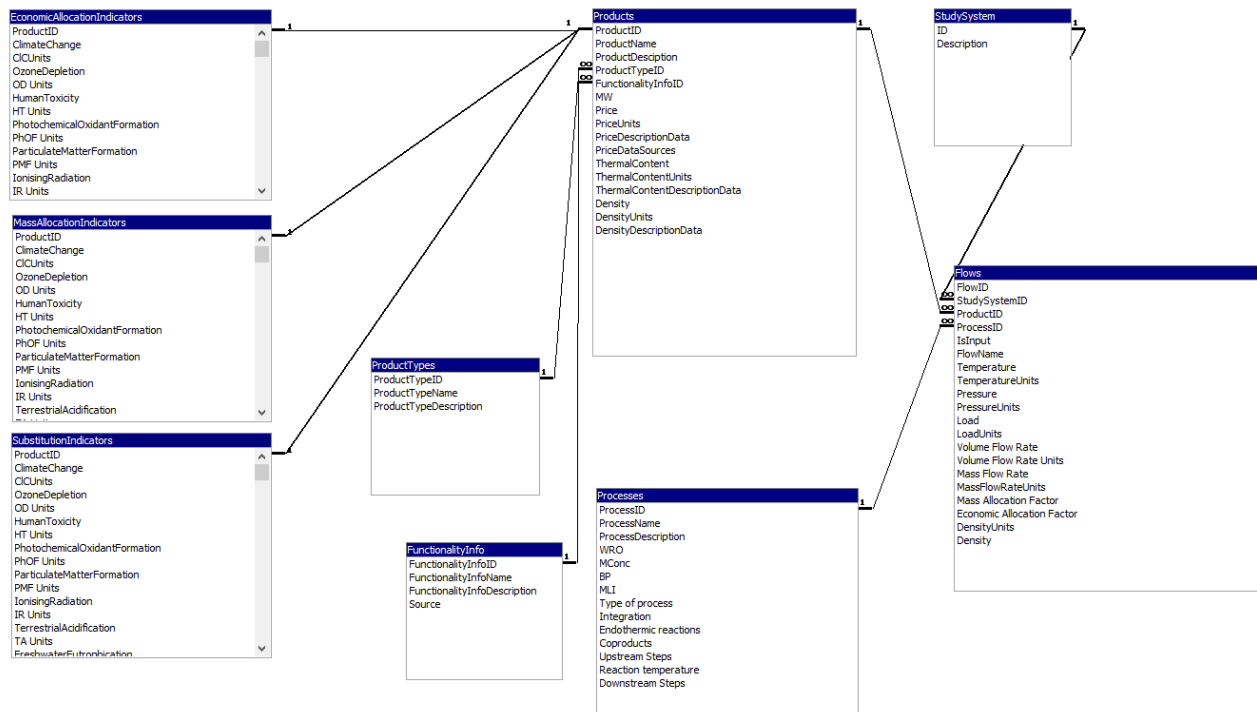
Σχήμα 4. 7 Συσχέτιση δεικτών CED και CC για τις μεθόδους κατανομής επιπτώσεων (E.A. οικονομική κατανομή, M.A. φυσική κατανομή με βάση το λόγο μαζών/θερμικού περιεχομένου)

4.7 Δομή βάσης δεδομένων

Τα δεδομένα που περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες του παρόντος Κεφαλαίου, οργανώνονται σε κατηγορίες και αναπτύσσεται μια σχεσιακή βάση δεδομένων. Στη συνέχεια περιγράφονται οι πίνακες και οι συσχετίσεις τους.

Η βάση δεδομένων (Σχήμα 4. 8) αποτελείται από 9 πίνακες οι οποίοι αφορούν στο χαρακτηρισμό και την περιγραφή των διεργασιών που συνθέτουν το δείγμα που συλλέχθηκε, των ιδιοτήτων (τιμή πώλησης, φυσικές και χημικές ιδιότητες κτλ) των προϊόντων, των χαρακτηριστικών (φυσικών και χημικών) των ροών που αποτελούν ένα σύστημα μελέτης και τις τιμές των δεικτών AKZ για τα προϊόντα μελέτης (κύρια και δευτερεύοντα) οι οποίοι έχουν υπολογιστεί αναλυτικά σύμφωνα με τη μέθοδο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.

Η χρησιμότητα της βάσης δεδομένων έγκειται στη δυνατότητα εμπλουτισμού του συνόλου των δεδομένων καθώς περιλαμβάνει όλες τις πληροφορίες που είναι απαραίτητες για να καταχωρηθεί ένα νέο προϊόν, συνοδευόμενο από πληροφορίες που αντιστοιχούν σε τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών αλλά και για τιμές δεικτών AKZ (εξαρτημένες μεταβλητές).



Σχήμα 4. 8 Απεικόνιση σχεσιακής βάσης δεδομένων

4.8 Κατηγορίες δεδομένων και πίνακες δεδομένων

Η βάση δεδομένων που περιγράφεται στη συνέχεια περιλαμβάνει τους πίνακες με τα αντίστοιχα πεδία τους, την περιγραφή τους και τις συνδέσεις των πληροφοριών.

Διεργασίες

Καταχωρούνται οι πληροφορίες που σχετίζονται με τις διεργασίες (Πίνακας 4. 5). Τέτοιες πληροφορίες αναφέρονται στη λειτουργία (βαθμός μετατροπής της τροφοδοσίας σε ένα προϊόν), στον τύπο της μετατροπής (φυσική, χημική, βιοχημική, θερμοχημική) και άλλες εσωτερικές λειτουργίες που λαμβάνουν χώρα στα όρια μιας διεργασίας μετασχηματισμού ενός προϊόντος σε ένα άλλο.

Πίνακας 4. 5 Διεργασίες

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
# Process ID	String	Κωδικός διεργασίας
Process Name	String	Όνομα διεργασίας
ProcessDescription	String	Περιγραφή διεργασίας
WRO	Double	Παρουσία νερού στην έξοδο του αντιδραστήρα
MConc	Double	Συγκέντρωση κύριου προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα
BP	Double	Διαφορά Σημείου βρασμού μεταξύ του κύριου προϊόντος και των δευτερευόντων προϊόντων
MLI	Double	Δείκτης απώλειας μάζας
Type of process	String	Τύπος διεργασίας (χημική, βιοχημική, θερμοχημική)
Integration	Yes/No	Ενεργειακά ολοκληρωμένη διεργασία ή δυνατότητα ενεργειακής ολοκλήρωσης
Coproducts	Integer	Αριθμός προϊόντων που συμπαράγονται
Upstream Steps	Integer	Μονάδες προ-επεξεργασίας τροφοδοσίας
Downstream Steps	Integer	Μονάδες καθαρισμού/διαχωρισμού προϊόντος
Reaction temperature	Double	Θερμοκρασία αντίδρασης
Endothermic reactions	Yes/No	Ύπαρξη ενδόθερμης αντίδρασης σε μια διεργασία

Κατηγορίες προϊόντων

Ο Πίνακας 4. 6 παρουσιάζει τις κατηγορίες των προϊόντων. Τα προϊόντα μπορεί να είναι τελικά ή ενδιάμεσα δηλαδή να αποτελούν ροές εισόδου σε άλλες διεργασίες που ανήκουν στη βάση

δεδομένων. Επίσης κάθε προϊόν έχει διαφορετικό ρόλο σε μια διεργασία είναι δηλαδή βοηθητική παροχή ενέργειας, χημική πρώτη ύλη, τροφοδοσία βιομάζας κτλ.

Πίνακας 4. 6 Κατηγορίες προϊόντων

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
# Product Type ID	Integer	Κωδικός κατηγορίας προϊόντος
Product Type Name	String	Κατηγορία προϊόντος <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ενέργεια (Βοηθητική παροχή) ▪ Εκπομπές (στο έδαφος, αέρα, υδάτινους αποδέκτες) ▪ Απόβλητο προς επεξεργασία (υγρό,στερεό) ▪ Πόρος-Βιομάζα ▪ Πόρος-Πετρέλαιο ▪ Πόρος-Φυσικό αέριο ▪ Χημικά&Καύσιμα (Ενδιάμεσα προϊόντα ▪ Χημικά&Καύσιμα (Βοηθητικές παροχές στις διεργασίες) ▪ Χημικά&Καύσιμα (Τελικά προϊόντα σε ένα μονοπάτι σύνθεσης) ▪ Ενεργειακό προϊόν (Τελικό προϊόν) πχ ηλεκτρική ενέργεια ή ατμός
Product Type Description	String	Περιγραφή κατηγορίας

Ιδιότητες Προϊόντων

Κάθε προϊόν περιγράφεται από ιδιότητες όπως η τιμή πώλησης, το θερμικό περιεχόμενο (Thermal Content-LHV), η πυκνότητα, το μοριακό βάρος και η μοριακή δομή του.

Πίνακας 4. 7 Προϊόντα

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
#Product ID	Text	Κωδικός προϊόντος
Product Name	Text	Όνομα προϊόντος
Product description	Text	Περιγραφή προϊόντος
Product Type ID	Integer	Τύπος προϊόντος
MW	Double	Μοριακό Βάρος
Price	Double	Τιμή πώλησης
Price Units	String	Μονάδες τιμής πώλησης (πχ €/kg, €/kWh)
Thermal Content	Double	Τιμή κατώτερης θερμογόνου δύναμης
Thermal Content Units	String	Πχ MJ/kg
Density	Double	Τιμή πυκνότητας

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
Density Units	String	Μονάδες πχ kg/m ³
Number of oxygen atoms	Double	Αριθμός ατόμων οξυγόνου σε αλδεύδες κετόνες ή αιθέρες
Number of carbon atoms	Double	Αριθμός ατόμων άνθρακα
Number of all oxygen atoms	Double	Συνολικός αριθμός ατόμων οξυγόνου
Hydrogen to total atoms ratio	Double	Λόγος ατόμων υδρογόνου προς συνολικό αριθμό ατόμων
Number of hydrogen atoms	Double	Αριθμός ατόμων υδρογόνου
Carbon to hydrogen atoms ratio	Double	Λόγος αριθμού ατόμων άνθρακα προς αριθμό ατόμων υδρογόνου

Ρόλος προϊόντων (Λειτουργικών ροών) μιας διεργασίας

Τα προϊόντα εξυπηρετούν διάφορες λειτουργίες και έχουν άλλο ρόλο ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο παράγονται από μια διεργασία.

Πίνακας 4. 8 Λειτουργικά χαρακτηριστικά προϊόντων

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
# FunctionalityInfoID	Integer	Κωδικός λειτουργικότητας προϊόντος
Functionality Info Name	String	Κατηγορία λειτουργικότητας προϊόντος <ul style="list-style-type: none"> ▪ Βασικό προϊόν ▪ Δευτερεύον προϊόν ▪ Άλλο μη-κύριο προϊόν (π.χ. προϊόντα χαμηλής καθαρότητας) ▪ Μη χαρακτηριζόμενο (αέριοι ρύποι, απόβλητα, βοηθητικές παροχές)
FunctionalityInfoDescription	String	Περιγραφή λειτουργικότητας προϊόντος

Ροές προϊόντων

Ο πίνακας των ροών αναφέρεται σε ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά του μονοπατιού σύνθεσης το οποίο παράγει ένα επιθυμητό προϊόν. Κάθε ροή περιγράφεται από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Αντιστοιχεί σε ένα προϊόν με συγκεκριμένες προδιαγραφές (μοριακή δομή, τιμή πώλησης, μοριακό βάρος κτλ) όπως έχει περιγραφεί στον Πίνακα 4.9.
- Εισέρχεται ή εξέρχεται από μια διεργασία
- Έχει ποσοτικά χαρακτηριστικά (παροχή και σύσταση)
- Φυσικές ιδιότητες (πίεση, θερμοκρασία)

Πίνακας 4. 9 Ροές προϊόντων

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
#FlowID	Integer	Κωδικός ροής
#ProductID	Integer	Κωδικός προϊόντος το οποίο αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη ροή
#ProcessID	Integer	Διεργασία με την συνδέεται η ροή
IsInput	Yes/No	Yes-Αν η ροή εισέρχεται No-αν εξέρχεται από τη διεργασία
FlowName	String	Όνομα της ροής (συνήθως ίδιο με το όνομα του προϊόντος στο οποίο αντιστοιχεί)
Study System	String	Σύστημα μελέτης στο οποίο ανήκει η ροή
Temperature	Double	Θερμοκρασία ροής
Temperature Units	String	Μονάδα μέτρησης θερμοκρασίας
Pressure	Double	Πίεση ροής
Pressure Units	String	Μονάδα μέτρησης πίεσης
Load	Double	Ενεργειακό φορτίο
Load Units	String	Μονάδα μέτρησης ενεργειακού φορτίου
Mass Flowrate	Double	Μαζική παροχή
Mass Flowrate Units	String	Μονάδα μέτρησης μαζικής παροχής
Volume Flowrate	Double	Ογκομετρική παροχή
Volume Flowrate Unit	String	Μονάδα μέτρησης ογκομετρικής παροχής
Mass allocation factor	Double	Συντελεστής κατανομής επιπτώσεων βασισμένος σε λόγο μαζών
Economic allocation factor	String	Συντελεστής κατανομής επιπτώσεων βασισμένος σε λόγο τιμών
Density	Double	Πυκνότητα
Density Units	String	Μονάδες μέτρησης πυκνότητας

Συστήματα μελέτης

Στον πίνακα αυτό καταχωρούνται τα συστήματα μελέτης. Σε κάθε σύστημα μελέτης αντιστοιχεί ένας αριθμός ροών που συμμετέχουν στο μονοπάτι σύνθεσης ενός προϊόντος και οι οποίες έχουν καταχωρηθεί στον αντίστοιχο πίνακα (Πίνακας 4.10).

Πίνακας 4. 10 Πίνακας συστημάτων μελέτης

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
#ID	Integer	Κωδικός συστήματος
Description	String	Περιγραφή

Κατηγορίες επιπτώσεων

Οι πίνακες με τις τιμές των δεικτών AKZ, για κάθε προϊόν που είναι καταχωρημένο στη βάση δεδομένων, υπολογισμένες με τις τρεις μεθόδους κατανομής επιπτώσεων έχουν την ακόλουθη δομή.

Πίνακας 4. 11 Δείκτες AKZ ανά kg προϊόντος

Πεδίο	Τύπος	Πληροφορίες
# Product ID	Integer	Κωδικός προϊόντος
Climate change	Double	Όνομα δείκτη AKZ
CIC units	String	Μονάδες μέτρησης δείκτη AKZ
Ozone Depletion	Double	Όνομα δείκτη AKZ
OD units	String	Μονάδες μέτρησης δείκτη AKZ
....		
...		
.....		
CED, non renewable, fossil	Double	Όνομα δείκτη AKZ
CED units	String	Μονάδες μέτρησης δείκτη AKZ

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα επίδοσης μοντέλων στην εκτίμηση δεικτών Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των μοντέλων ως προς την ικανότητά τους να εκτιμούν τις τιμές των δεικτών AKZ, με τις τεχνικές των δέντρων απόφασης και των νευρωνικών δικτύων. Για κάθε τεχνική αναπτύσσονται συνολικά 138 μοντέλα που αντιστοιχούν σε ισάριθμα σύνολα δεδομένων (23 δείκτες AKZ x 3 σενάρια κατανομής επιπτώσεων x 2 σύνολα ανεξάρτητων μεταβλητών, πλήρες ή συνοπτικό).

Τα μοντέλα των δέντρων απόφασης με την καλύτερη επίδοση ως προς την εκτίμηση της κλάσης στην οποία ανήκει η τιμή ενός δείκτη AKZ παρουσιάζονται γραφικά και συζητείται η δομή τους σε σχέση με τους κόμβους και κλάδους. Επίσης, για τα δέντρα αυτά αναδεικνύεται η σημασία των ανεξάρτητων μεταβλητών (predictor importance) και αναλύεται η βαρύτητά τους στην εκτίμηση των δεικτών AKZ.

Τα μοντέλα των νευρωνικών δικτύων αξιολογούνται χρησιμοποιώντας στατιστικούς δείκτες. Από το σύνολο των προτύπων με ικανοποιητική ικανότητα εκτίμησης κατά το στάδιο της επαλήθευσής τους επιλέγεται ένας αριθμός από αυτά για περαιτέρω ανάλυση, καθώς επίσης αναδεικνύονται οι ανεξάρτητες μεταβλητές με τη μεγαλύτερη βαρύτητα.

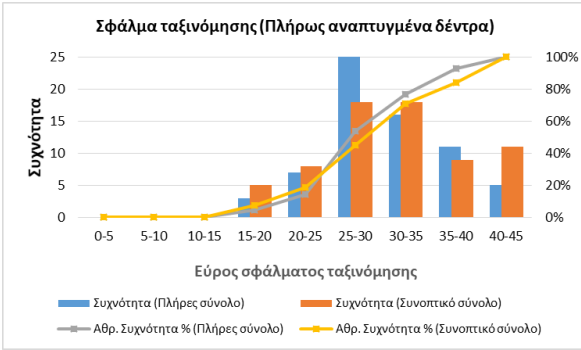
5.2 Υπολογιστικό πλαίσιο εκτίμησης δεικτών AKZ με χρήση δέντρων απόφασης

Η μέση ικανότητα ταξινόμησης των μοντέλων προκύπτει από την επαναληπτική διαδικασία του μέρους εκμάθησης (learning) του αλγορίθμου, που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 3, (Παράγραφος 3.6). Το αποτέλεσμα της εκμάθησης είναι το μέσο "σφάλμα ταξινόμησης" που προκύπτει από την επαναληπτική διαδικασία των 100 τυχαίων διαχωρισμών του συνόλου δεδομένων σε υποσύνολα

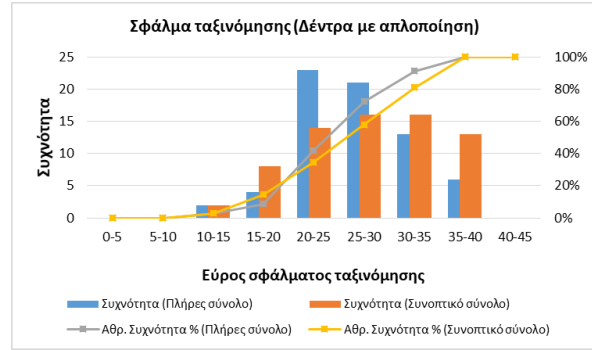
εκπαίδευσης/επαλήθευσης και τη χρήση του υποσυνόλου επαλήθευσης (validation set) στο δέντρο με το βέλτιστο επίπεδο απλοποίησης σε κάθε επανάληψη. Σε κάθε επανάληψη της διαδικασίας αυτής, το βέλτιστο επίπεδο απλοποίησης προκύπτει αφού πρώτα αναπτυχθεί πλήρως ένα δέντρο και στη συνέχεια απλοποιηθεί σε εκείνο το επίπεδο που αντιστοιχεί στο ελάχιστο σφάλμα επαλήθευσης. Το μέσο σφάλμα επαλήθευσης για τα απλοποιημένα και τα πλήρως αναπτυγμένα δέντρα κυμαίνεται μεταξύ 13.4% - 39.9% και 16.1% - 43.8% αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει ότι γενικά αποφεύγεται η υπερπροσαρμογή (overfitting) των μοντέλων.

Στο Σχήμα 5.1 (α, β) παρουσιάζονται τα ιστογράμματα συχνοτήτων του μέσου σφάλματος ταξινόμησης για καθένα από τα 138 μοντέλα τόσο για την πλήρως ανεπτυγμένη μορφή τους όσο και για δέντρα που έχουν υποβληθεί σε απλοποίηση στο βέλτιστο επίπεδο, χρησιμοποιώντας το πλήρες και το συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών. Για τα πλήρως αναπτυγμένα δέντρα η πλειοψηφία των μοντέλων κυμαίνεται σε εύρος του σφάλματος μεταξύ 25% και 35%, ενώ για τα μοντέλα όπου εφαρμόστηκε απλοποίηση η πλειοψηφία τους συγκεντρώνεται στο εύρος 20% - 30% αποδεικνύοντας περαιτέρω την αποφυγή της υπερπροσαρμογής του μοντέλου. Οι τάσεις είναι παρόμοιες και για τα μοντέλα που χρησιμοποιούν το πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών σε σχέση με εκείνα που χρησιμοποιούν το συνοπτικό σύνολο. Η συγκέντρωση της πλειοψηφίας των μοντέλων σε αυτό το εύρος τιμών αποδεικνύει ότι η ταξινόμηση των μονοπατιών σύνθεσης ως προς τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις σε αρχικά στάδια σχεδιασμού έχει ικανοποιητική ακρίβεια.

Μεταξύ των 138 μοντέλων, 53 από αυτά έχουν σφάλμα ταξινόμησης μικρότερο από 25%. Δεκαέξι από αυτά τα 53 μοντέλα έχουν σφάλμα ταξινόμησης μικρότερο από 20%, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Ο πλήρης πίνακας με τα 53 μοντέλα ταξινόμησης και λεπτομέρειες σχετικά με τη διακριτοποίηση των ανεξάρτητων μεταβλητών και των εξαρτημένων μεταβλητών παρέχονται στο Παράρτημα, Πίνακες II 13, II 14 και III 1. Η απόδοση των καλύτερων μοντέλων ταξινόμησης (σφάλμα κάτω του 25%) αναλύεται περαιτέρω στη συνέχεια.



(a)



(β)

Σχήμα 5. 1 Ιστογράμματα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων του σφάλματος ταξινόμησης κατά τη διαδικασία της επαλήθευσης για τα πλήρως αναπτυγμένα (α) και τα κομμένα δέντρα (β)

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1, μεταξύ των μοντέλων ταξινόμησης με την καλύτερη επίδοση ανήκουν δείκτες που έχουν προέλθει από σύνολα δεδομένων και σενάρια κατανομής επιπτώσεων βασισμένων σε φυσικές και οικονομικές παραμέτρους, ενώ σπάνια υπάρχουν μεταξύ αυτών δείκτες με τη μέθοδο υποκατάστασης. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για μοντέλα με εύρος σφάλματος μεταξύ 20% και 25%. Ο δείκτης που αντιστοιχεί στον ευτροφισμό θαλάσσιων οικοσυστημάτων (ME) κυριαρχεί στα δέντρα απόφασης με λιγότερο από 20% σφάλμα τόσο για τα σύνολα δεδομένων που βασίζονται σε κατανομή επιπτώσεων (Mass Allocation (M.A.) και Economic Allocation (E.A.)), όσο και για τα δύο σύνολα ανεξάρτητων μεταβλητών (πλήρες και συνοπτικό). Ο δείκτης δυναμικού σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων (PMF) βρίσκεται μεταξύ των μοντέλων με λιγότερο από 20% μέσο σφάλμα, τόσο για το πλήρες όσο και για το συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών για τις μεθόδους κατανομής επιπτώσεων με φυσικά και οικονομικά κριτήρια. Άλλοι ευρέως χρησιμοποιούμενοι δείκτες που σχετίζονται με τη χρήση ενέργειας, όπως η αθροιστική ζήτηση ενέργειας (CED), ή οι επιπτώσεις που οφείλονται στην απελευθέρωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (κλιματική αλλαγή) αλλά και πιο σύνθετοι δείκτες που εκφράζουν βλάβες στην ανθρώπινη υγεία, περιλαμβάνονται επίσης στα μοντέλα με ικανοποιητική επίδοση (<25%). Για τα δέντρα απόφασης που αντιστοιχούν στα καλύτερα μοντέλα με σφάλμα ταξινόμησης κάτω από 20% και τα οποία βασίζονται στο συνοπτικό σύνολο δεδομένων, τα αντίστοιχα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί με το αναλυτικό σύνολο δεδομένων είναι μέχρι 25% που βρίσκεται στο εύρος του αποδεκτού ορίου σφάλματος. Αυτό δείχνει, επίσης, ότι η διάκριση του σφάλματος μεταξύ 20% και 25% δεν είναι τόσο σαφής και δεν παρέχει προτίμηση στη χρήση ενός δέντρου απόφασης με βάση το πλήρες σύνολο δεδομένων έναντι του συνοπτικού συνόλου.

Πίνακας 5. 1 Μέσο σφάλμα ταξινόμησης για τα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση (μικρότερο από 20%)

Δείκτης AKZ	Μέθοδος κατανομής επιπτώσεων	Μέσο σφάλμα ταξινόμησης δέντρων με απλοποίηση				Μέσο σφάλμα ταξινόμησης πλήρως αναπτυγμένων δέντρων			
		Επαλήθευση	(st.dev)	Εκπαίδευση	(st.dev)	Επαλήθευση	(st.dev)	Εκπαίδευση	(st.dev)
Πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών									
Σφάλμα μικρότερο από 20%									
PMF	M.A.	15.3%	9.1%	9.2%	4.6%	16.5%	2.3%	7.6%	9.5%
TA	M.A.	17.9%	9.0%	11.2%	5.6%	20.4%	2.3%	8.5%	10.6%
ME	M.A.	14.6%	7.2%	9.4%	5.5%	17.0%	1.7%	6.6%	9.0%
HH	M.A.	18.2%	9.2%	11.3%	5.6%	20.4%	3.4%	9.6%	10.6%
ME	E.A.	14.0%	9.0%	10.3%	4.8%	18.7%	2.3%	7.4%	9.9%
NLT	SUB	19.5%	9.4%	13.3%	3.7%	21.4%	2.5%	12.2%	10.3%
Συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών									
Σφάλμα μικρότερο από 20%									
CC	M.A	19.6%	9.0%	10.9%	4.4%	21.1%	2.7%	9.1%	9.3%
PMF	M.A	19.1%	7.4%	15.2%	5.5%	24.6%	2.8%	9.7%	10.1%
ME	M.A	13.7%	8.2%	9.1%	5.2%	16.1%	1.7%	6.8%	9.8%
FD	M.A	17.5%	9.8%	8.2%	4.0%	18.5%	2.1%	6.9%	10.2%
RA	M.A	18.3%	8.4%	8.3%	4.2%	19.4%	2.5%	7.0%	9.1%
TR	M.A	17.9%	8.6%	11.7%	4.6%	20.1%	2.1%	9.2%	9.0%
CED	M.A.	17.3%	10.1%	9.2%	6.1%	18.8%	2.6%	7.1%	11.1%
ME	E.A.	13.4%	7.6%	9.0%	4.5%	18.1%	2.0%	6.4%	10.2%
EQ	E.A.	19.6%	8.6%	17.4%	4.7%	24.4%	2.4%	12.7%	9.5%
NLT	SUB	19.5%	9.9%	15.4%	3.5%	24.9%	2.4%	12.1%	10.3%

Για μια πιο εμπειριστατωμένη ανάλυση των μοντέλων ταξινόμησης χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα των λειτουργικών χαρακτηριστικών του δέκτη (Receiver Operating Characteristics-ROC), γιατί επιτρέπουν εύκολα την απεικόνιση και συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσής τους (Fawcett, 2006). Τα διαγράμματα ROC παρέχουν μια συνδυασμένη αξιολόγηση των μέτρων της ευαισθησίας και εξειδίκευσης για κάθε μοντέλο. Οι γραφικές παραστάσεις των καμπυλών ROC που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2 (α, β), για το πλήρες και συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών, παρουσιάζουν τη μέση τιμή ευαισθησίας και εξειδίκευσης του κάθε μοντέλου ταξινόμησης, κάθε σημείο δηλαδή αντιστοιχεί σε ένα μοντέλο από τα 138 που κατασκευάστηκαν. Υψηλές τιμές ευαισθησίας και οι χαμηλές του μεγέθους 1-εξειδίκευση, ορίζουν την περιοχή των "καλύτερων μοντέλων ταξινόμησης με βάση την επίδοσή τους" που αντιστοιχούν στις θέσεις που

βρίσκονται στην αριστερή άνω γωνία της γραφικής παράστασης. Στα ίδια γραφήματα εμφανίζεται επίσης η τυχαία γραμμή που αντιστοιχεί στο "τυχαίο μοντέλο ταξινόμησης" (random line). Είναι προφανές από το σχήμα ότι κατηγορίες επιπτώσεων όπως ME, PMF, CED, TR και HH παρουσιάζουν καλές επιδόσεις.

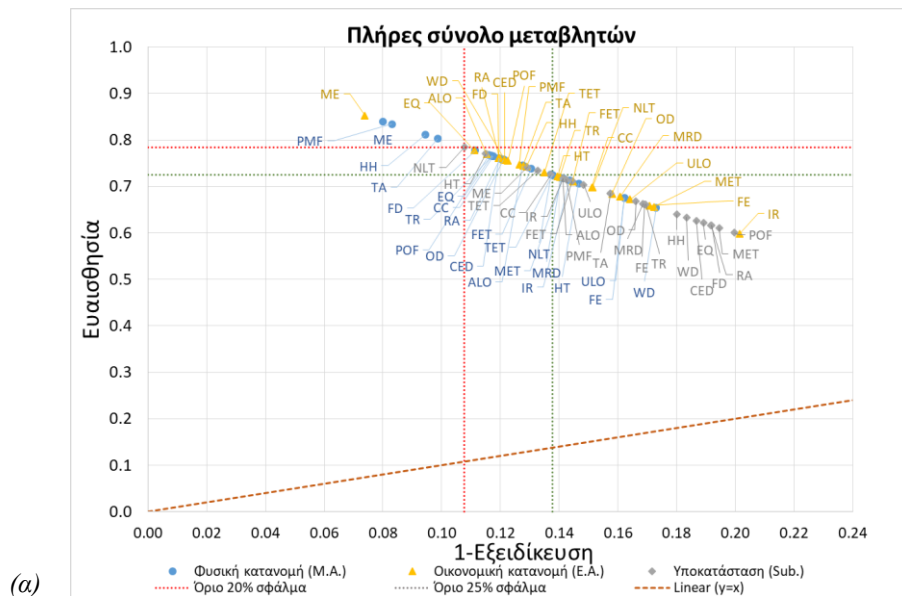
Τα μοντέλα με σφάλμα ταξινόμησης μικρότερο από 20% τόσο για τα πλήρη όσο και για τα συνοπτικά σύνολα μεταβλητών αντιστοιχούν σε τιμές ευαισθησίας μεγαλύτερες από 0.78 και (1-εξειδίκευση) μικρότερες από 0.11. Αντίστοιχα, τα όρια για τα μοντέλα που κυμαίνονται μεταξύ 20% και 25% σφάλματος είναι 0.72 για το δείκτη της ευαισθησίας και 0.14 για το δείκτη (1-εξειδίκευση).

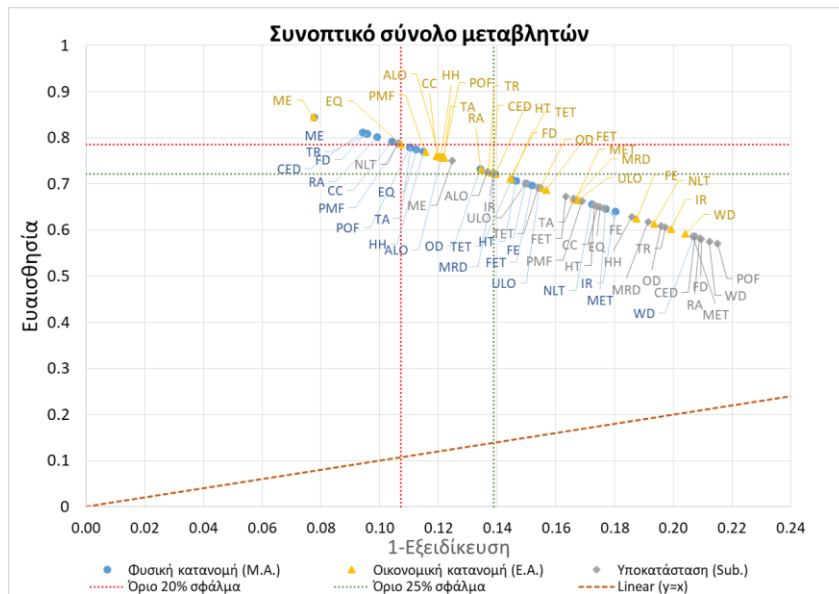
Στο Σχήμα 5.2 (α, β) επιβεβαιώνεται η ασθενέστερη απόδοση των δέντρων απόφασης που έχουν αναπτυχθεί βάσει των δεδομένων με τη μέθοδο υποκατάστασης. Είναι προφανές ότι το είδος των ανεξάρτητων μεταβλητών που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των μονοπατιών σύνθεσης, όπως παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.2, 3.3 και 3.4 του Κεφαλαίου 3, δεν είναι αρκετά ευαίσθητες για να εκφράσουν τον αντίκτυπο των προϊόντων που υποκαθίστανται από την προσέγγιση αυτή. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι η περίπτωση της παραγωγής αιθυλενίου μέσω πέντε συστημάτων μελέτης που χαρακτηρίζονται από την ίδια κύρια αλυσίδα παραγωγής για το αιθυλένιο ([υπολείμματα ξυλείας → (έμμεση αεριοποίηση) → αέριο σύνθεσης, ηλεκτρική ενέργεια], [αέριο σύνθεσης → (διεργασία σύνθεσης) → μεθανόλη, ηλεκτρική ενέργεια], [μεθανόλη → (μεθανόλη προς ολεφίνες) → αιθυλένιο, προπυλένιο, ηλεκτρική ενέργεια]), αλλά από διαφορετικά τελικά σημεία αξιοποίησης του προπυλενίου που συμπαράγεται. Αυτό εξαρτάται από το βαθμό ζήτησης του προπυλενίου είτε ως τελικό προϊόν ή για τη μετατροπή του σε ακετόνη, προπυλενοξείδιο, προπυλενογλυκόλη ή ισοβουτανόλη, διαμορφώνοντας τα αντίστοιχα σενάρια υποκατάστασης δευτερευόντων προϊόντων από τις επιπτώσεις του κύριου προϊόντος που είναι το αιθυλένιο.

Η μεταβολή της τιμής του δείκτη CC (2.54, 2.96, 2.55, 3.47 και 0.54 kg CO₂-eq) αντίστοιχα για κάθε σενάριο υποκατάστασης εξαρτάται από τη διεργασία και τον τρόπο αξιοποίησης του δευτερεύοντος προϊόντος, καθώς επίσης και από τη συμβατική διεργασία που υποκαθίσταται, όπως περιγράφεται στην εργασία των Karka et al. (2017). Παρόλο που ορισμένες ανεξάρτητες μεταβλητές λαμβάνουν έμμεσα υπόψη τις ποσότητες των συμπαραγόμενων προϊόντων (π.χ. CoProds, Steps, Upsteps, DnSteps, MI, RME), η εξαρτημένη μεταβλητή σε μια λεπτομερή μελέτη Αξιολόγησης Κύκλου Ζωής, η οποία στο συγκεκριμένο παράδειγμα είναι ο δείκτης CC της παραγωγής αιθυλενίου, εκτιμάται αφαιρώντας τις αντίστοιχες επιπτώσεις CC των υποκαθιστάμενων συμβατικών διεργασιών από τις επιπτώσεις για τις οποίες είναι υπεύθυνη η παραγωγή αιθυλενίου. Ο υπολογισμός των επιπτώσεων αυτών των διεργασιών δεν είναι στην πράξη μια εύκολα ανακτώμενη πληροφορία, ειδικά κατά τα αρχικά στάδια του σχεδιασμού των διεργασιών. Εάν, ωστόσο, ένα μέρος αυτής της πληροφορίας είναι γνωστό, τότε είναι δυνατόν να

συμπεριληφθεί ως πρόσθετη παράμετρος που θα μπορούσε να βελτιώσει την απόδοση των δέντρων απόφασης με βάση το σενάριο της υποκατάστασης. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να συμπεριληφθεί μια πρόσθετη ανεξάρτητη μεταβλητή που χαρακτηρίζει τις «cradle-to-gate» επιπτώσεις των υποκαθιστάμενων συμπαραγόμενων προϊόντων, η οποία να τις χαρακτηρίζει σε χαμηλού, μεσαίου, ή υψηλού βαθμού και κατόπιν να ελεγχθεί αν η επίδοση του δέντρου απόφασης βελτιώνεται.

Σημειώνεται ότι τα επιλεγμένα όρια που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2 δεν υποδηλώνουν ότι οποιοδήποτε άλλο μοντέλο που βρίσκεται εκτός αυτών των ορίων είναι μη επιθυμητό. Αντίθετα, αυτή η επιλογή έγινε εδώ για να φανεί η προτεραιότητα ορισμένων μοντέλων ταξινόμησης σε σύγκριση με κάποια άλλα και για να γίνει μια ανάλυση σε βάθος εκείνων των μοντέλων με την καλύτερη ικανότητα ταξινόμησης. Επιπλέον, στα διαγράμματα ROC του Σχήματος 5.2, ο βαθμός ανάλυσης του μέτρου της ευαισθησίας είναι πολύ χαμηλότερος από αυτόν της εξειδίκευσης. Στην πράξη, οποιοδήποτε μοντέλο είναι πολύ μακριά από την τυχαία γραμμή μπορεί επίσης να θεωρηθεί αποδεκτό.





(β)

Σχήμα 5. 2 Ευαισθησία και εξειδίκευση των δέντρων απόφασης κατά την επαλήθευση για όλους τους δείκτες AKZ και τα σενάρια κατανομής επιπτώσεων ((α) μοντέλα με πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών και με συνοπτικό (β))

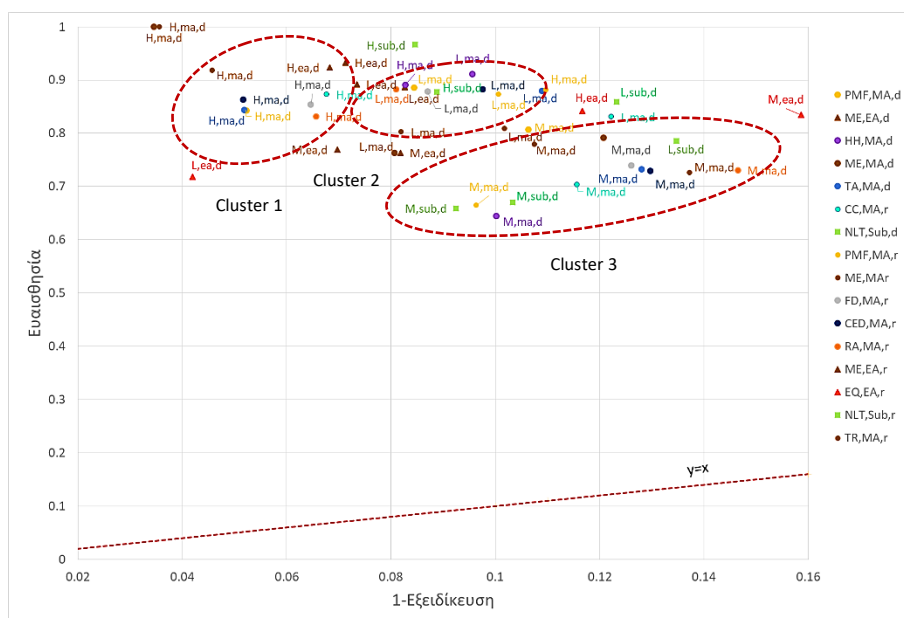
Ανάλυση μοντέλων ταξινόμησης καλύτερης επίδοσης για τις επιμέρους κλάσεις εξόδου

Τα επιλεγμένα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση (σφάλμα ταξινόμησης μικρότερο του 25%) αναλύονται περαιτέρω ως προς την ικανότητά τους να ταξινομούν σωστά κάθε μια από τις τρεις κλάσεις εξόδου. Οι τιμές ακρίβειας ανά κλάση για τα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Η κλάση που αντιστοιχεί σε υψηλή τιμή ενός δείκτη AKZ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επιτυχία πρόβλεψης η οποία ακολουθείται από τη χαμηλή και μεσαία κλάση.

Πίνακας 5. 2 Ακρίβεια πρόβλεψης ανά κλάση για τα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση

Σφάλμα ταξινόμησης	Ακρίβεια εκτίμησης ανά κλάση					
	'Υψηλή'		Χαμηλή		'Μεσαία'	
	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ελάχιστο	Μέγιστο
Πλήρες σύνολο						
<20%	0.90	0.98	0.86	0.91	0.81	0.87
20%-25%	0.79	0.92	0.79	0.95	0.75	0.83
Συνοπτικό σύνολο						
<20%	0.87	0.98	0.83	0.90	0.80	0.86
20%-25%	0.78	0.95	0.79	0.96	0.74	0.83

Οι τιμές ευαισθησίας και εξειδίκευσης ανά κλάση απεικονίζονται στο γράφημα ROC που φαίνεται στο Σχήμα 5.3 (για μοντέλα με σφάλμα <20%) και επιβεβαιώνονται οι τάσεις ακρίβειας για τις επί μέρους κλάσεις εξόδου. Πιο συγκεκριμένα, στην επάνω αριστερή περιοχή των γραφημάτων σχηματίζεται μια συστάδα από κλάσεις που αντιστοιχούν σε υψηλή τιμή των δεικτών AKZ (Cluster 1) και χαμηλή τιμή (Cluster 2). Σε αυτές τις συστάδες βρίσκονται τα δέντρα απόφασης για τους δείκτες HH, ME, CED, RA, PMF, FD, CC, για πλήρη και συνοπτικά σύνολα ανεξάρτητων μεταβλητών. Μια τρίτη συστάδα (Cluster 3) περιλαμβάνει ετικέτες μέσης κλάσης για τους δείκτες CC, HH, RA, TR, EQ, TA, PMF και CED στη δεξιά περιοχή της γραφικής παράστασης που υποδεικνύει μια ασθενέστερη απόδοση σε σύγκριση με τις άλλες δύο κατηγορίες. Η θέση τους σε μεγαλύτερες τιμές στον άξονα που αντιστοιχεί στο μέγεθος (1-εξειδίκευση) δηλώνει ότι παρουσιάζουν ένα υψηλό ψευδώς θετικό ποσοστό.

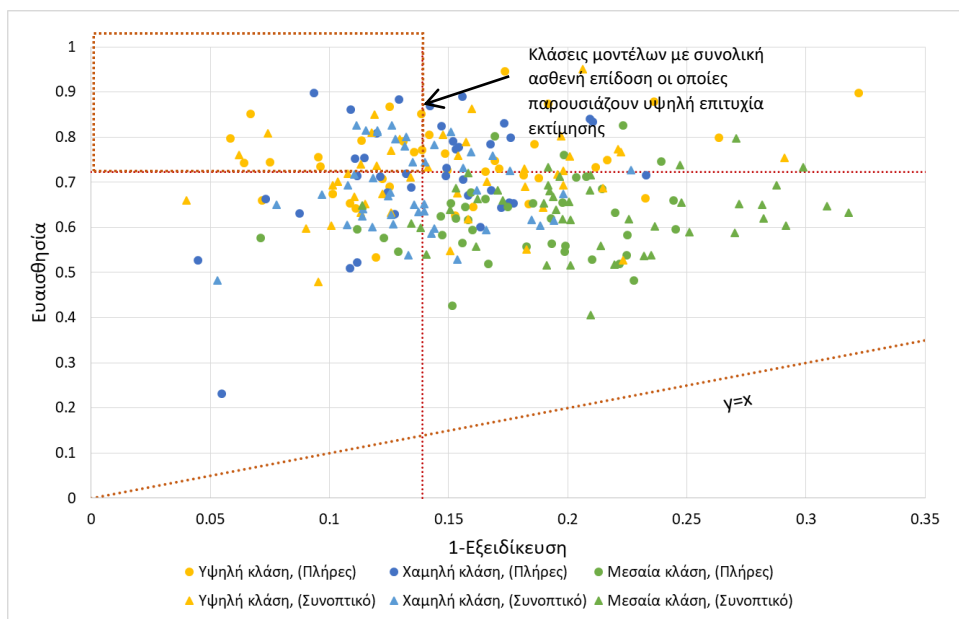


Σχήμα 5. 3 Τιμές ευαισθησίας και εξειδίκευσης ανά κλάση εξόδου για τα μοντέλα με σφάλμα <20% κατά το στάδιο της επαλήθευσης

Ανάλυση μοντέλων ταξινόμησης "ασθενούς επίδοσης" για μεμονωμένες κλάσεις εξόδου

Με τον όρο «ασθενή μοντέλα» χαρακτηρίζονται εκείνα τα μοντέλα με σφάλμα πρόβλεψης μεγαλύτερο από 25%. Τα μοντέλα αυτά αναλύονται περαιτέρω για να εντοπιστούν πιθανές αδυναμίες τους που σχετίζονται με την ταξινόμηση συγκεκριμένων κλάσεων. Στο διάγραμμα

ROC (Σχήμα 5.4) αναπαρίστανται γραφικά τα 85 μοντέλα, κάθε σημείο του οποίου αντιπροσωπεύει την απόδοση μιας εκ των τριών κλάσεων εξόδου. Στις περιοχές του διαγράμματος με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον (δηλαδή η αριστερή κορυφή για ικανοποιητική απόδοση και η κάτω δεξιά για χαμηλή απόδοση), παρατηρούνται ορισμένες σαφείς τάσεις: Στην επάνω αριστερή πλευρά, η παρουσία υψηλής και χαμηλής κλάσης είναι εμφανής για μοντέλα που αναπτύχθηκαν με πλήρη όσο και με συνοπτικά σύνολα ανεξάρτητων μεταβλητών. Στο υπόλοιπο διάγραμμα, η μέση κλάση εξόδου παρουσιάζει έναν αξιοσημείωτο βαθμό διασποράς και για τα δύο σύνολα ανεξάρτητων μεταβλητών που δείχνουν μια ασθενέστερη απόδοση σε σύγκριση με τις άλλες δύο κατηγορίες κλάσεων. Καλή επίδοση για μια κλάση ενός «ασθενούς μοντέλου» θεωρείται η περίπτωση όπου οι τιμές της ευαισθησίας και 1-εξειδίκευση για τη δεδομένη κλάση είναι πάνω από 0.73 και κάτω από 0.14 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές έχουν διαμορφωθεί από τα όρια των μεγεθών αυτών για τα μοντέλα με σφάλμα μικρότερο του 25%.



Σχήμα 5. 4 ROC γράφημα για κλάσεις εξόδου μοντέλων με ασθενή επίδοση πρόβλεψης⁶

Μια λεπτομερέστερη ανάλυση των «ασθενών μοντέλων» με καλές επιδόσεις για τουλάχιστον μία από τις τρεις κλάσεις εξόδου (32 από τα 85 "αδύναμα μοντέλα") είναι διαθέσιμη στο Παράρτημα, (Πίνακας III 2). Τα μοντέλα αυτά αντιστοιχούν σε 16 δείκτες AKZ καθένας από τους οποίους

⁶ Τα κατώτατα όρια (γραμμές κόκκινων σημείων) αντιστοιχούν στα όρια των τιμών ευαισθησίας και εξειδίκευσης των μοντέλων "βέλτιστων επιδόσεων" με μέση τιμή σφάλματος έως 25%, δηλαδή 0,73 και 0,14 αντίστοιχα

προβλέπεται από περισσότερα του ενός μοντέλα ταξινόμησης (σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών και μέθοδος κατανομής επιπτώσεων).

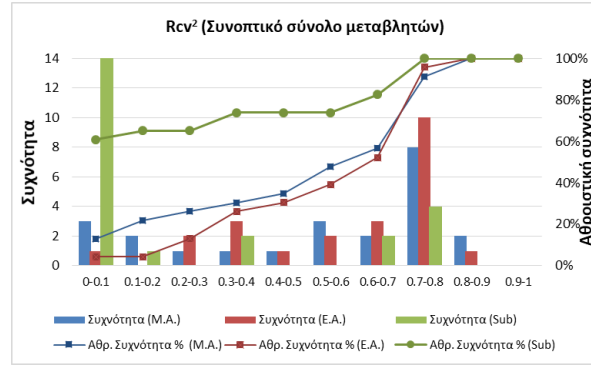
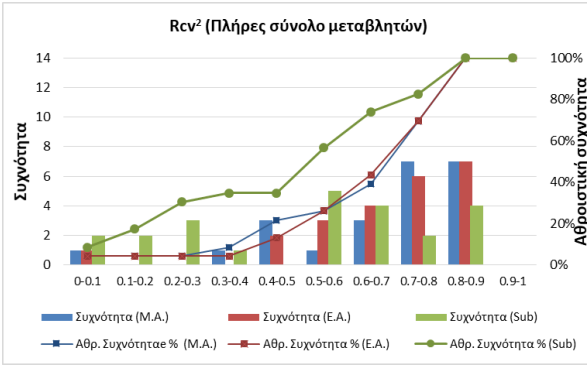
5.3 Υπολογιστικό πλαίσιο εκτίμησης δεικτών AKZ με νευρωνικά δίκτυα

Η ανάπτυξη κάθε προτύπου είναι αποτέλεσμα της επαναληπτικής διαδικασίας εκπαίδευσης και επαλήθευσης. Τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων αναπτύσσονται για εκείνα τα σύνολα τα οποία περνούν επιτυχώς τα κριτήρια ελέγχου ομοιότητας των υποσυνόλων εκπαίδευσης και επαλήθευσης και τα οποία είναι αποτέλεσμα μιας μέσης τιμής επίδοσης 500 επαναλήψεων. Η επαναληπτική διαδικασία παρέχει επίσης και την τιμή της τυπικής απόκλισης η οποία αποτελεί ένα μέτρο αβεβαιότητας της πρόβλεψης. Όταν όλα τα μοντέλα που προκύπτουν από την επαναληπτική διαδικασία συμφωνούν μεταξύ τους τότε η πιθανότητα μιας κακής εκτίμησης κατά τη χρήση του προτύπου σε νέα δεδομένα αναμένεται να είναι χαμηλή.

Η αξιολόγηση των μοντέλων γίνεται με τη χρήση τριών στατιστικών δεικτών, οι οποίοι είναι: Ο συντελεστής προσδιορισμού, R^2_{cv} , ο συντελεστής συσχέτισης Pearson, R^2 , και η ρίζα του μέσου τετραγώνου του σφάλματος, RMSE. Τα μοντέλα κατατάσσονται ως προς την ικανότητά τους να προβλέπουν τους δείκτες AKZ. Αποτέλεσμα της αξιολόγησης είναι η ανάδειξη εκείνων των δεικτών AKZ που μπορούν να προβλεφθούν καλύτερα σε σύγκριση με άλλους για ένα δεδομένο σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών. Παράλληλα, εξετάζεται η επίδραση που έχει η χρήση του πλήρους ή του συνοπτικού συνόλου ανεξάρτητων μεταβλητών και η μέθοδος κατανομής επιπτώσεων στην εκτίμηση ενός συγκεκριμένου δείκτη AKZ.

Η λειτουργική μονάδα, η ροή αναφοράς ως προς την οποία βασίζεται η εκτίμηση και η αξιολόγηση, είναι το 1 kg προϊόντος.

Στο Σχήμα 5.5 (α, β) παρουσιάζονται τα ιστογράμματα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων της μέσης τιμής του συντελεστή προσδιορισμού R^2_{cv} για τα 69 μοντέλα που βασίστηκαν στο πλήρες και τα 69 στο συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε ένα από τα τρία σενάρια κατανομής επιπτώσεων. Για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες σύνολο μεταβλητών η πλειοψηφία συγκεντρώνεται σε τιμές συντελεστών προσδιορισμού μεγαλύτερες από 0.6 (44 μοντέλα), κυρίως, για τα σύνολα δεδομένων που βασίζονται σε σενάρια κατανομής επιπτώσεων με φυσικές και οικονομικές παραμέτρους (M.A και E.A. αντίστοιχα). Για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το συνοπτικό σύνολο δεδομένων, ο μισός περίπου αριθμός των μοντέλων έχει μέσο συντελεστή προσδιορισμού R^2_{cv} που κυμαίνεται στο εύρος 0.6-0.8 ενώ η πλειοψηφία κατανέμεται σε άλλα μικρότερα εύρη τιμών.

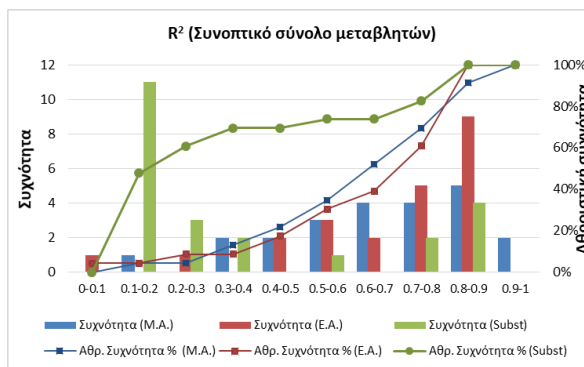
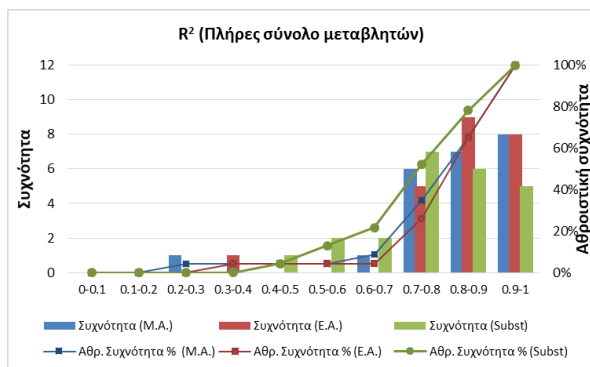


(α)

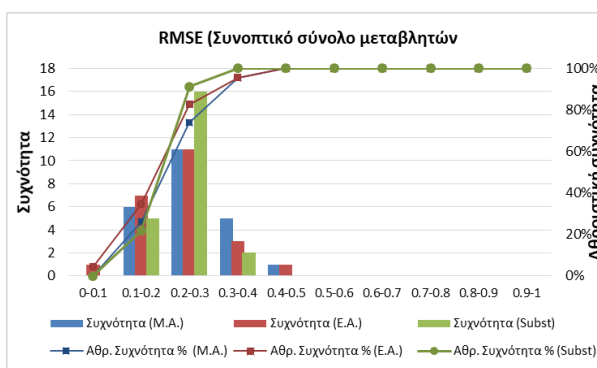
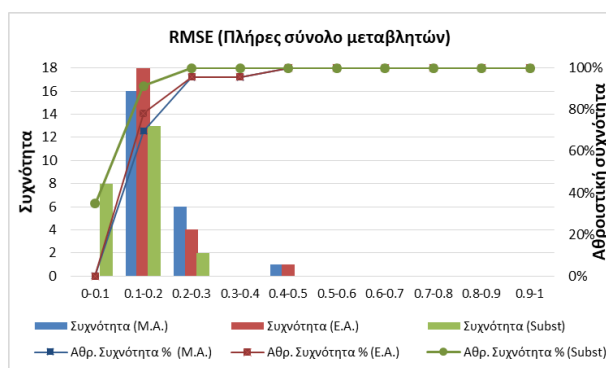
(β)

Σχήμα 5. 5 (α, β) Διάγραμμα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων των τιμών του συντελεστή προσδιορισμού, R_{cv}^2 , για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες και συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών

Αντίστοιχες τάσεις στην κατανομή των αθροιστικών συχνοτήτων παρατηρούνται και για τους άλλους δύο δείκτες, R^2 (Pearson) και RMSE (Σχήμα 5.6, Σχήμα 5.7). Για το δείκτη R^2 και για τα μοντέλα με πλήρες σύνολο μεταβλητών η πλειοψηφία συγκεντρώνεται σε τιμές μεγαλύτερες του 0.7, ενώ για τα μοντέλα με το συνοπτικό σύνολο δεδομένων η κατανομή αυτή είναι πιο διεσπαρμένη σε μικρότερο εύρος τιμών του δείκτη. Για το δείκτη RMSE, ισχύει αντίστοιχη τάση στην κατανομή των τιμών με μεγαλύτερη διασπορά για τα μοντέλα που προέρχονται από το συνοπτικό σύνολο μεταβλητών ενώ οι τιμές του δείκτη δεν πέφτουν κάτω από 0.5.



Σχήμα 5. 6 (α, β) Διάγραμμα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων των τιμών του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες και συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών



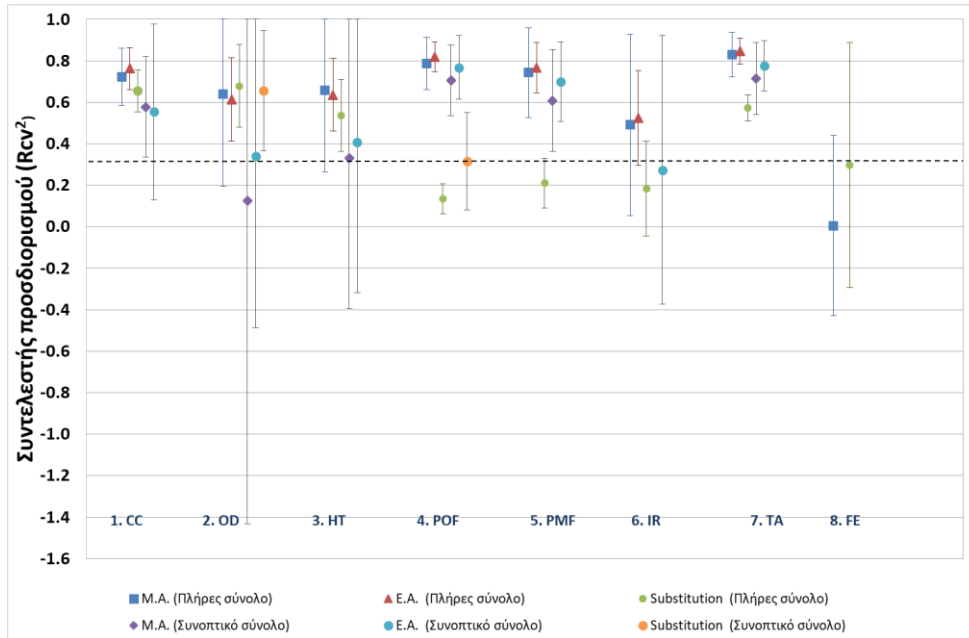
Σχήμα 5. 7 (α, β) Διάγραμμα συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων των τιμών της ρίζας του μέσου τετραγωνικού σφάλματος, $RMSE$, για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες και συνοπτικό σύνολο μεταβλητών

Συνολικά για τα 138 μοντέλα, οι τιμές του R^2_{cv} χαρακτηρίζονται από ένα μεγάλο εύρος οι οποίες ξεκινούν από πολύ χαμηλές, δηλαδή μικρές αρνητικές και κοντά στο μηδέν και φτάνουν μέχρι την τιμή 0.9, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9 (α,β,γ). Υψηλές τιμές R^2_{cv} με μέση τιμή συντελεστή προσδιορισμού κοντά στο 0.8 για όλα τα σενάρια κατανομής επιπτώσεων και για τα δύο σύνολα δεδομένων εκπαίδευσης, παρατηρούνται σε δείκτες οι οποίοι σχετίζονται με χρήση πόρων, όπως ο FD, RA, CED, αθροιστικοί δείκτες που εκφράζουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα, όπως οι EQ, TR, και HH και άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και παρεμβάσεις στα οικοσυστήματα, όπως TA, TET ULO, ALO, NLT. Οι μικρότερες τιμές παρατηρούνται σε δείκτες των οποίων τα μοντέλα έχουν εκπαιδευτεί και επαληθευτεί με δεδομένα βασισμένα σε κατανομή επιπτώσεων με τη μέθοδο της υποκατάστασης (Sub) με χαρακτηριστικά παραδείγματα τους δείκτες HT, OD, POF, PMF, IR, FET, MET, TA και CC. (Σημείωση: τα μοντέλα που έχουν τιμές R^2_{cv} πολύ κοντά στο μηδέν δεν παρουσιάζονται στο διάγραμμα καθώς δεν αποτελούν αντικείμενο περαιτέρω έρευνας λόγω της χαμηλής τους ικανότητας να εκτιμούν τιμές δεικτών AKZ).

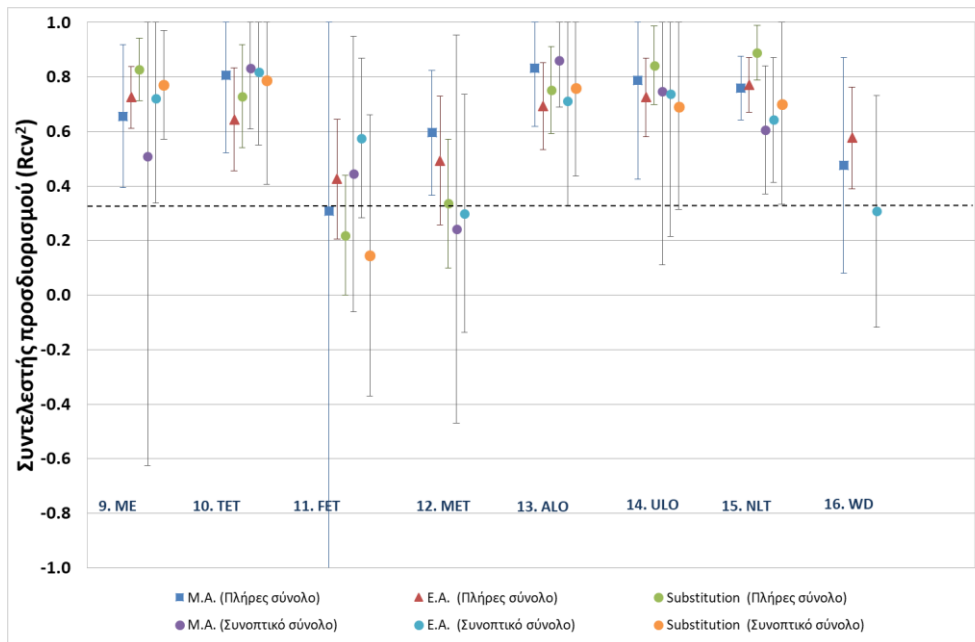
Παρατηρείται, επίσης, ότι οι τιμές του συντελεστή προσδιορισμού R_{cv}^2 είναι μεγαλύτερες για τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών σε σχέση με τα αντίστοιχα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με το συνοπτικό σύνολο μεταβλητών. Πιο συγκεκριμένα, η διαφορά αυτή είναι πιο έντονη για τα μοντέλα που βασίζονται στη μέθοδο με υποκατάσταση (Sub.) για διάφορους δείκτες AKZ με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα τους δείκτες, όπως CC, PMF, IR, TA, όπου η μείωση της επίδοσης επιλέγοντας το συνοπτικό σύνολο για έναν συγκεκριμένο δείκτη AKZ, φτάνει έως και 100%, και για μοντέλα που βασίζονται στη μέθοδο M.A. με χαρακτηριστικές περιπτώσεις τους δείκτες IR, OD, WD και FE, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 80% και 100%. Λιγότερο ευαίσθητοι από την επιλογή του αριθμού των ανεξάρτητων μεταβλητών είναι δείκτες, όπως CC, POF, PMF, ALO, ULO, των οποίων η ελάττωση του R_{cv}^2 φτάνει μέχρι 20%.

Κατά το στάδιο της επαλήθευσης ενός μοντέλου, οι τιμές του R_{cv}^2 προκύπτουν από τη συσχέτιση των πραγματικών τιμών του δείγματος επαλήθευσης και των προβλέψεων του μοντέλου. Για να εξεταστεί αν υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση των τιμών αυτών η τιμή του R_{cv}^2 συγκρίνεται με την κρίσιμη τιμή της κατανομής Pearson. Η κρίσιμη τιμή για αβεβαιότητα $\alpha=0.01$ και για βαθμούς ελευθερίας (μέγεθος του δείγματος επαλήθευσης μειωμένο κατά 2) $df=18-2=16$ είναι $r=0.59$.

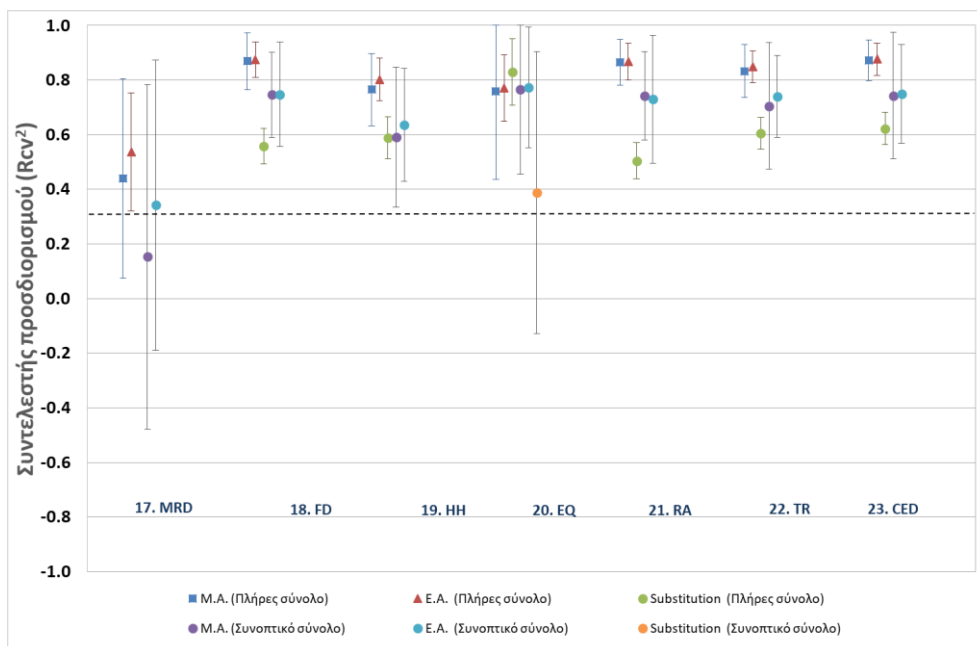
Οι τιμές του συντελεστή προσδιορισμού R_{cv}^2 συγκρίνονται με την τιμή του r υψωμένη στο τετράγωνο ($R^2=0.32$). Σύμφωνα με αυτό το όριο προκύπτει ότι 59 μοντέλα που βασίζονται στο πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών και 43 βασισμένα στο συνοπτικό σύνολο περνούν αυτό το όριο. Αυτό σημαίνει ότι οι εκτιμήσεις των μοντέλων για το σύνολο επαλήθευσης και οι πραγματικές τιμές των δεικτών για αυτό το σύνολο εμφανίζουν ισχυρή συσχέτιση και μάλιστα όσο πιο μεγάλες είναι οι τιμές του R_{cv}^2 και κοντά στην τιμή 1 τότε τόσο πιο ικανοποιητική είναι η εκτίμηση του μοντέλου. Η πλειοψηφία των μοντέλων είναι πάνω από την κρίσιμη τιμή του συντελεστή Pearson για επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.01$.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5. 8 (α,β,γ) Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συντελεστή προσδιορισμού (R^2_{cv}) για τα 138 μοντέλα.

Σύγκριση αποτελεσμάτων με το εργαλείο FineChem

Στον Πίνακα 5.1 δίνονται οι μέσες τιμές του συντελεστή προσδιορισμού που προέκυψαν από τα μοντέλα της παρούσας μεθόδου και αντίστοιχα οι τιμές δεικτών που υπολογίστηκαν στις εργασίες των Wernet et al. (2008), Wernet et al. (2009) και οι οποίες οδήγησαν στην ανάπτυξη του εργαλείου FineChem. Το FineChem δίνει εκτιμήσεις για την αξιολόγηση επιπτώσεων που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής προϊόντων χημικής βιομηχανίας παραγόμενα από ορυκτούς πόρους. Τα αποτελέσματα του FineChem, δίνονται όχι μόνο για τους δείκτες CED και CC, αλλά και για τους τρεις δείκτες τελικού σημείου και τον αθροιστικό δείκτη της μεθόδου αξιολόγησης επιπτώσεων κύκλου ζωής, Ecoindicator (Goedkoop & Spriensma, 2001). Στην παρούσα μέθοδο για τους αντίστοιχους δείκτες χρησιμοποιείται η ReCiPe. Το FineChem βασίστηκε σε δεδομένα προερχόμενα από βιομηχανικές μονάδες και αφορά σε ώριμες τεχνολογίες. Στην περίπτωση αυτή, η προσέγγιση του FineChem εφαρμόστηκε σε μια διαφορετική περιοχή, εκείνη των διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας και τροποποιήθηκε ενσωματώνοντας ανεξάρτητες μεταβλητές σχετικές με τη λειτουργία των διεργασιών. Τα αποτελέσματα μπορεί να μην είναι άμεσα συγκρίσιμα, όμως, παρατίθενται για να διευκολυνθεί η σύγκριση ως προς τον βαθμό επιτυχίας των μοντέλων της παρούσας μεθόδου σε δείκτες τελικού σημείου, όπως ο HH, EQ και RD, TR, καθώς και των μεθόδων μεταξύ τους. (Σημείωση: Στον Πίνακα 5.1 τα αποτελέσματα της παρούσας μεθόδου

δίνονται για κάθε μέθοδο κατανομής επιπτώσεων ξεχωριστά, ενώ για το εργαλείο FineChem δεν υπάρχει τέτοια διάκριση. Επίσης, οι τρεις τιμές που αντιστοιχούν σε κάθε δείκτη σύμφωνα με την εργασία των Wernet et al. (2008) προκύπτει ως αποτέλεσμα τριών διαφορετικών μοντέλων με 17, 6 και 2 σύνολα ανεξάρτητων μεταβλητών, αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις που για τα μοντέλα της παρούσας μεθόδου δεν αναφέρονται τιμές, αυτό σημαίνει ότι η τιμή του R^2_{cv} είναι μηδέν ή αρνητική).

Πίνακας 5. 3 Σύγκριση αποτελεσμάτων της προτεινόμενης μεθόδου και των αποτελεσμάτων του εργαλείου FineChem

Πλήρες σύνολο	Συνοπτικό σύνολο		FineChem tool		
	R^2_{cv}	Τυπική απόκλιση	R^2_{cv}	Τυπική απόκλιση	
<i>Αθροιστικοί δείκτες</i>					
HH, M.A.	0.77	0.13	0.59	0.26	0.53(0.27), 0.55(0.28), 0.23(0.53) (Wernet et al., 2008)
HH, E.A.	0.80	0.08	0.64	0.21	
HH, SUB	0.59	0.38	-	-	
EQ, M.A.	0.76	0.32	0.77	0.31	0.55(0.39), 0.61(0.28), 0.16 (1) (Wernet et al., 2008)
EQ, E.A.	0.77	0.12	0.77	0.22	
EQ, SUB	0.83	0.23	0.39	0.52	
RD, M.A.	0.87	0.08	0.74	0.16	0.44(0.44), 0.56(0.27), 0.3(0.34) (Wernet et al., 2008)
RD, E.A.	0.87	0.07	0.73	0.23	
RD, SUB	0.50	0.50	-	-	
TR, M.A.	0.83	0.10	0.71	0.23	0.45(0.44), 0.46(0.36), 0.28(0.54) (Wernet et al., 2008) 0.69 (0.12) (Wernet et al., 2009)
TR, E.A.	0.85	0.06	0.74	0.15	
TR, SUB	0.61	0.41	-	-	
<i>Ενεργειακοί δείκτες</i>					
CED, M.A.	0.87	0.08	0.74	0.23	0.41(0.46), 0.43(0.5), 0.25(0.45) (Wernet et al., 2008) 0.58 (0.13) (Wernet et al., 2009)
CED, E.A.	0.88	0.06	0.75	0.18	
CED, SUB	0.62	0.40	-	-	
<i>Δείκτες που σχετίζονται με περιβαλλοντικά φαινόμενα</i>					
CC, M.A.	0.72	0.14	0.58	0.24	0.33(1.02), 0.37(0.36), -0.02(0.86) (Wernet et al., 2008) 0.41 (0.23) (Wernet et al., 2009)
CC, E.A.	0.76	0.10	0.55	0.42	
CC, SUB	0.65	0.36	-	-	

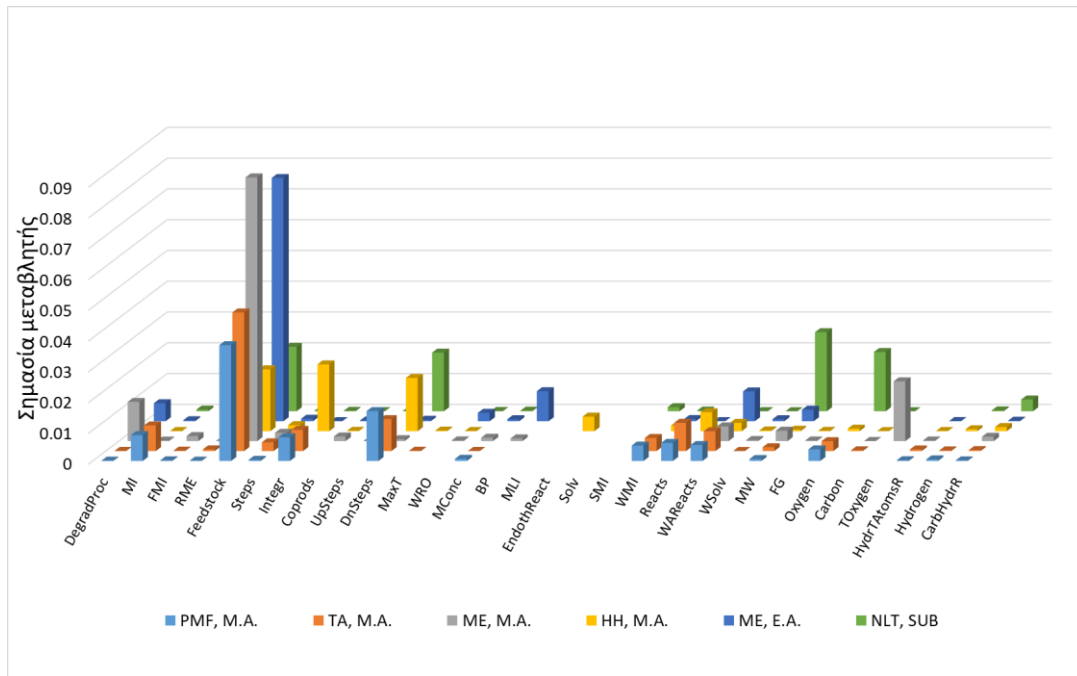
5.4 Ανάλυση της δομής των προτύπων και εξόρυξη γνώσης

5.4.1 Εξόρυξη πληροφορίας από τη δομή των δέντρων απόφασης

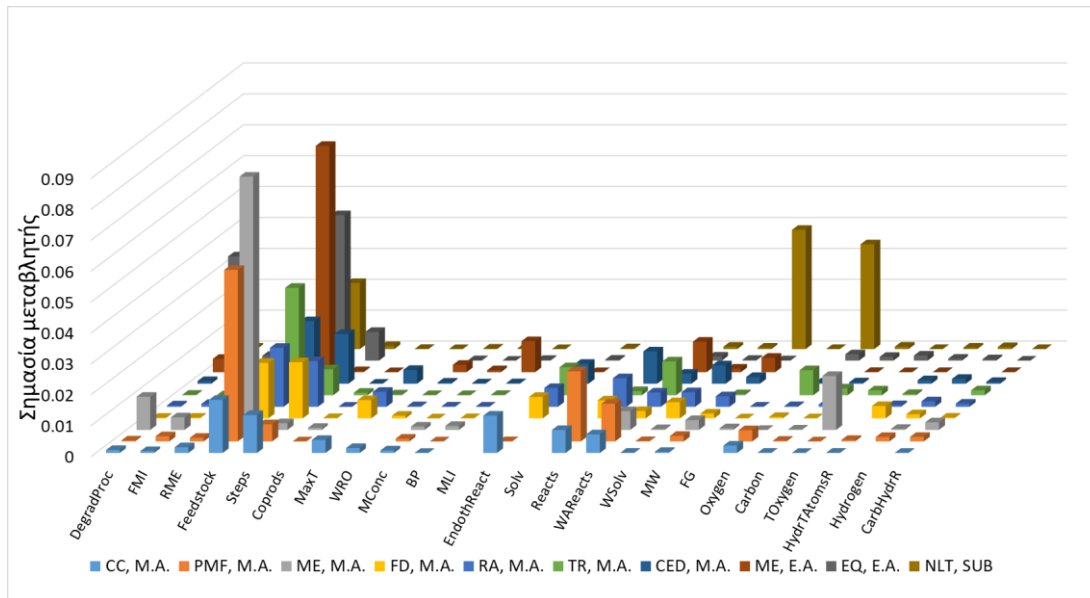
Η σημασία (*importance*) των ανεξάρτητων μεταβλητών εκφράζει πόσο ισχυρή είναι η συσχέτισή τους με κάθε κλάση, δείχνει δηλαδή τη συνεισφορά των ανεξάρτητων μεταβλητών στην εκτίμηση κάθε κλάσης. Η σημασία αυτή προσδιορίζεται ποσοτικά λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση του ρίσκου από έναν προηγούμενο προς τον επόμενο κόμβο λόγω της διάσπασης των δεδομένων σε κάθε ανεξάρτητης μεταβλητή και της διαίρεσης αυτού του μεγέθους με το συνολικό αριθμό των κόμβων του δέντρου (Matlab Version R2016a).

Η επίδραση των μεταβλητών εκφρασμένη σε όρους σημασίας για τα μοντέλα ταξινόμησης με τις καλύτερες επιδόσεις (<25% σφάλμα) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9. Όπως παρατηρείται, ο τύπος βιομάζας ως ανεξάρτητη μεταβλητή (*Feedstock*) αποτελεί σημαντικό παράγοντα και για τις δύο ομάδες ανεξάρτητων μεταβλητών. Ομοίως, οι παράμετροι που σχετίζονται με τη χημεία των διεργασιών, όπως η χρήση χημικών στις αντιδράσεις (*Reacts*) και το ποσοστό των διεργασιών που χρησιμοποιούν νερό και αέρα στις χημικές αντιδράσεις (*WAreacts*) φαίνεται να συμμετέχουν σχεδόν σε όλα τα μοντέλα. Συγκεκριμένα, η πρώτη μεταβλητή (*Reacts*) συμμετέχει με μεγαλύτερη βαρύτητα σε δείκτες όπως ο PMF, CC και TA, σε ενεργειακούς δείκτες, όπως CED, RA και FD και σε δείκτες τελικού σημείου, όπως HH και Total Recipe TR ενώ η δεύτερη μεταβλητή συνεισφέρει σε όλους τους δείκτες AKZ. Μεταβλητές που σχετίζονται με την κατανάλωση ενέργειας και την πολυπλοκότητα της διεργασίας, όπως ο βαθμός ενεργειακής ολοκλήρωσης (*Integr*), ο αριθμός των διεργασιών που συνθέτουν το μονοπάτι παραγωγής (*Steps*) και τα στάδια διαχωρισμού και καθαρισμού μετά την έξοδο του προϊόντος από τον αντιδραστήρα (*DnSteps*) είναι επίσης σημαντικά χαρακτηριστικά στα μοντέλα που βασίζονται στο πλήρες σύνολο μεταβλητών που συμβάλλουν σε δείκτες που σχετίζονται με εκπομπές και ρύπανση και σε αθροιστικούς δείκτες που εκφράζουν βλάβες στην ανθρώπινη υγεία (HH).

Στα μοντέλα που προέρχονται από το συνοπτικό σύνολο, οι μεταβλητές που σχετίζονται με την πολυπλοκότητα της διεργασίας και την ενέργεια (*MaxT*, *EndothReacts*, *CoProds*, *Steps*) εμφανίζονται να συμμετέχουν σε περισσότερα μοντέλα. Γενικά, οι παράμετροι που σχετίζονται με τη μοριακή δομή φαίνεται να έχουν μικρή σημασία τόσο σε λεπτομερή όσο και σε συνοπτικά μοντέλα ενώ αξιοσημείωτη είναι η παρουσία του μοριακού βάρους (*MW*) κυρίως στους δείκτες RA, ME και NLT, και ο αριθμός ατόμων οξυγόνου σε αλδεΐδες, κετόνες και αιθέρες (*Oxygen*) στους δείκτες PMF, TA, TR, NLT.



(α)



(β)

Σχήμα 5. 9 Μέση τιμή σημασίας για τα μοντέλα με την καλύτερη επίδοση για τα μοντέλα με πλήρες (α) και συνοπτικό (β) αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών

5.4.2 Σημασία ανεξάρτητων μεταβλητών των νευρωνικών δικτύων

Στη βιβλιογραφία έχει προταθεί ένας αριθμός από μεθόδους οι οποίες εξετάζουν την συνεισφορά κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής στην απόκριση ενός μοντέλου. Τέτοιες εργασίες ανασκόπησης έχουν προταθεί από τους Papadokostantakis et al. (2006) και Gevrey et al. (2003). Μεταξύ των μεθόδων αυτών είναι η σταδιακή προσθήκη ή αφαίρεση ανεξάρτητων μεταβλητών (Forward and backward stepwise variable selection) και η επανεκπαίδευση του δικτύου. Στις τεχνικές αυτές, μετά την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ανεξάρτητης μεταβλητής εκτιμάται η νέα τιμή του στατιστικού δείκτη στη βάση του οποίου γίνεται η αξιολόγηση. Όσο πιο μεγάλη είναι η μεταβολή τόσο πιο σημαντική είναι η μεταβλητή. Παραλλαγή αυτής της μεθόδου και για να μην απαιτείται η επανεκπαίδευση του δικτύου είναι να διατηρείται κάθε φορά σταθερή η τιμή μιας ανεξάρτητης μεταβλητής πχ. στη μέση τιμή της και να επανεκτιμάται η τιμή του στατιστικού δείκτη. Αντίστοιχη μέθοδος είναι η Sequential zeroing of weights (SZWs) των Nord and Jacobsson (1998) που εκτιμά τη μείωση της απόκρισης του εκπαιδευμένου δικτύου όταν τα βάρη που συνδέουν τη μεταβλητή i με τους κόμβους της κρυφής στοιβάδας μηδενιστούν. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ένας στατιστικός δείκτης, όπως το RMSE ή R^2_{cv} , μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναδείξει την επίδραση μιας μεταβλητής, μέσω της διαφοράς στο R^2_{cv} .

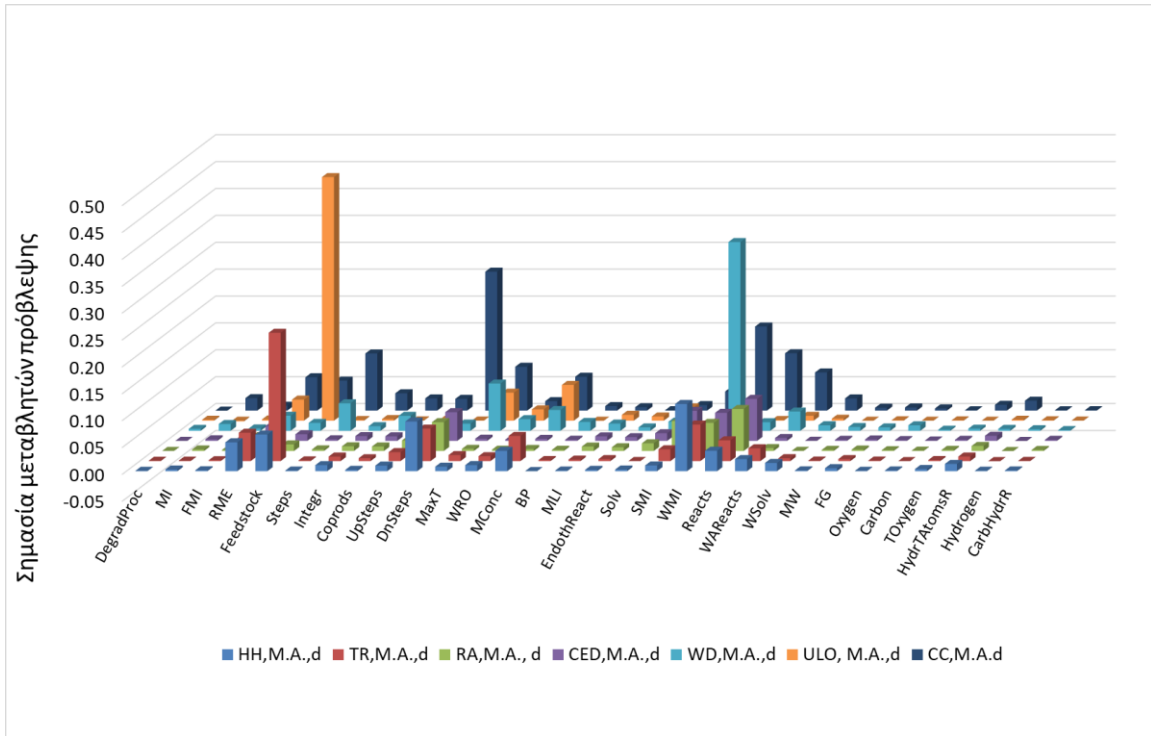
Ο βαθμός επίδρασης των μεταβλητών υπολογίστηκε στην παρούσα ανάλυση χρησιμοποιώντας την παραλλαγή της πρώτης μεθόδου (Backward stepwise variable selection). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το δίκτυο εκπαιδεύεται με όλα τα δεδομένα του δείγματος και στη συνέχεια σε κάθε βήμα, κάθε μεταβλητή παίρνει μια σταθερή τιμή (ίση με τη μέση τιμή της) για όλες τις παρατηρήσεις. Σε κάθε τέτοιο βήμα, το αρχικά εκπαιδευμένο νευρωνικό δίκτυο χρησιμοποιείται και επαληθεύεται με το νέο τροποποιημένο σύνολο δεδομένων. Η διαφορά στο R^2_{cv} χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της επίδρασης κάθε μεταβλητής και όσο πιο μεγάλη είναι τόσο πιο σημαντική θεωρείται η μεταβλητή. Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των νευρωνικών δικτύων (αριθμός κέντρων και βάρη) για διάφορους δείκτες AKZ, για τα μοντέλα που προέκυψαν από την επαναληπτική μέθοδο εκπαίδευσης/επαλήθευσης και για τα τελικά μοντέλα που προκύπτουν από τη χρήση του συνόλου των δεδομένων. Τα τελικά μοντέλα συνοδεύονται από την τιμή του R^2_{cv} η οποία προκύπτει από την εκπαίδευση του δικτύου μία φορά χρησιμοποιώντας το σύνολο των δεδομένων.

Η σημασία των μεταβλητών εξετάζεται για επιλεγμένα μοντέλα των οποίων ο συντελεστής προσδιορισμού που υπολογίστηκε είναι μεγαλύτερος από την κρίσιμη τιμή της κατανομής Pearson και τα οποία ταυτόχρονα αφορούν σε δείκτες AKZ που έχουν πρακτική σημασία και προτείνονται στη βιβλιογραφία για την πρακτική αξία τους κατά την εκτίμηση της περιβαλλοντικής ταυτότητας μιας διεργασίας (Cordella et al., 2013; Hoekstra & Hung, 2002; Hoekstra, 2009; De Benedetto & Klemes, 2009).

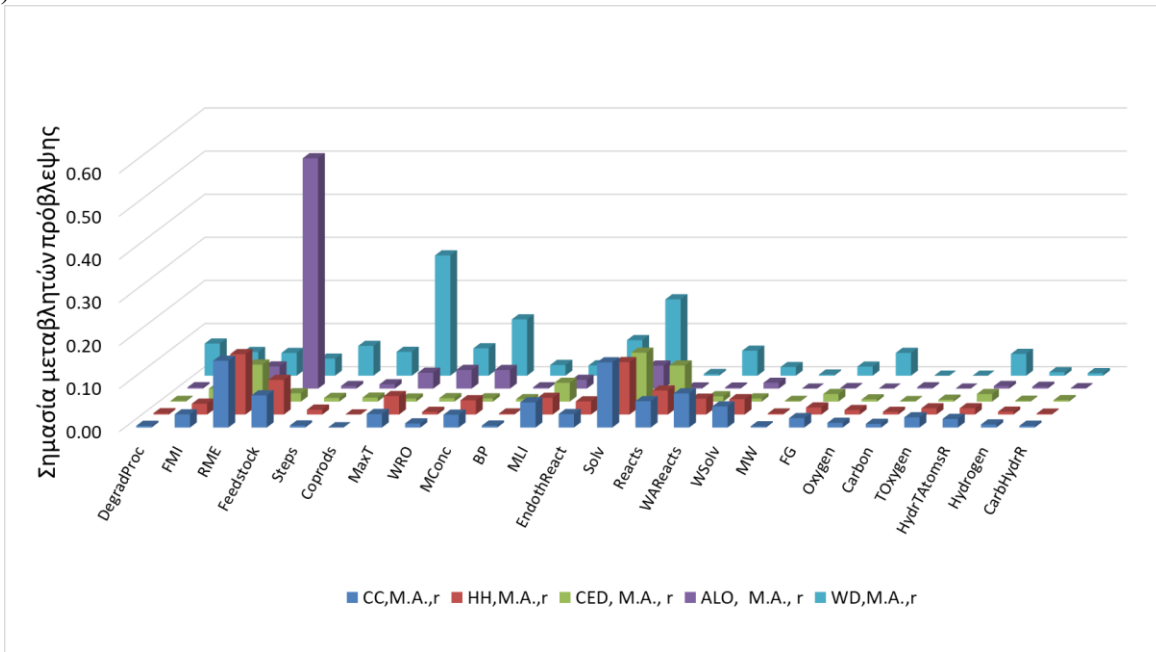
Πίνακας 5. 4 Σύγκριση αποτελεσμάτων της προτεινόμενης μεθόδου και των αποτελεσμάτων του εργαλείου *FineChem*

	Αριθμός συνόλων εκπαίδευσης/επαλήθευσης	Μοντέλο προερχόμενο από 500 επαναλήψεις εκπαίδευσης/επαλήθευσης				Τελικό μοντέλο προερχόμενο από εκπαίδευση με το σύνολο των δεδομένων				
		Αριθμός κέντρων		Αριθμός βαρών		Αριθμός κέντρων	Αριθμός βαρών	R_{cv}^2		
<i>Αθροιστικοί δείκτες</i>		<i>Εύρος</i>	<i>Διάμεσος</i>		<i>Εύρος</i>	<i>Διάμεσος</i>				
HH,M.A.,d	429	29	39	34	30	40	35	41	42	0.96
HH,M.A.,r	492	27	39	32	28	40	33	38	39	0.88
TR,M.A.,d	433	29	39	34	30	40	35	41	42	0.97
RA,M.A., d	432	28	39	34	29	40	35	41	42	0.98
<i>Ενεργειακοί δείκτες</i>										
CED,M.A.,d	425	29	39	34	30	40	35	41	42	0.98
CED, M.A., r	492	27	38	33	28	39	34	38	39	0.94
WD,M.A.,r	494	27	38	32	28	39	33	38	39	0.63
WD,M.A.,d	439	29	39	34	30	40	35	41	42	0.87
ULO, M.A.,d	428	28	39	34	29	40	35	41	42	0.98
ALO, M.A., r	489	27	37	32	28	38	33	38	39	0.98
<i>Δείκτες που σχετίζονται με περιβαλλοντικά φαινόμενα</i>										
CC,M.A.,r	425	26	38	33	27	39	34	38	39	0.91
CC,M.A.,d	492	28	39	34	29	40	35	41	42	0.96

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.10 (α, β), ο τύπος πρώτης ύλης βιομάζας (Feedstock), αποτελεί σημαντικό παράγοντα και για τα δύο επίπεδα λεπτομέρειας ως προς τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Είναι εμφανές ότι κάποιες ομάδες παραμέτρων έχουν υψηλό επίπεδο σημασίας και κάποιες μικρότερο. Για παράδειγμα, οι παράμετροι που σχετίζονται με τη χημεία των διεργασιών, όπως η χρήση χημικών ως αντιδραστήρια (*Reacts*), οι διαλύτες (*Solv*) και το ποσοστό των διεργασιών που χρησιμοποιούν νερό και αέρα στις χημικές αντιδράσεις (*WAreacts*) φαίνεται να συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό σχεδόν σε όλα τα μοντέλα πρόβλεψης. Μικρότερη βαρύτητα φαίνεται να έχουν οι ανεξάρτητες μεταβλητές που περιγράφουν τη μοριακή δομή του προϊόντος.



(α)



(β)

Σχήμα 5. 10 (α, β) Σημασία μεταβλητών για τα μοντέλα με πλήρες και συνοπτικό σύνολο μεταβλητών

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.10, σύμφωνα με την ανάλυση ευαισθησίας οι μεταβλητές που σχετίζονται με το μονοπάτι σύνθεσης και τις λειτουργίες των διεργασιών έχουν τη μεγαλύτερη

επιρροή στην ικανότητα εκτίμησης του μοντέλου. Για το λόγο αυτό, γίνεται ενδεικτικά μια δοκιμή χρησιμοποιώντας μόνο τις μεταβλητές που σχετίζονται με την περιγραφή του μονοπατιού και τις συνθήκες των διεργασιών και αποκλείοντας εξ ολοκλήρου εκείνες τις μεταβλητές που σχετίζονται με τη μοριακή δομή του προϊόντος.

Στην περίπτωση αυτή επιλέγονται οι δείκτες CC και CED και το μοντέλο δημιουργείται χρησιμοποιώντας 18 ανεξάρτητες μεταβλητές (χρησιμοποιώντας το σύνολο δεδομένων που αναφέρεται σε φυσική κατανομή επιπτώσεων) οι οποίες είναι οι μεταβλητές 13 έως 30, όπως αυτές αναφέρονται στους Πίνακες 3.2 και 3.3 του Κεφαλαίου 3. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζεται η μέση επίδοση των μοντέλων ως αποτέλεσμα 500 επαναλήψεων με εκπαίδευση/επαλήθευση του συνόλου δεδομένων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.5 με εκείνα του Σχήματος 5.8 (α), φαίνεται ότι οι τιμές του δείκτη R^2_{cv} είναι 0.72 και 0.58, για το πλήρες και το συνοπτικό σύνολο μεταβλητών, αντίστοιχα, για το δείκτη CC και 0.87 και 0.75 για το δείκτη CED. Οι τιμές των στατιστικών δεικτών είναι κοντά στις τιμές των μοντέλων προερχόμενων από το πλήρες σύνολο μεταβλητών, γεγονός που αποδεικνύει ότι η χρήση των μεταβλητών που σχετίζονται με τη λειτουργία των διεργασιών επιτυγχάνουν την ανάπτυξη μοντέλων με καλύτερη επίδοση, όπως έδειξε και η ανάλυση σημασίας.

Πίνακας 5. 5 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση στατιστικών δεικτών για τους δείκτες CC και CED με χρήση 18 μεταβλητών

Στατιστικός δείκτης	CC	CED
R^2_{cv}	0.67 (0.19)	0.81 (0.12)
R^2_{tr}	0.92 (0.02)	0.97 (0.08)
$R^2_{(Pearson)}$	0.75 (0.12)	0.85 (0.09)
RMSE	0.22 (0.05)	0.16 (0.05)
Αριθμός κέντρων του δικτύου, C_{nn} (ελαχιστο, μέγιστο, διάμεσος)	(22, 33, 27)	(22, 32, 27)
Σύνολα δεδομένων εκπαίδευσης/επαλήθευσης	498	500

Κεφάλαιο 6

Εφαρμογή δέντρων απόφασης σε περιπτώσεις βιοδιωλιστηρίων

6.1 Εισαγωγή

Η αξιολόγηση των 138 μοντέλων αναδεικνύει εκείνους τους δείκτες AKZ οι οποίοι εκτιμώνται με ικανοποιητική ακρίβεια και οι οποίοι μπορούν να προταθούν προς περαιτέρω ανάλυση και πιθανές δυνατότητες εφαρμογής. Τα δέντρα απόφασης που αντιστοιχούν σε αυτούς τους δείκτες, μέσω της γραφικής τους απεικόνισης, μπορούν εύκολα να βρουν εφαρμογή σε περιπτώσεις διαδικασιών σύνθεσης προϊόντων βιομάζας που δεν ανήκουν στο σύνολο εκπαίδευσης. Η γραφική απεικόνιση προσφέρει όχι μόνο πληροφορία για το είδος των αποφάσεων που πρέπει να παρθούν και οι οποίες διαμορφώνουν το ύψος της τιμής ενός δείκτη AKZ αλλά αναδεικνύει και την αλληλουχία τους μέσω διαφόρων κανόνων "if-then". Αυτή η μορφή πληροφορίας επιτρέπει στους χρήστες να θεωρούν το δέντρο απόφασης ως οδηγό για την πρόβλεψη του ύψους της τιμής ενός δείκτη AKZ στην περίπτωση ανάπτυξης μιας νέας διεργασίας.

Στις παραγράφους που ακολουθούν, η ανάλυση εστιάζει σε ένα μικρό δείγμα μοντέλων με δενδροειδή απεικόνιση και με μέσο σφάλμα μικρότερο του 25%. Αυτά τα δέντρα στη συνέχεια εφαρμόζονται σε περιπτώσεις πρόσφατα δημοσιευμένων εργασιών διεργασιών βιομάζας και εξετάζεται η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων τους.

6.2 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης και εξαγωγή κανόνων

Μεταξύ των μοντέλων με σφάλμα ταξινόμησης μικρότερο του 25% επιλέγονται να αναπαρασταθούν γραφικά εκείνα που αντιστοιχούν στους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους δείκτες AKZ, οι οποίοι σχετίζονται με την κατανάλωση ενέργειας, τις εκπομπές άνθρακα και τη χρήση φυσικών πόρων όπως το νερό (De Benedetto & Klemes, 2009; Cespi et al., 2016). Εκτός από αυτούς τους δείκτες AKZ οι οποίοι αφορούν σε κατηγορίες επιπτώσεων μέσου σημείου, παρουσιάζονται επίσης αθροιστικοί δείκτες (τελικού σημείου ή συνολικής βαθμολογίας), όπως οι δείκτες HH και TR, οι οποίοι έχουν μεγαλύτερη πρακτική αξία γιατί λαμβάνουν υπόψη

περισσότερες από μία ενδιάμεσες κατηγορίες επιπτώσεων εκφράζοντας μια αθροιστική συνεισφορά και οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν όταν απαιτείται κατάταξη προϊόντων ως προς τη βιωσιμότητά τους για περισσότερα του ενός κριτήρια ταυτόχρονα.

Συγκεκριμένα, μεταξύ των μοντέλων καλύτερης επίδοσης του Πίνακα 5.1 (Κεφάλαιο 5), έξι από αυτά παρουσιάζονται σε γραφική μορφή. Οι δείκτες HH και TR παρουσιάζονται λόγω της πρακτικής τους σημασίας να εκφράζουν ποσοτικά βλάβες στην ανθρώπινη υγεία και μια αθροιστική βαθμολογία, αντίστοιχα. Ο δείκτης CED προτιμάται ως μέτρο που εκφράζει την εξάντληση των ενεργειακών, μη ανανεώσιμων, πόρων και ο οποίος είναι πιο εύκολα κατανοητός από τους εμπειρογνώμονες της βιομηχανίας, ενώ παράλληλα αναδεικνύει την ανανεώσιμη φύση των προϊόντων βιομάζας σε σύγκριση με τα ισοδύναμα ορυκτά καύσιμα. Ο δείκτης εξάντλησης νερού (WD) εκφράζει την επιβάρυνση των οικοσυστημάτων από την εξάντληση πόρων, όπως τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Το νερό στις περιπτώσεις των βιοδυλιστηρίων χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιομάζας αλλά και στις διεργασίες σύνθεσης ενώ καταναλώνεται και έμμεσα στις διεργασίες του δευτερεύοντος συστήματος το οποίο τροφοδοτεί τις βασικές διεργασίες σύνθεσης με πρώτες ύλες και βοηθητικές παροχές. Μεταξύ των δεικτών μέσου σημείου επιλέγεται να παρουσιαστεί ο ευτροφισμός θαλασσίων υδάτων (ME) και η κλιματική αλλαγή (CC), λόγω της σημασίας των περιβαλλοντικών διαστάσεων που εκφράζουν, καθώς επίσης και γιατί παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερη επίδοση ταξινόμησης μεταξύ άλλων μοντέλων δεικτών AKZ.

Τα αντίστοιχα δέντρα απόφασης παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3. Η γραφική απεικόνισή τους προκύπτει από τη χρήση του συνόλου δεδομένων ενώ στη συνέχεια τα δέντρα περικλύονται σε εκείνο το επίπεδο με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης, όπως προκύπτει από τη διαδικασία εκμάθησης του αλγορίθμου ανάπτυξης των δέντρων απόφασης. Η επίδοση των τελικών δέντρων εκτιμάται στη συνέχεια με χρήση του συνόλου δεδομένων και προσδιορίζεται το συνολικό σφάλμα, η ευαισθησία και η εξειδίκευση για τα δεδομένα εκπαίδευσης. Τα αποτελέσματα επαλήθευσης με το σύνολο των δεδομένων εκπαίδευσης (Πίνακας 6.1) μοιάζουν με εκείνη της μέσης επίδοσης που προκύπτει από τις 100 επαναλήψεις εκπαίδευσης/επαλήθευσης για τα πλήρως αναπτυγμένα δένδρα του Πίνακα 5.1 (Κεφάλαιο 5), γεγονός που δείχνει ότι τα προτεινόμενα δέντρα αποφάσεων μπορούν να προταθούν για εφαρμογή σε περιπτώσεις εκτός του δείγματος δεδομένων και δεν παρουσιάζουν φαινόμενα υπερπροσαρμογής.

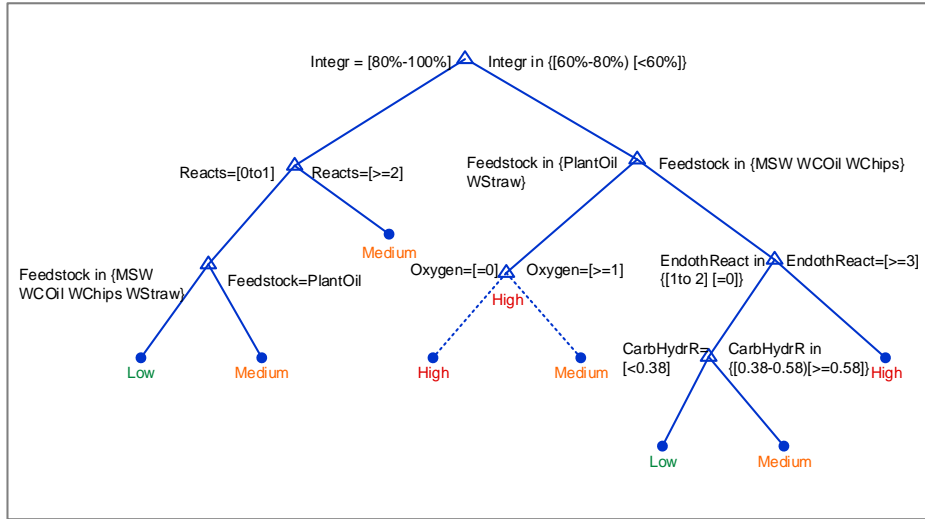
Πίνακας 6. 1 Επίδοση επιλεγμένων μοντέλων χρησιμοποιώντας το δείγμα εκπαίδευσης

Δείκτες AKZ	Σφάλμα ταξινόμησης	Ευαισθησία	(1-Εξειδίκευση)
Αθροιστικοί δείκτες			
HH, M.A.,d	7.7%	0.923	0.038
TR, M.A.,r	8.8%	0.912	0.044

Δείκτες AKZ	Σφάλμα ταξινόμησης	Ευαισθησία	(1-Εξειδίκευση)
Ενεργειακοί δείκτες/δείκτες κατανάλωσης πόρων			
CED, M.A.,r	4.4%	0.956	0.022
WD, E.A.,d	8.8%	0.912	0.044
Δείκτες που σχετίζονται με περιβαλλοντικά φαινόμενα			
CC, M.A.,r	7.7%	0.923	0.038
ME, M.A.,d	7.7%	0.923	0.038

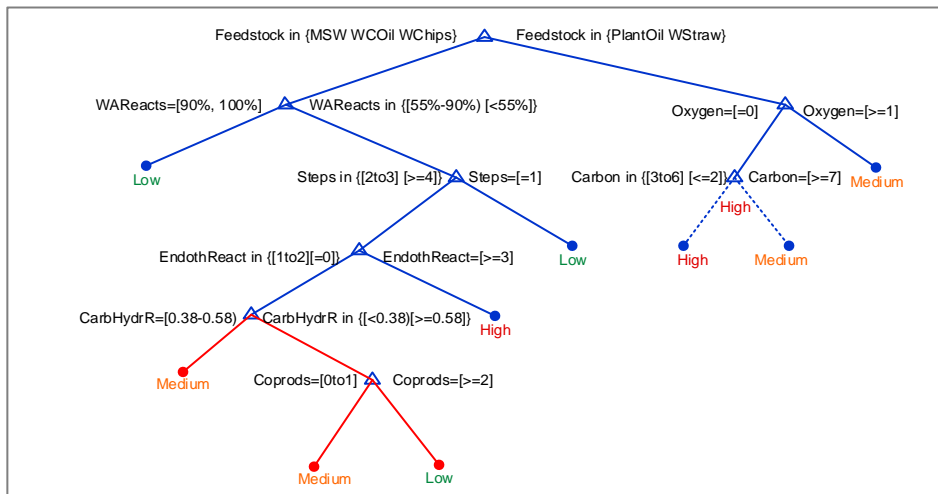
Στα Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3, οι διακεκομμένες γραμμές υποδηλώνουν απλοποίηση του δέντρου κατά ένα επίπεδο και οι κόκκινες γραμμές περιγράφουν δύσκολα ερμηνεύσιμες διαιρέσεις κλάδων π.χ. οι παρατηρήσεις που δεν έχουν υποδιαιρεθεί σε έναν κόμβο ακολουθώντας λογική προτεραιότητα ή η κλάση εξόδου ενός φύλλου (τελικού κόμβου) δεν είναι αυτό που θα αναμενόταν σύμφωνα με τους κανόνες της λογικής.

Από την ανάλυση σημασίας των ανεξάρτητων μεταβλητών για τα δέντρα που παρουσιάζονται γραφικά, προκύπτει ότι η μεταβλητή που υποδηλώνει τον τύπο βιομάζας (*Feedstock*) εμφανίζεται σε όλα τα δέντρα και οι κόμβοι στους οποίους εμφανίζεται είναι κόμβοι ρίζας (root node) είτε βρίσκονται σε πολύ κοντινή θέση σε αυτή. Η θέση αυτή δείχνει την επιρροή αυτού του χαρακτηριστικού στις εκτιμήσεις αλλά και τον αριθμό των παρατηρήσεων από τα δεδομένα εκπαίδευσης που επηρεάζονται από αυτή τη διάσπαση. Τα δέντρα απόφασης που αντιστοιχούν σε αθροιστικούς και ενεργειακούς δείκτες, όπως η CED, HH και η TR ενσωματώνουν χαρακτηριστικά τα οποία σχετίζονται με την κατανάλωση ενέργειας όπως ο αριθμός των ενδόθερμων αντιδράσεων (*EndothReact*) ή το ποσοστό των διεργασιών που δυνητικά μπορούν να ολοκληρωθούν ενεργειακά (*Integr*). Στην πλειοψηφία των δέντρων υπάρχουν επίσης χαρακτηριστικά που εκφράζουν την πολυπλοκότητα των μονοπατιών σύνθεσης, όπως ο αριθμός των διεργασιών για την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος (*Steps*) ή ο αριθμός των μονάδων καθαρισμού και διαχωρισμού μετά τη βασική αντίδραση κάθε διεργασίας που συμμετέχει στο μονοπάτι σύνθεσης (*DnSteps*).



(α)

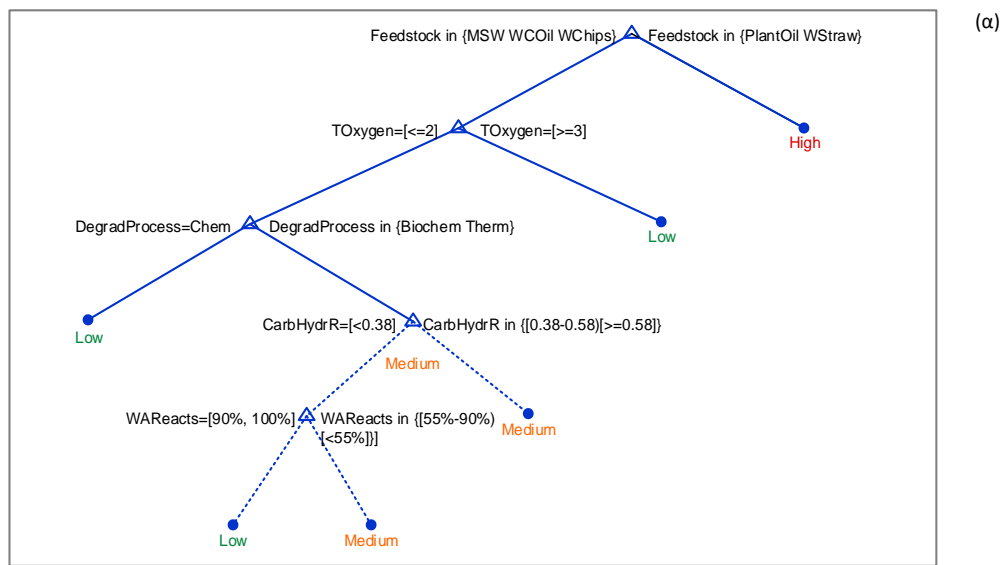
Δείκτης HH (HH, M.A.,d) (15 κόμβοι)



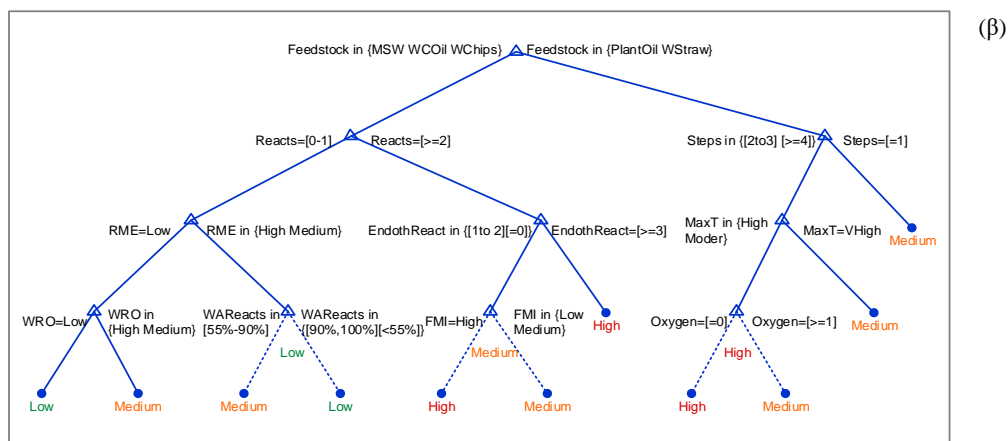
(β)

Δείκτης TR (TR, M.A.,d) (17 κόμβοι)

Σχήμα 6. 1 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης για αθροιστικούς δείκτες



Δείκτης ME (ME, M.A.,d) (11 κόμβοι)



Δείκτης CC (CC, M.A.,r) (21 κόμβοι)

Σχήμα 6. 3 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης για δείκτες που σχετίζονται με περιβαλλοντικά φαινόμενα

Ένα δέντρο απόφασης θα πρέπει να έχει εύκολα ερμηνεύσιμη δομή, έτσι, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις διεργασιών που δεν ανήκουν στο δείγμα εκπαίδευσης. Για παράδειγμα, ακολουθώντας τους κανόνες του δέντρου που αντιστοιχεί στο δείκτη CED (Σχήμα 6.2 (α)) για την περίπτωση της προπυλενογλυκόλης από υπολείμματα ξυλείας, το μονοπάτι παραγωγής της απαιτεί δύο αντιδρώντα (χλώριο και υδροξείδιο του νατρίου στη διαδικασία χλωρυδρίνης για την παραγωγή του ενδιάμεσου προπυλενοξειδίου) και λιγότερο από το 45% των διεργασιών του μονοπατιού σύνθεσης (2 από τα 5 στάδια επεξεργασίας που συνθέτουν την πορεία παραγωγής του) χρησιμοποιούν νερό ως διαλύτη. Η ακολουθία των κανόνων για το συγκεκριμένο προϊόν αναμένεται να έχει υψηλή τιμή CED. Πράγματι, για το προϊόν αυτό οι τιμές του δείκτη

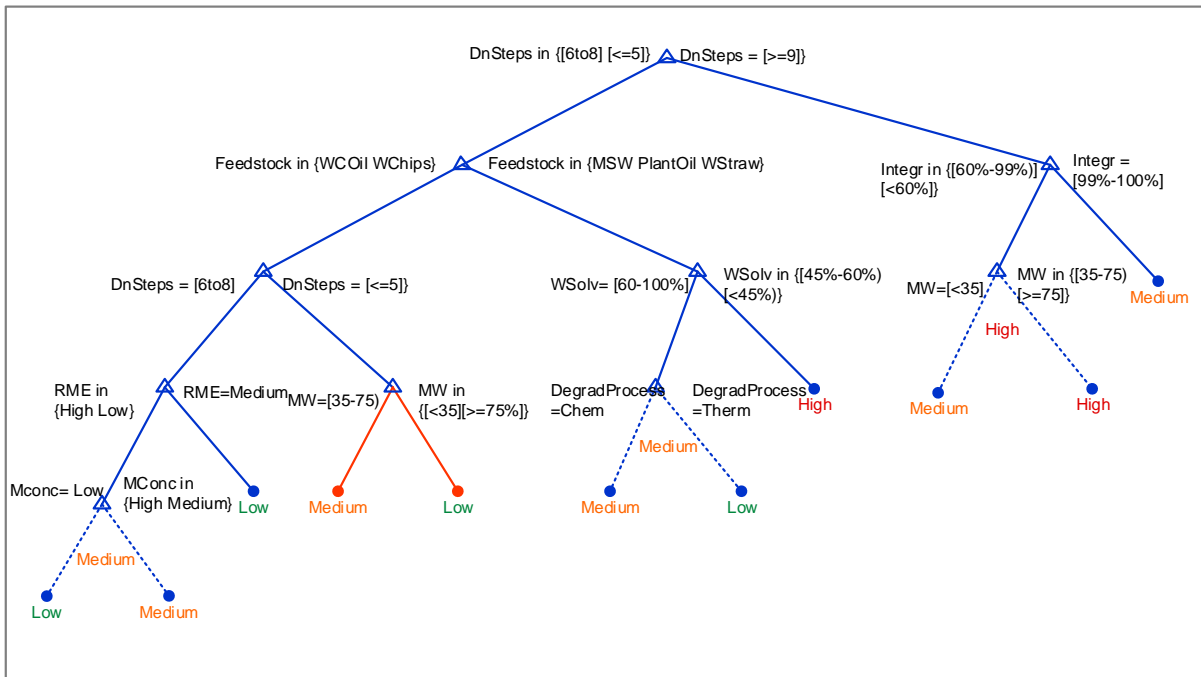
CED κυμαίνονται μεταξύ 40 και 43 MJ/kg, όπως προκύπτουν εφαρμόζοντας αναλυτικά τα βήματα της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής στο μονοπάτι σύνθεσης.

Ωστόσο, όσο μεγαλύτερο είναι ένα δέντρο με μεγάλο αριθμό συνδέσμων (κλάδων) και τελικών κόμβων (φύλλων) τόσο η πολυπλοκότητά του αυξάνεται, γεγονός που καθιστά δυσκολότερη την ερμηνεία του. Για παράδειγμα, τα δέντρα απόφασης για τους δείκτες TR και CED έχουν 17 και 21 κόμβους, αντίστοιχα (Σχήμα 6.1 α, και Σχήμα 6.2 α, αντίστοιχα). Για να προκύψει η εκτίμηση του ύψους ενός δείκτη βάσει των γραφημάτων τους μπορεί να χρειαστεί να απαντηθούν 4 ή 5 ερωτήσεις - κανόνες, που ισοδυναμούν με αντίστοιχο αριθμό διαδρομών επάνω στο δέντρο. Επιπλέον, μερικοί από τους κλάδους μπορεί να είναι δύσκολο να εξηγηθούν, όπως για παράδειγμα η αναλογία άνθρακα-υδρογόνου στη μοριακή δομή του προϊόντος (*CarbHydrR*) στην περίπτωση των δέντρων που αντιστοιχούν στους δείκτες CED και TR, στα οποία ο κανόνας αυτός εκφράζει ότι πολύ υψηλές (μεγαλύτερο από 0.58) ή χαμηλές (μικρότερες από 0.38) τιμές αυτής της αναλογίας ταξινομούνται μαζί (πριν δηλαδή διακλαδιστούν στον επόμενο κόμβο φύλλων) και οι μεσαίες τιμές αυτής της αναλογίας (μεταξύ 0.38 και 0.58) αποτελούν μια κατηγορία (μέσης έντασης επιπτώσεων) από μόνη της.

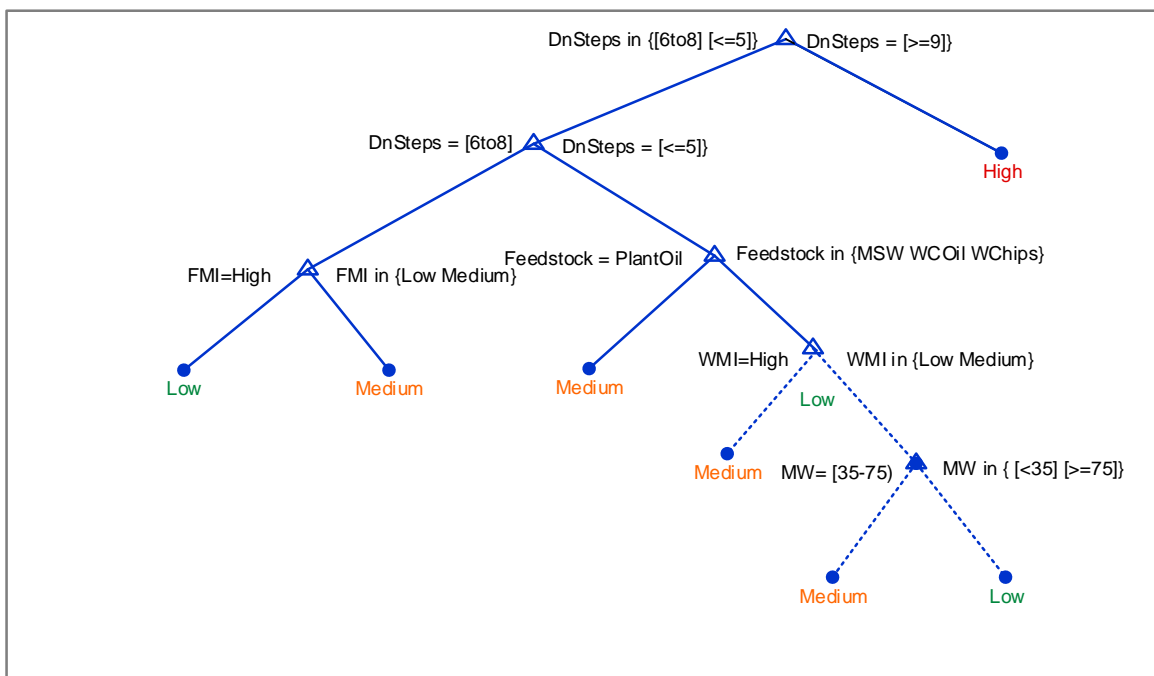
Ένα άλλο παράδειγμα δύσκολα ερμηνεύσιμης διακλάδωσης, στην περίπτωση του δείκτη CED, είναι ο κόμβος που αντιστοιχεί στη μέγιστη θερμοκρασία του μονοπατιού σύνθεσης (*MaxT*), όπου οι παρατηρήσεις του δείγματος με πολύ υψηλές τιμές αυτής της μεταβλητής (*VHigh*) καταλήγουν σε μεσαίες τιμές CED, ενώ υψηλές (*High*) ή μέτριες τιμές (*Moder*) σε υψηλές τιμές CED. Η τάση αυτή είναι δυνατό να υποδηλώνει ότι η παρουσία μιας αντίδρασης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (800-1100 °C) σε μια από τις διεργασίες του μονοπατιού σύνθεσης ευνοεί την ανάκτηση θερμότητας και την ενεργειακή ολοκλήρωση ρευμάτων, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερες τιμές του δείκτη CED.

Παρόμοια παραδείγματα κλάδων με δύσκολη ερμηνεία παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα, στα Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του δείκτη, WD, οι μη ορθολογικοί διαχωρισμοί συναντώνται στις παραμέτρους *MI*, *Steps* και *DnSteps*, ενώ στην περίπτωση του *EndothReact*, θα περίμενε κανείς ότι όσο περισσότερες είναι οι ενδόθερμες αντιδράσεις που συμμετέχουν στις διεργασίες σύνθεσης ενός προϊόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι η ζήτηση ενέργειας. Αντίθετα, αυτή η διακλάδωση καταλήγει σε τελικούς κόμβους (φύλλα) με ετικέτες κλάσεων αντίθετης εκτίμησης. Σε τέτοιες περιπτώσεις, και για την απλούστευση των προβλέψεων, μπορεί να εφαρμοστεί απλοποίηση αντισταθμίζοντας δύο παράγοντες: α) την επίδοση της ταξινόμησης και β) την πολυπλοκότητα της γραφικής αναπαράστασης του δέντρου. Τα απλούστερα γραφήματα (με λιγότερους δηλαδή κόμβους φύλλων) έχουν επίσης το πλεονέκτημα ότι ο χρήστης καλείται να απαντήσει λιγότερες ερωτήσεις υπό τη μορφή κανόνων "if..then", κατά συνέπεια θα χρειαστεί και λιγότερες πληροφορίες, πράγμα που καθιστά εύχρηστα τα δέντρα για τα αρχικά στάδια σχεδιασμού.

Για λόγους σύγκρισης με τα παραπάνω μοντέλα που παρουσιάζονται γραφικά και έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας το συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών, παρατίθενται επίσης και τα αντίστοιχα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί με βάση το πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών και εφόσον αυτά έχουν ικανοποιητική ακρίβεια, δηλαδή σφάλμα εκτίμησης μικρότερο του 25%. Η απεικόνιση αυτή επιτρέπει τη σύγκριση των μεταβλητών που επιλέχθηκαν και το βαθμό παρουσίας μεταβλητών που ανήκουν στο πλήρες σύνολο, όπως DnSteps, UpSteps, WMI κ.λπ.



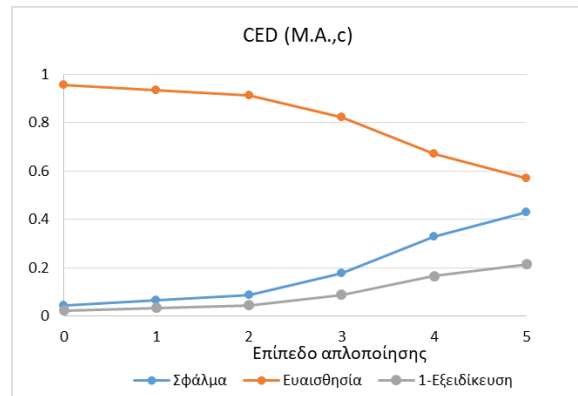
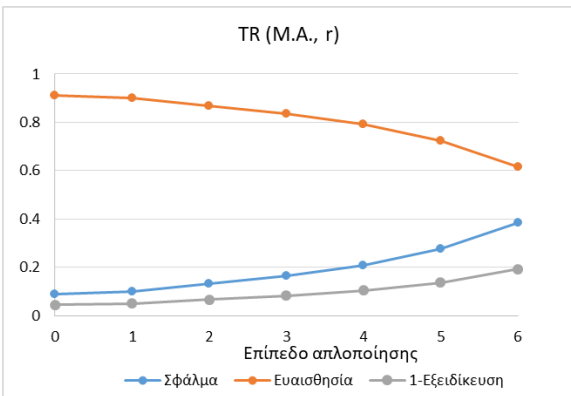
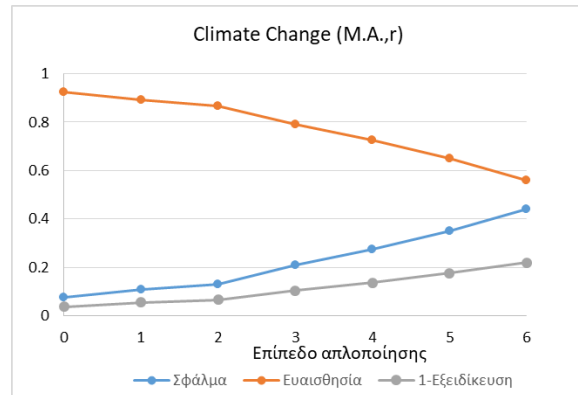
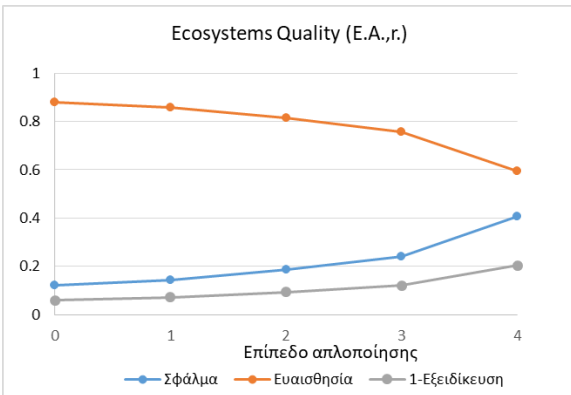
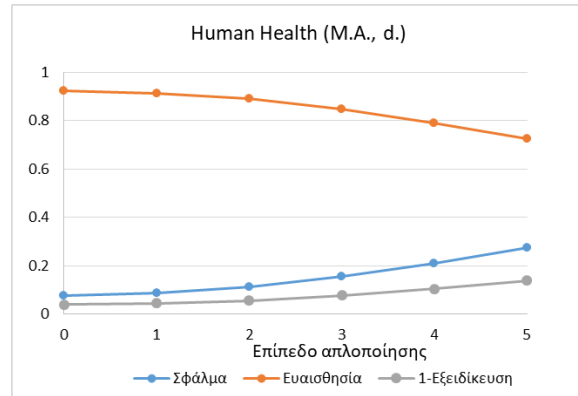
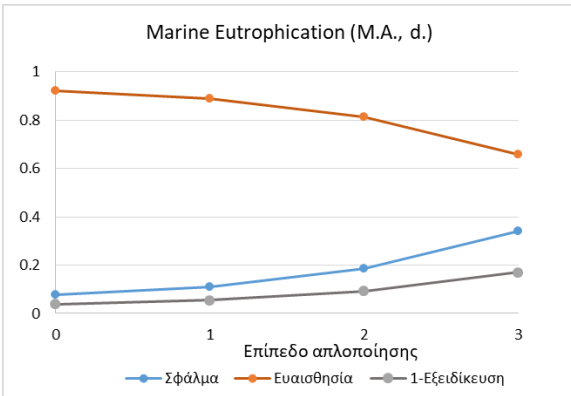
Δείκτης CC (CC, M.A.,d)

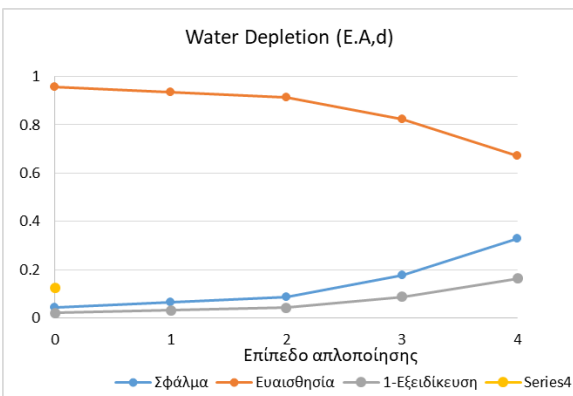


Δείκτης CED (CED, M.A.,d)

Σχήμα 6. 4 Γραφική απεικόνιση δέντρων απόφασης για τους δείκτες CC και CED χρησιμοποιώντας το πλήρες σύνολο μεταβλητών

Για τα επιλεγμένα δέντρα απόφασης των Σχημάτων (6.1, 6.2 και 6.3) που παρουσιάστηκαν γραφικά εξετάζεται η μείωση της πολυπλοκότητας και η εξάλειψη δύσχρηστης πληροφορίας (Σχήμα 6.5). Για τα δέντρα αυτά πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας συναρτήσε του επιπέδου απλούστευσης για τρία μεγέθη επίδοσης: σφάλμα ταξινόμησης, ευαισθησία και 1-εξειδίκευση. Η ανάλυση ευαισθησίας εφαρμόζεται σε αναπτυγμένα δέντρα για τα οποία έχει χρησιμοποιηθεί για την εκπαίδευσή τους το σύνολο δεδομένων σε κάθε επίπεδο απλοποίησης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απλοποίηση του δέντρου κατά 1 ή 2 επίπεδα δεν αλλάζει σημαντικά την απόδοσή τους. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξεταστεί παράλληλα με την ανίχνευση των λιγότερο κατανοητών διακλαδώσεων ως μέτρα ερμηνείας και αξιοπιστίας του δέντρου. Όλες οι διακεκομμένες γραμμές (με μπλε ή με κόκκινο χρώμα) εξαλείφονται από το γράφημα δέντρων, καθιστώντας τη χρήση τους απλούστερη, ιδίως, όταν αποκλείονται κόκκινες διακεκομμένες γραμμές, γεγονός που το καθιστά πιο απλό για λόγους ερμηνείας.





Σχήμα 6. 5 Ανάλυση ευαισθησίας των τριών μεγεθών επίδοσης για επιλεγμένα δέντρα απόφασης

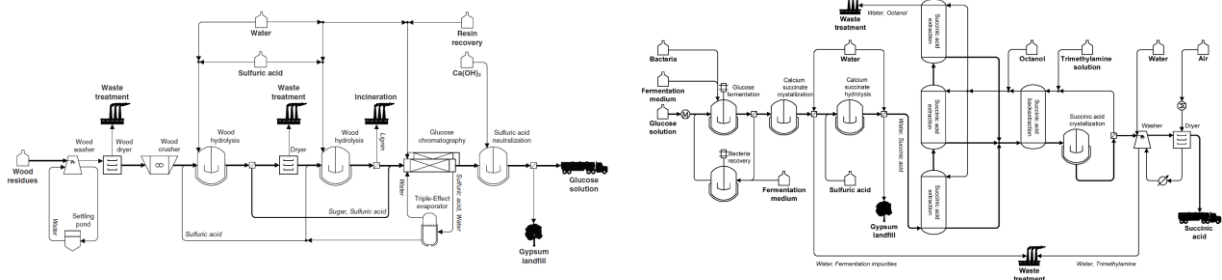
6.3 Αξιολόγηση εφαρμογής δέντρων απόφασης σε βιοδυλιστήρια

6.3.1. Συλλογή δεδομένων

Οι περιπτώσεις που συλλέχθηκαν για χρήση και επαλήθευση των μοντέλων αναφέρονται σε μονοπάτια σύνθεσης που δεν υπάρχουν στο δείγμα εκπαίδευσης. Οι περιπτώσεις αυτές αφορούν είτε σε χημικά προϊόντα που δεν έχουν συμπεριληφθεί στο δείγμα εκπαίδευσης είτε σε προϊόντα τα οποία παράγονται με διαφορετικές τεχνολογίες σε σχέση με εκείνα που έχουν συμπεριληφθεί ήδη στην ανάλυση. Οι διεργασίες προέρχονται από προσομοιώσεις διεργασιών και είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία. Οι διεργασίες αυτές έχουν αναπτυχθεί με χρήση προγραμμάτων προσομοίωσης, όπως το Aspen Plus (Σχήμα 6.6) και έχει γίνει τεχνικό-οικονομικός σχεδιασμός και περιβαλλοντική αξιολόγηση. Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση είναι:

- Η γλυκόζη (glucose) μέσω έκρηξης ατμού (steam explosion) ή μέσω όξινης υδρόλυσης (concentrated acid hydrolysis) (Morales et al., 2017). Οι δύο αυτές τεχνολογίες συγκρίνονται με τη διεργασία παραγωγής γλυκόζης μέσω κλασμάτωσης της βιομάζας με ασθενή οξέα (organosolv), η οποία περιλαμβάνεται στο δείγμα εκπαίδευσης.
- Το γαλακτικό οξύ (lactic acid) (Morales et al., 2015) μέσω χημοκαταλυτικού ισομερισμού διυδροξυακετόνης σε νερό ή μεθανόλη.
- Η διυδροξυακετόνη (dihydroxyacetone-DHA) (Morales et al., 2015; Lari et al., 2016), μέσω χημοκαταλυτικής μεθόδου (chemocatalytic) με οξείδωση της γλυκερίνης και μέσω βιοκαταλυτικής ζύμωσης (biocatalytic) της γλυκερίνης.
- Το ηλεκτρικό (ή βουτανιοδιοϊκό) οξύ (succinic acid) (Morales et al., 2016), προερχόμενο από υδρόλυση παρουσία οξέος (concentrated acid hydrolysis) και από ζύμωση γλυκόζης και εκχύλιση (neutral fermentation and reactive extraction) .
- Η προπυλενογλυκόλη μέσω τριών παραλλαγών υδρογονόλυσης (Gonzalez-Garay et al., 2017) (υδρογόνωσης σε υψηλή πίεση-isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen, σε πίεση περιβάλλοντος-nonisothermal hydrogenolysis at ambient

pressure and external hydrogen και με εσωτερική υδρογόνωση - isothermal hydrogenolysis at high pressure and in situ generated hydrogen).



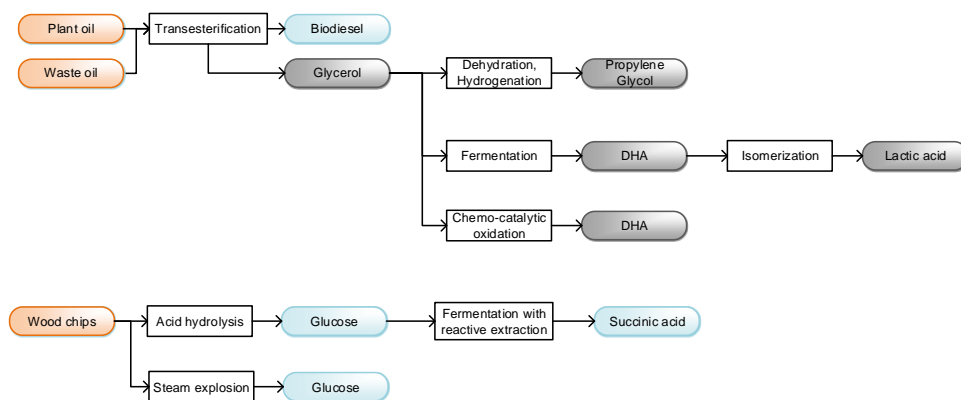
α

β

Σχήμα 6. 6 Διαγράμματα ροής για την παραγωγή γλυκόζης (α) και ηλεκτρικού οξέος (β) προερχόμενα από προσομοιώσεις λεπτομερούς σχεδιαστικής κλίμακας (Morales et al., 2016)

Το δείγμα των δεδομένων που χρησιμοποιούνται για επαλήθευση βασίζεται στην αξιοποίηση τριών τύπων βιομάζας που είναι τα υπολείμματα ξυλείας (wood chips), σογιέλαιο (soybean oil) και απόβλητα μαγειρικά έλαια (waste cooking oil). Οι διεργασίες που συλλέχθηκαν οργανώνονται με τη μορφή μονοπατιών (Σχήμα 6.7).

Η επαλήθευση γίνεται για τα δέντρα απόφασης που αντιστοιχούν στους δείκτες CC και CED, καθώς η ανάλυση και αξιολόγηση των μοντέλων που ακολούθησε μετά την εφαρμογή του μεθοδολογικού πλαισίου, ανέδειξε την ικανοποιητική τους επίδοση να προβλέπουν την κλάση ενός δείκτη AKZ στην οποία ανήκει η διαδικασία σύνθεσης ενός προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, τα μοντέλα (CC,M.A.,r) και (CED,M.A.,r) που αφορούν το συνοπτικό σύνολο δεδομένων και το σενάριο κατανομής επιπτώσεων βασισμένο σε φυσικές παραμέτρους, όπως είναι η αναλογία μαζών των προϊόντων που συμπαράγονται, χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για επαλήθευση.



Σχήμα 6. 7 Μονοπάτια σύνθεσης προϊόντων που χρησιμοποιούνται για επαλήθευση και δεν ανήκουν στο σύνολο δεδομένων εκπαίδευσης

Απαιτούμενες πληροφορίες για να επαληθευτεί η ικανότητα ενός δέντρου να προβλέπει μια κλάση χρησιμοποιώντας διεργασίες/μονοπάτια σύνθεσης που δεν ανήκουν στο σύνολο εκπαίδευσης, είναι:

- Η πρόσβαση σε εκείνες τις πληροφορίες των διεργασιών του μονοπατιού οι οποίες αντιστοιχούν στις μεταβλητές που συμμετέχουν στους κόμβους της γραφικής απεικόνισης του δέντρου. Επιλεγμένο παράδειγμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2 για τη γλυκόζη και το ηλεκτρικό οξύ ενώ ο αναλυτικός πίνακας για όλες τις περιπτώσεις στον Πίνακα III 3 του Παραρτήματος.
- Οι τιμές των δεικτών AKZ, ώστε να επιτραπεί ο διασταυρούμενος έλεγχος της ορθότητας της τιμής του δείκτη, σύμφωνα με την αξιολόγηση που έχει γίνει από τους συγγραφείς των σχετικών ερευνητικών εργασιών και της απόδοσης ταξινόμησης από το δέντρο απόφασης (Πίνακας 6.3).

Οι απαραίτητες προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθεί ένα δέντρο είναι δύο: α) η πλήρης αναπαράσταση του μονοπατιού σύνθεσης, ξεκινώντας από μια τροφοδοσία βιομάζας και τελειώνοντας στο επιθυμητό προϊόν και β) η επιλογή του σεναρίου κατανομής επιπτώσεων που ταιριάζει καλύτερα με την αντίστοιχη ανάλυση.

Όσον αφορά την πρώτη απαίτηση, η ανάλυση πρέπει να περιλαμβάνει όλες τις διεργασίες ξεκινώντας από τη διαθεσιμότητα βιομάζας έως την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος. Για παράδειγμα, οι μελέτες περιπτώσεων 1 έως 8 και 12 έως 16 που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3 διατίθενται από τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές πηγές τους μέσω μιας ανάλυσης «gate-to-gate» θεωρώντας τη γλυκερόλη ως τροφοδοσία. Σε τέτοιες περιπτώσεις, είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία της πληροφορίας και η ολοκλήρωση της αλυσίδας των διεργασιών, έτσι, ώστε να συμπεριληφθεί και το στάδιο της παραγωγής γλυκερόλης από βιομάζα. Στην περίπτωση αυτή, οι διεργασίες παραγωγής γλυκερόλης από βιομάζα λήφθηκαν από τη βιβλιογραφία (Zhang et al.,

2003) και οι αντίστοιχες πληροφορίες για τον υπολογισμό των δεικτών AKZ λήφθηκαν από την εργασία των Karka et al. (2017). (Λεπτομερείς υπολογισμοί μπορούν να βρεθούν στο Παράρτημα, Πίνακα III 3).

Πίνακας 6. 2 Δεδομένα μεταβλητών που περιγράφουν τα μονοπάτια σύνθεσης

Συμβολισμός μεταβλητής	Production of glucose from wood chips (concentrated acid hydrolysis)	Production of succinic acid from wood chips
Αναφέρονται στη μοριακή δομή του προϊόντος		
	Molecular form of the study product (glucose): C ₆ H ₁₂ O ₆	Molecular form of the study product C ₄ H ₆ O ₄
MW	180	118.088
Oxygen	1	0
Carbon	6	4
CarbHydrR	6/12=0.5	4/6=0.67
Αναφέρονται στη διαδικασία αποικοδόμησης βιομάζας		
DegradProc	Concentrated acid hydrolysis (chemical)	Concentrated acid hydrolysis (chemical)
WRO	0.4 kgH ₂ O/kg _{glucose}	0.4 kgH ₂ O/kg _{succinic}
Αναφέρονται στο μονοπάτι σύνθεσης		
FMI	0.5 kg feedstock/kg glucose	5.8 kg feedstock/kg succinic acid
RME	RME=0.658	RME = 0.085
Feedstock	Wood chips	Wood chips
Steps	1	2
MaxT	MaxT=100 C	MaxT=130 C
EndothReact	Hydrolysis (endormermic) EndothReact = 1	Hydrolysis 37°C Sulphuric acid-mediated hydrolysis of calcium succinate 80°C-130°C EndothReact = 2
Reacts	Reactants=0	Hydrolysis Sulphuric acid-mediated hydrolysis of calcium succinate (Ca(OH) ₂ , and H ₂ SO ₄) Reactants=2
WAreacts	Water for cellulose hydrolysis WAreacts =2/2=100%	Water for cellulose hydrolysis Water for mediated hydrolysis of calcium succinate WAreacts =2/2=100%
WSolv	WSolv=1/1=100%	WSolv = 2/2=100%

Πίνακας 6. 3 Δεδομένα εξαρτημένων μεταβλητών (CED, CC) μονοπατιών σύνθεσης που χρησιμοποιούνται για επαλήθευση

A/A	Προϊόν	Μονοπάτι σύνθεσης	GWP value (CO ₂ -eq/kg product)	CED value (MJ-eq/kg product)	Πηγή δεδομένων
1	DHA crude (biocatalytic), plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, Glycerol Glycerol → Fermentation → DHA	9.4	116.7	(Morales et al., 2015; Zhang et al., 2003)

A/A	Προϊόν	Μονοπάτι σύνθεσης	GWP value (CO ₂ -eq/kg product)	CED value (MJ-eq/kg product)	Πηγή δεδομένων
2	DHA crude (biocatalytic), waste cooking oil	Waste cooking oil → Transesterification → Biodiesel, Glycerol Glycerol → Fermentation → DHA	6.4	93.3	(Morales et al., 2015; Zhang et al., 2003)
3	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, Glycerol Glycerol → Fermentation → DHA DHA → Isomerization → Lactic acid	13.2	170.9	(Morales et al., 2015; Zhang et al., 2003)
4	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, Glycerol Glycerol → Fermentation → DHA DHA → Isomerization → Lactic acid	11.6	146.5	(Morales et al., 2015; Zhang et al., 2003)
5	Lactic acid Sn-MFi catalyst in methanol from DHA (waste cooking oil)	Waste cooking oil → Transesterification → Biodiesel, Glycerol Glycerol → Fermentation → DHA DHA → Isomerization → Lactic acid	8.4	121	(Morales et al., 2015; Zhang et al., 2003)
6	Lactic acid MFi-AT catalyst in water from DHA, plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, Glycerol Glycerol → Fermentation → DHA DHA → Isomerization → Lactic acid	13.1	174.0	(Morales et al., 2015; Zhang et al., 2003)
7	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, glycerol Glycerol → Chemo-catalytic oxidation → DHA	5.3	36.7	(Lari et al., 2016; Zhang et al., 2003)
8	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Waste cooking oil → Transesterification → Biodiesel, glycerol Glycerol → Chemo-catalytic oxidation → DHA	1.8	8.5	(Lari et al., 2016; Zhang et al., 2003)
9	Production of glucose from wood chips (steam explosion)	Wood chips → Steam explosion → Glucose	0.7	10	(Morales et al., 2016)
10	Production of glucose from wood chips (concentrated acid hydrolysis)	Wood chips → Concentrated acid hydrolysis → Glucose	0.3	2.6	(Morales et al., 2016)
11	Production of succinic acid from wood chips	Wood chips → Concentrated acid hydrolysis → Glucose Glucose → Neutral fermentation with reactive extraction → Succinic acid	8	80	(Morales et al., 2016)
12	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, glycerol Glycerol → Chemo-catalytic oxidation → DHA	6.2	57.1	(Lari et al., 2016; Zhang et al., 2003)
13	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Waste cooking oil → Transesterification → Biodiesel, glycerol Glycerol → Chemo-catalytic oxidation → DHA	2.6	28.1	(Lari et al., 2016; Zhang et al., 2003)
14	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, glycerol	1.85	-	(Gonzalez-Garay et al.,

A/A	Προϊόν	Μονοπάτι σύνθεσης	GWP value (CO ₂ -eq/kg product)	CED value (MJ-eq/kg product)	Πηγή δεδομένων
	pressure and external hydrogen), plant oil	Glycerol → Hydrogenolysis→ PG			2017; Zhang et al., 2003)
15	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, glycerol Glycerol → Hydrogenolysis→ PG	1.8	-	(Gonzalez-Garay et al., 2017; Zhang et al., 2003)
16	Isothermal Hydrogenolysis at High Pressure and in Situ Generated Hydrogen, plant oil	Plant oil → Transesterification → Biodiesel, glycerol Glycerol → Hydrogenolysis→ PG	8	-	(Gonzalez-Garay et al., 2017; Zhang et al., 2003)

6.3.2 Επαλήθευση εκτιμήσεων των δεικτών CC και CED με χρήση δέντρων απόφασης

Στον Πίνακα 6.5 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής 13 και 16 μελετών περίπτωσης για τα δέντρα απόφασης CED,M.A.,r και CC,M.A.,r αντίστοιχα. Για κάθε μελέτη περίπτωσης, οι αντίστοιχες διαδρομές που ακολουθούνται στα δέντρα δηλώνονται μαζί με την προβλεπόμενη κλάση στόχο. Επίσης, από τις προσομοιώσεις και την οικονομο-τεχνική ανάλυση και περιβαλλοντική αξιολόγηση που έχει γίνει για κάθε μελέτη περίπτωσης, είναι διαθέσιμες οι τιμές των δεικτών AKZ. Οι τιμές αυτές αντιστοιχίζονται σε μια ετικέτα κατηγορίας σύμφωνα με τη διάκριση που παρέχεται στον Πίνακα 6.4 και η οποία έχει προέλθει κατά τη μετατροπή των τιμών των δεικτών AKZ σε διακριτές τιμές με βάση τις τιμές που ήταν διαθέσιμες στο δείγμα εκπαίδευσης. Με τον τρόπο αυτό, διαπιστώνεται η επιτυχία ή η αποτυχία της πρόβλεψης. (Ο πλήρης πίνακας με το εύρος των κλάσεων και το εύρος κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής είναι διαθέσιμοι στο Παράρτημα, Πίνακες II 13 και II 14).

Πίνακας 6. 4 Εύρος τιμών στο οποίο αντιστοιχούν οι κλάσεις των προτύπων CC και CED

Κλάση	CC (kg CO ₂ -eq/kg προϊόντος)				CED (MJ-eq/kg προϊόντος)			
	Ελάχιστη	Μέγιστη	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Ελάχιστη	Μέγιστη	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Low	0.01	0.85	0.30	0.28	0.13	11.07	3.70	3.38
Medium	0.86	2.86	1.73	0.60	11.07	33.55	20.75	6.41
High	2.86	9.76	4.78	1.56	33.55	166.93	75.16	34.04

Όπως φαίνεται από τις προβλέψεις του Πίνακα 6.5, για την περίπτωση του δείκτη CED, οι 9 από τις 13 περιπτώσεις (ποσοστό επιτυχημένης πρόβλεψης 64%) έχουν προβλεφθεί σωστά ενώ για την περίπτωση του δείκτη CC οι 7 από τις 16 περιπτώσεις έχουν προβλεφθεί σωστά (ποσοστό επιτυχημένης πρόβλεψης 44%).

Ο εντοπισμός λανθασμένων εκτιμήσεων μπορεί να ενισχύσει τις δυνατότητες πρόβλεψης των μοντέλων και να βελτιώσει την αξιοπιστία τους. Επιπρόσθετα, αυτό το βήμα εξέτασης μπορεί να βελτιώσει την ερμηνεία τους μέσω της αναθεώρησης των επιλεγμένων ανεξάρτητων μεταβλητών και της αντικατάστασής τους με άλλες περισσότερο τεκμηριωμένες από εμπειρία βιομηχανικών εμπειρογνομόνων (π.χ. επιλογή μεταβλητών πρόβλεψης και εξάλειψη μη ερμηνεύσιμων τμημάτων στη δομή των δέντρων απόφασης και εξαγωγή πιο λογικών κανόνων) .

Πίνακας 6. 5 Σύνοψη αποτελεσμάτων από την εφαρμογή των δέντρων απόφασης για τους δείκτες CED και CC

	Προϊόν	Δείκτης CED			Δείκτης CC		
		Αλληλουχία κανόνων	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση	Αλληλουχία κανόνων στο δέντρο	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση
1	DHA crude (biocatalytic), plant oil	Feedstock (plant oil)→ Steps (=2)→MaxT (Moder)	High	High	Feedstock (plant oil)→ Steps (=2)→MaxT (Moder)→Oxygen(=1)	Medium	High
2	DHA crude (biocatalytic), waste cooking oil	Feedstock (WCoil)→Reacts(1)→ Steps(=2)→Carbon(3)	Low	High	Feedstock (WCoil)→Reacts(=1)→ RME(=Medium)→ WAirReacts(50%)	Low	High
3	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	Feedstock (plant oil)→ Steps (=3)→MaxT (High)	High	High	Feedstock (plant oil)→ Steps (=3)→MaxT (High)→Oxygen(=0)	High	High
4	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	Feedstock (plant oil)→ Steps (=3)→MaxT (High)	High	High	Feedstock (plant oil)→ Steps (=3)→MaxT (High)→Oxygen(=0)	High	High
5	Lactic acid Sn-MFi catalyst in methanol from DHA (waste cooking oil)	Feedstock (WCoil)→Reacts(=2)→ WSolv(=66%)→ EndothReacts(=0)	Medium	High	Feedstock (WCoil)→Reacts(=2)→ EndothReact(=0)→ FMI(=Medium)	Medium	High
6	Lactic acid MFi-AT catalyst in water from DHA, plant oil	Feedstock (plant oil)→ Steps (=3)→MaxT (High)	High	High	Feedstock (plant oil)→ Steps (=3)→MaxT (High)→ Oxygen(=0)	High	High
7	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Feedstock (plant oil)→ Steps (=2)→MaxT (High)	High	High	Feedstock (plant oil)→ Steps (=2)→MaxT (High)→ Oxygen(=1)	Medium	High
8	DHA crude (chemocatalytic,	Feedstock (WCoil)→Reacts(1)→ Steps(=2)→Carbon(=3)	Low	Low	Feedstock (WCoil)→Reacts(=1)→ RME(=Low)→WRO(=Low)	Low	Medium

	Προϊόν	Δείκτης CED			Δείκτης CC		
		Αλληλουχία κανόνων	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση	Αλληλουχία κανόνων στο δέντρο	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση
	oxidation), waste cooking oil						
9	Production of glucose from wood chips (steam explosion)	Feedstock (WChips)→Reacts(=0)→Steps (=1)	Low	Low	Feedstock (WChips)→Reacts(=0)→RME(=Low)→WAirReacts(=100%)	Low	Low
10	Production of glucose from wood chips (concentrated acid hydrolysis)	Feedstock (WChips)→Reacts(=1)→Steps (=1)	Low	Low	Feedstock (WChips)→Reacts(=0)→RME(=High)→WAirReacts(=100%)	Low	Low
11	Production of succinic acid from wood chips	Feedstock (WCoil)→Reacts(=2)→WSolv(=100%)→EndothReacts(=2)	Medium	High	Feedstock (WChips)→Reacts(=2)→EndothReact (= 2)→FMI(=High)	High	High
12	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (Moder)	High	High	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)→Oxygen(=1)	Medium	High
13	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Feedstock (WCoil)→Reacts(1)→Steps(=2)→Carbon(3)	Low	Medium	Feedstock (WCoil)→Reacts(=1)→RME(=Low)→WRO(=Low)	Low	Medium
14	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen), plant oil	-		-	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)→Oxygen(=0)	High	Medium
15	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	-		-	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)→Oxygen(=0)	High	Medium
16	Isothermal Hydrogenolysis at High Pressure and in Situ Generated Hydrogen, plant oil	-			Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)→Oxygen(=0)	High	High

6.3.3 Αξιολόγηση της επίδοσης των μοντέλων

Η ικανότητα ενός δέντρου να εκτιμά την τιμή ενός δείκτη AKZ για ένα μονοπάτι σύνθεσης μπορεί να αξιολογηθεί από το ποσοστό επιτυχίας του να κατατάσσει ένα προϊόν στη σωστή κλάση.

Για το λόγο αυτό ορίζονται δύο δείκτες απόστασης της προβλεφθείσας κλάσης από την πραγματική κλάση:

- *Ο δείκτης σφάλματος επιπέδου I (σφάλμα υποεκτίμησης ή υπερεκτίμησης) όταν η απόσταση της προβλεφθείσας κλάσης από την πραγματική κλάση απέχει κατά ένα επίπεδο. Για παράδειγμα, όταν η πραγματική κλάση είναι χαμηλής επίπτωσης “Low” και η προβλεφθείσα είναι “Medium” μέσης δηλαδή επίπτωσης πρόκειται για «Σφάλμα υπερεκτίμησης τύπου I (Overestim Level I)», ενώ στην αντίθετη περίπτωση που η πραγματική κλάση είναι μέσης επίπτωσης “Medium” και η προβλεφθείσα είναι “Low” πρόκειται για «Σφάλμα υποεκτίμησης τύπου I (Underestim Level I)».*
- *Ο δείκτης σφάλματος επιπέδου II, (σφάλμα υποεκτίμησης ή υπερεκτίμησης) όταν η απόσταση της προβλεφθείσας κλάσης από την πραγματική κλάση απέχει περισσότερο από ένα επίπεδο. Για παράδειγμα, όταν η πραγματική κλάση είναι χαμηλής επίπτωσης “Low” και η προβλεφθείσα είναι “High” υψηλής δηλαδή επίπτωσης πρόκειται για «Σφάλμα υπερεκτίμησης τύπου II (Overestim Level II)», ενώ στην αντίθετη περίπτωση που η πραγματική κλάση είναι υψηλής επίπτωσης “High” και η προβλεφθείσα είναι “Low” πρόκειται για «Σφάλμα υποεκτίμησης τύπου II (Underestim Level II)».*

Για να υπολογιστούν οι τιμές των δεικτών σφάλματος κατά την εκτίμηση της κλάσης ενός δείκτη AKZ, απαραίτητη προϋπόθεση είναι να συμπληρωθεί ένας τετραγωνικός πίνακας διαστάσεων ίσων με τον αριθμό των κλάσεων, ο οποίος συνοψίζει τα αποτελέσματα εκτίμησης για κάθε κλάση όλων των μελετών περίπτωσης που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία της επαλήθευσης (Πίνακας 6. 6).

Οι κλάσεις κατατάσσονται στον πίνακα ανάλογα με τη βαρύτητα που αντιπροσωπεύουν και παίρνουν διακριτές τιμές με διάταξη, δηλαδή, οι δείκτες i, j του Πίνακα 6.6 παίρνουν τιμές 1 για την κλάση Low, 2 για την κλάση Medium και 3 για την κλάση High. Τα στοιχεία του πίνακα συμπληρώνονται με τον αριθμό των περιπτώσεων του δείγματος επαλήθευσης που ανήκουν σε μία πραγματική κλάση ,i, και εμφανίζονται σε μία προβλεφθείσα κλάση j.

Η διαγώνιος εκφράζει τον αριθμό των περιπτώσεων του δείγματος επαλήθευσης που επίπτουν σε σωστές προβλέψεις, όταν δηλαδή το μοντέλο προβλέπει σωστά την πραγματική κλάση. Όταν ένα μοντέλο ταξινομεί σωστά όλες τις περιπτώσεις του δείγματος επαλήθευσης τότε όλα τα στοιχεία καταχωρούνται στη διαγώνιο και τα υπόλοιπα στοιχεία του πίνακα είναι μηδέν. Αν η κλάση δεν έχει προβλεφθεί σωστά, τότε η παρατήρηση αυτή προσμετράται ως σφάλμα που αφορά είτε σε υποεκτίμηση είτε σε υπερεκτίμηση του μοντέλου.

Πίνακας 6. 6 Σύνοψη αποτελεσμάτων επαλήθευσης ανά κλάση

	Προβλεφθείσα κλάση j			
Πραγματική κλάση i	Class 1	Class 2	...	Class J
Class 1	A1,1	A1,2	...	A1,J
Class 2	A2,1	A2,2	...	A2,J
...
Class I	AI,1	AI,2	...	AI,J

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.6, το ποσοστό επιτυχίας και το ποσοστό εσφαλμένης εκτίμησης του μοντέλου, αντίστοιχα, υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τα δεδομένα που καταχωρούνται σε αυτόν και από τις Σχέσεις 6.1 και 6.2, ως εξής:

$$Correct_rate = \frac{\sum_{i,j=1}^I A_{i=j}}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i,j}} \quad (6.1)$$

$$Error_rate = 1 - Correct_rate \quad (6.2)$$

Το «Σφάλμα υποεκτίμησης τύπου I» (*Underestim Level I*) και «Σφάλμα υποεκτίμησης τύπου II» (*Underestim Level II*) υπολογίζεται από τις Σχέσεις (6.3) και (6.4), αντίστοιχα:

$$Underestim_Level_I = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i \neq j \wedge (i > j) \wedge (abs(i-j)=1)}}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i,j}} \quad (6.3)$$

$$Underestim_Level_II = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i \neq j \wedge (i > j) \wedge (abs(i-j) > 1)}}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i,j}} \quad (6.4)$$

Το «Σφάλμα υπερεκτίμησης τύπου I» (*Overestim Level I*) και «Σφάλμα υπερεκτίμησης τύπου II» (*Overestim Level II*) υπολογίζεται από τις Σχέσεις (6.5) και (6.6), αντίστοιχα:

$$Overerestim_Level_I = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i \neq j \wedge (i < j) \wedge (\text{abs}(i-j)=1)}}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i,j}} \quad (6.5)$$

$$Overerestim_Level_II = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i \neq j \wedge (i < j) \wedge (\text{abs}(i-j) > 1)}}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J A_{i,j}} \quad (6.6)$$

Οι πίνακες 6.7 και 6.8 συνοψίζουν τα αποτελέσματα εκτιμήσεων για τους δείκτες CED και CC:

Πίνακας 6. 7 Πίνακας σύνοψης αποτελεσμάτων για το δείκτη CED

Πραγματική Κλάση i	Προβλεφθείσα κλάση j		
	Low	Medium	High
Low	3	0	0
Medium	1	0	0
High	1	2	6

Πίνακας 6. 8 Πίνακας σύνοψης αποτελεσμάτων για το δείκτη CC

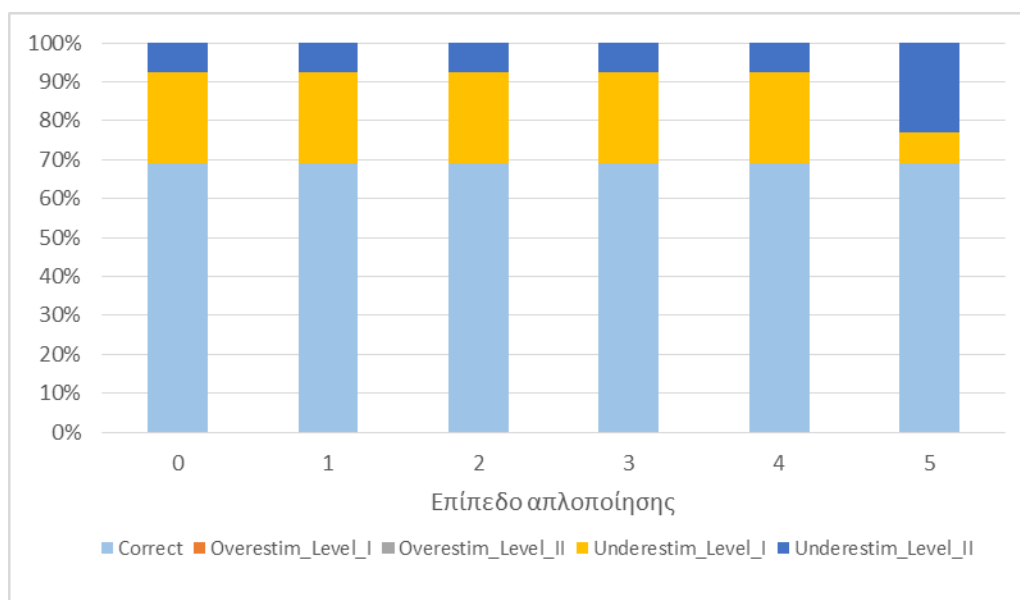
Πραγματική Κλάση i	Προβλεφθείσα κλάση j		
	Low	Medium	High
Low	2	0	0
Medium	2	0	2
High	1	4	5

Από τις σχέσεις (6.1) έως (6.6) εκτιμάται η επίδοση των μοντέλων για τους δείκτες CED και CC, από όπου προκύπτουν οι τάσεις υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης, (Πίνακας 6. 9):

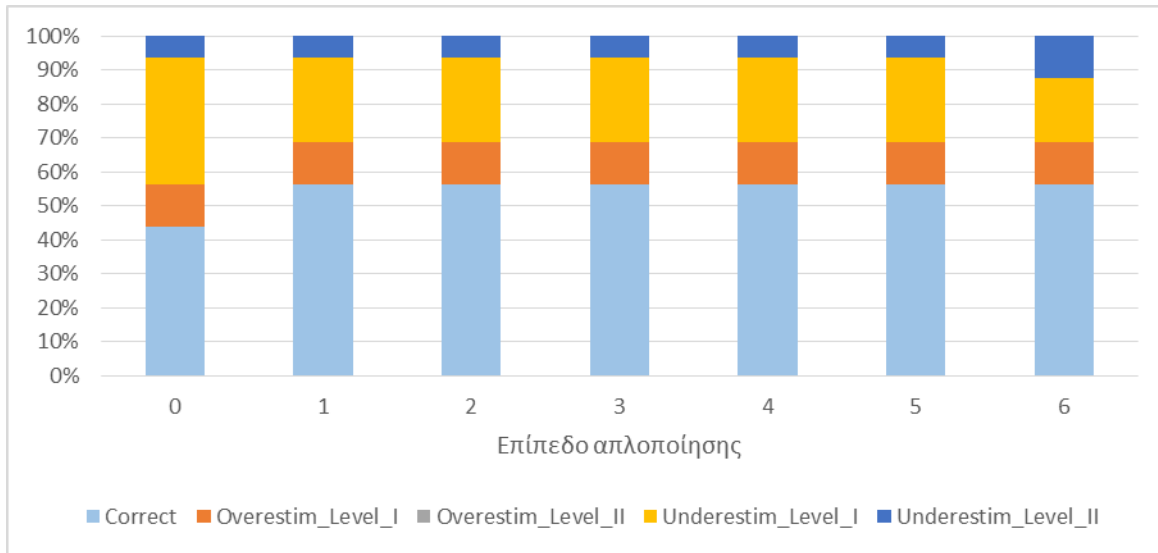
Πίνακας 6. 9 Υπολογισμός δεικτών υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης των μοντέλων για τους δείκτες CED και CC

Δείκτης AKZ	Underestim_Level_I	Underestim_Level_II	Overestim_Level_I	Overestim_Level_II
CED	23%	8%	0%	0%
CC	38%	6%	13%	0%

Στη συνέχεια εξετάζεται η ευαισθησία των δεικτών αυτών συναρτήσει του βαθμού απλοποίησης των δέντρων. Η επίδραση φαίνεται στα διαγράμματα 6.8 και 6.9.



Σχήμα 6. 8 Επίδραση των δεικτών υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης συναρτήσει του επιπέδου απλοποίησης (CED)



Σχήμα 6. 9 Επίδραση των δεικτών υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης συναρτήσει του επιπέδου απλοποίησης (CC)

Είναι φανερό ότι σε προβλήματα ταξινόμησης και μάλιστα σε αρχικά στάδια σχεδιασμού, που η αβεβαιότητα των προβλέψεων μπορεί να φτάνει μέχρι και το 100%, ένα μοντέλο μπορεί να φανεί ικανοποιητικό, όχι μόνο για την επιτυχία του να προβλέπει σωστά την πραγματική κλάση, αλλά και να προβλέπει την κοντινότερη στην αναμενόμενη κλάση.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 6.8 και 6.9 ικανοποιητική επίδοση παρατηρείται όσο οι τιμές των δεικτών Overestim_Level_II και Underestim_Level_II έχουν μικρές τιμές. Όπως παρατηρείται από τις 13 και 16 περιπτώσεις για τους δείκτες CED και CC αντίστοιχα, οι δείκτες απόστασης που εκφράζουν υπερεκτίμηση είναι μηδέν. Αυτό συμβαίνει γιατί δε βρέθηκαν αντίστοιχες περιπτώσεις κατά την επαλήθευση των περιπτώσεων. Αντίθετα, οι δείκτες υποεκτίμησης επιπέδου II υπολογίστηκαν ίσοι με 8% και 6%, αντίστοιχα.

Η περίπτωση στην οποία υπάρχει σφάλμα υποεκτίμησης επιπέδου II κατά τη χρήση των προτύπων CC και CED είναι η περίπτωση της διωδροξυ-ακετόνης (DHA) από χρησιμοποιημένα ελαιόλαδα (Περίπτωση 2, Πίνακας 6.3). Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 6.3 στον οποίο συνοψίζονται τα αποτελέσματα των εκτιμήσεων, η προβλεφθείσα κλάση και για τους δύο δείκτες είναι Low (σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 6.4, το εύρος τιμών για το δείγμα εκπαίδευσης που προέρχεται από τη βάση δεδομένων είναι 0.01-0.85 kg CO_{2-eq}/kg DHA για το CC και 0.13-10.96 MJ_{eq}/kg DHA για το CED). Παράλληλα, η πραγματική τιμή είναι High η οποία προέρχεται από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και αξιολόγησης σύμφωνα με τους Morales et al. (2015), Zhang et al. (2003) είναι 6.4. kg CO_{2-eq}/kg DHA και 93.3 MJ_{eq}/kg DHA για τα δέντρα CC και CED, αντίστοιχα.

Παρατηρείται, επίσης, ότι η παραγωγή του προϊόντος DHA από καλλιεργήσιμη βιομάζα (plant oil) προβλέπεται σωστά από τα μοντέλα ότι ανήκουν στην κλάση High και οι πραγματικές τιμές σύμφωνα με τους συγγραφείς των σχετικών εργασιών για τον τεχνο-οικονομικό σχεδιασμό και την οικονομική τους αξιολογήση είναι ίσες με 9.4 kg CO₂-eq/kg προϊόντος και 116.7 93.3 MJ-eq/kg προϊόντος για τους δείκτες CC και CED αντίστοιχα.

Όπως είναι φανερό, οι πραγματικές τιμές μεταξύ του DHA που προέρχεται από καλλιεργήσιμη βιομάζα, Plant Oil, και χρησιμοποιημένα ελαιόλαδα, WCoil, δείχνουν μια διαφοροποίηση στην οποία επιβεβαιώνεται ότι η καλλιεργήσιμη βιομάζα (Plant Oil) διαφοροποιεί τις τιμές των δεικτών CC και CED σε σχέση με το απορριπτόμενο ελαιόλαδο άρα ίδια τάση θα παρατηρείται και στη γλυκερίνη που προέρχεται από τις δύο περιπτώσεις αντίστοιχα. (Στη βάση δεδομένων του Κεφαλαίου 5 η βιομάζα από Plant Oil έχει 2.73 kg CO₂-eq/kg Plant Oil και 19.4 MJ-eq/kg Plant Oil ενώ αντίστοιχα από Waste Cooking Oil έχει 0.03 kg CO₂-eq/kg WCoil και 0.5 MJ-eq/kg WCoil και για γλυκερίνη 2.6 kg CO₂-eq/kg προϊόντος και 22.7 MJ-eq/kg προϊόντος ενώ αντίστοιχα από Waste Cooking Oil 0.64 kg CO₂-eq/kg προϊόντος και 7.2 MJ-eq/kg προϊόντος).

Η αστοχία αυτή οφείλεται στους εξής λόγους:

- Η επιλογή του εύρους των κλάσεων δεν εκφράζει αυτή τη διαφοροποίηση και θεωρεί ότι οι δύο αυτές διαδικασίες παραγωγής ανήκουν στην ίδια κλάση σύμφωνα με το εύρος που παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.4.
- Η βάση δεδομένων στην οποία το μοντέλο έχει εκπαιδευτεί θεωρεί ότι οι διεργασίες που ξεκινούν από Plant Oil και έχουν τα χαρακτηριστικά της διαδρομής του δέντρου CED, που περιγράφεται στον Πίνακα 6.3 (δηλαδή *Feedstock (plant oil) → Steps (=2) → MaxT (Moder)*)) έχουν υψηλή επίπτωση. Τέτοιες περιπτώσεις είναι το βιοαέριο και η προπυλενογλυκόλη που παράγονται ως δευτερεύοντα προϊόντα αξιοποίησης της γλυκερίνης κατά την παραγωγή βιοντίζελ και έχουν τιμές CED που κυμαίνονται μεταξύ 33 και 43 MJ ανά κιλό.
- Αντίθετα όλα τα δεδομένα που ακολουθούν τη διαδρομή *Feedstock (WCoil) → Reacts(1) → Steps(=2)* αντιστοιχούν σε προϊόντα με κλάσεις Low και Medium. Η απόκλιση αυτή στην εκτίμηση, οφείλεται στο γεγονός ότι για τη συγκεκριμένη περίπτωση η βιβλιογραφική ανασκόπηση ως προς τη διαδικασία DHA, έδωσε τιμές CED και GWP οι οποίες ανήκουν στην κλάση High. Ταυτόχρονα, η βάση δεδομένων περιλαμβάνει 30 τιμές εντός του εύρους 0-11MJ-eq (για το δείκτη CED) με αυτές τις ανεξάρτητες μεταβλητές και γι αυτό η σωστή μεθοδολογικά ανάλυση των τιμών αυτών δε μπορούσε παρά να είναι Low με αυτά τα χαρακτηριστικά.

- Από την άλλη μεριά θα πρέπει να τονιστεί η προσοχή με την οποία θα πρέπει να επιλέγει ο μελετητής μηχανικός τις πληροφορίες που θα αποτελέσουν πηγή για τη βάση δεδομένων του, καθώς και λεγόμενες πραγματικές τιμές υπόκεινται σε διαφορετικούς και υποκειμενικούς τρόπους αξιολόγησης.

Κατά τη λήψη αποφάσεων οι δείκτες υποεκτίμησης και υπερεκτίμησης έχουν σημαντική βαρύτητα ανάλογα με το σχεδιαστικό πρόβλημα το οποίο καλούνται να υποστηρίξουν:

- Όταν ο μηχανικός καλείται να επιλέξει μεταξύ διαφόρων εναλλακτικών τεχνολογιών την καλύτερη με βάση ένα περιβαλλοντικό κριτήριο, τότε είναι προτιμότερο το σφάλμα να αφορά υποεκτίμηση παρά υπερεκτίμηση. Αυτό σημαίνει ότι θα διαλέξει περισσότερες από μια εναλλακτικές τις οποίες θα έχει τη δυνατότητα να επανεξετάσει σε επόμενο στάδιο, όπως είναι το στάδιο της εννοιολογικής περιγραφής I, (Conceptual design I) που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο της Εισαγωγής.
- Από την άλλη πλευρά, ένα πιθανό μειονέκτημα της υψηλής πιθανότητας υποεκτίμησης είναι η εσφαλμένη εκτίμηση ότι μια διεργασία χρήζει βελτίωσης. Στην περίπτωση που η πρώτη ένδειξη εκφράζει ότι έχει χαμηλές επιπτώσεις τότε υπάρχει κίνδυνος να αποτρέψει τον μηχανικό από την αναζήτηση εναλλακτικών σχεδιαστικών επιλογών.

6.4 Εφαρμογή νευρωνικών δικτύων σε περιπτώσεις βιοδιυλιστηρίων και αξιολόγηση της επίδοσής τους

Εκτός από την εφαρμογή των δέντρων απόφασης που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα τα νευρωνικά δίκτυα εφαρμόζονται ως δεύτερη μέθοδος εκτίμησης δεικτών AKZ.

Οι περιπτώσεις στις οποίες εφαρμόστηκαν τα νευρωνικά δίκτυα είναι επιλεγμένες περιπτώσεις του Πίνακα 6.3. Πρόκειται για τα προϊόντα διυδροξυακετόνη, γαλακτικό οξύ, γλυκόζη, και προπυλενογλυκόλη. Η επιβεβαίωση των μοντέλων με δεδομένα που δεν ανήκουν στο σύνολο δεδομένων εκπαίδευσης έγινε με χρήση τόσο του πλήρους όσο και του συνοπτικού συνόλου μεταβλητών.

Οι περιπτώσεις που παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή ως παραδείγματα εφαρμογής των νευρωνικών δικτύων είναι επιλεγμένες περιπτώσεις που παρουσιάστηκαν στην Ενότητα 6.3.

Έλεγχος δεδομένων επαλήθευσης

Για την επαλήθευση περιπτώσεων που δεν ανήκουν στο σύνολο δεδομένων απαιτούμενη προϋπόθεση είναι η εκπαίδευση ενός μοντέλου νευρωνικού δικτύου και στη συνέχεια η επαλήθευσή του με τα δεδομένα αυτά. Στην περίπτωση αυτή προτείνεται ένα *τελικό μοντέλο* νευρωνικού δικτύου το οποίο κατασκευάζεται με το σύνολο των δεδομένων που είναι διαθέσιμα στη βάση δεδομένων και κατόπιν γίνεται επαλήθευση με δεδομένα εκτός του δείγματος.

Τα δεδομένα επαλήθευσης ελέγχθηκαν με την μέθοδο εντοπισμού ακραίων τιμών (outliers), απόσταση Mahalanobis (Mahalanobis, 1930; Lecture in Applied Multivariate Statistics, ETH Zurich, 2012). Στη συνέχεια παρουσιάζονται έλεγχοι για τα δεδομένα επαλήθευσης ως προς το σύνολο των δεδομένων εκπαίδευσης, τόσο για το πλήρες όσο και για συνοπτικά σύνολα ανεξάρτητων μεταβλητών με 30, 24 και 18 μεταβλητές, αντίστοιχα.

Οι τιμές της απόστασης Mahalanobis για τα δεδομένα επαλήθευσης φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 6.10) υποδεικνύοντας ότι το δείγμα επαλήθευσης πρέπει να εξεταστεί με προσοχή γιατί 2 από τις 10 περιπτώσεις του δείγματος οι οποίες αφορούν στην παραγωγή γλυκόζης, έχουν τιμή η οποία απέχει πολύ από την κρίσιμη τιμή προερχόμενη από την κατανομή χ^2 , η οποία είναι:

- Για την περίπτωση των 30 ανεξάρτητων μεταβλητών (για βαθμούς ελευθερίας $df=30$ και επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.01$) $C_k = 50.8$
- Για την περίπτωση των 24 ανεξάρτητων μεταβλητών (για βαθμούς ελευθερίας $df=24$ και επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.01$) $C_k = 42.9$.
- Για την περίπτωση των 18 ανεξάρτητων μεταβλητών (για βαθμούς ελευθερίας $df=18$ και επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.01$) $C_k = 34.8$.

Σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 6.10, οι περιπτώσεις παραγωγής γλυκόζης με έκρηξη ατμού (steam explosion) και με όξινη υδρόλυση (acid hydrolysis) επιλέγονται να εξαιρεθούν από τη διαδικασία της επαλήθευσης για τα μοντέλα με τις 30 και 24 μεταβλητές, καθώς απέχουν αξιοσημείωτα από τα χαρακτηριστικά του δείγματος εκπαίδευσης, αποτελούν δηλαδή ακραίες τιμές.

Πίνακας 6. 10 Μέτρο απόστασης Mahalanobis για εντοπισμό ακραίων τιμών του συνόλου επαλήθευσης

		24 μεταβλητές	30 μεταβλητές	18 μεταβλητές
1	Lactic Acid (Sn–MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	52.88	74.38	33.78
2	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen), plant oil	51.55	90.94	24.92
3	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	51.42	84.90	28.04
4	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	48.19	68.75	14.78
5	Glucose (steam explosion)	660.16	832.49	57.00
6	Glucose (acid hydrolysis)	193.06	277.56	26.86
7	Lactic Acid (Sn–MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	59.87	87.31	45.75
8	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	76.85	90.07	38.60
9	DHA crude (biocatalytic), plant oil	60.95	67.11	30.68
10	DHA crude (biocatalytic), wcoil	75.52	98.03	54.45

Σύμφωνα με το κριτήριο ελέγχου που χρησιμοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 3, όταν το 50% των παρατηρήσεων του δείγματος επαλήθευσης έχει τιμή μεγαλύτερη από την κρίσιμη, τότε το δείγμα επαλήθευσης δε θεωρείται κατάλληλο για χρήση και έλεγχο του νευρωνικού δικτύου, καθώς τα χαρακτηριστικά του απέχουν πολύ από εκείνα για τα οποία εκπαιδεύτηκε το νευρωνικό δίκτυο, όπως είναι προφανές. Σύμφωνα με τον αλγόριθμο, αυτό θα συνέβαινε στις περιπτώσεις των μοντέλων με 24 και 30 μεταβλητές.

Επαλήθευση τελικού μοντέλου προερχόμενου από εκπαίδευση με το σύνολο των δεδομένων

Το τελικό μοντέλο που προτείνεται δημιουργείται με χρήση όλου του δείγματος δεδομένων το οποίο αντιστοιχεί σε διαστάσεις 91x24, (91 παρατηρήσεις x24 ανεξάρτητες μεταβλητές) για το συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών, 91x30 για το πλήρες σύνολο και 91x18 για σύνολο με 18 ανεξάρτητες μεταβλητές.

Το τελικό δίκτυο βασισμένο στο συνοπτικό σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- C=38, αριθμός ενεργοποιημένων κέντρων που προκύπτουν από τον αλγόριθμο επιλογής κέντρων μετά από τον ασαφή διαχωρισμό του χώρου των ανεξάρτητων μεταβλητών, και
- Συντελεστή προσδιορισμού κατά την εκπαίδευση ίσο με $R_{tr}^2=0.91$

Το τελικό δίκτυο βασισμένο στο πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- C=41, αριθμός ενεργοποιημένων κέντρων που προκύπτουν από τον αλγόριθμο επιλογής κέντρων μετά από τον ασαφή διαχωρισμό του χώρου των ανεξάρτητων μεταβλητών, και
- Συντελεστή προσδιορισμού κατά την εκπαίδευση ίσο με $R^2_{tr}=0.96$

Το τελικό δίκτυο βασισμένο στο σύνολο μεταβλητών με 18 ανεξάρτητες μεταβλητές έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- C=28, αριθμός ενεργοποιημένων κέντρων που προκύπτουν από τον αλγόριθμο επιλογής κέντρων μετά από τον ασαφή διαχωρισμό του χώρου των ανεξάρτητων μεταβλητών, και
- Συντελεστή προσδιορισμού κατά την εκπαίδευση ίσο με $R^2_{tr}=0.89$

Οι Πίνακες 6.11, 6.12 και 6.13 παρουσιάζουν την εκτίμηση τιμών του νευρωνικού δικτύου με χρήση 24, 30 και 18 ανεξάρτητων μεταβλητών. Δίπλα στο όνομα κάθε προϊόντος αναφέρεται η πραγματική τιμή του δείκτη CC, όπως προέκυψε από τη βιβλιογραφία, η κανονικοποιημένη τιμή του ίδιου, και οι τιμές που προέκυψαν από τη χρήση του νευρωνικού δικτύου (κανονικοποιημένες και απόλυτες τιμές, αντίστοιχα).

Πίνακας 6. 11 Εκτίμηση τιμών για τον δείκτη CC στην περίπτωση του τελικού προτεινόμενου μοντέλου με όλο το δείγμα δεδομένων με χρήση 24 μεταβλητών

		Πραγματική τιμή	Κανονικοποιημένη τιμή	Εκτίμηση NN (κανονικοποιημένη)	Εκτίμηση NN (απόλυτη)
1	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	11.60	1.38	0.05	5.12
2	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen), plant oil	1.85	-0.62	-0.08	4.50
3	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	1.80	-0.63	-0.10	4.42
4	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	5.30	0.08	-0.22	3.82
5	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	13.00	1.66	-0.04	4.68
6	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	6.20	0.27	-0.06	4.58
7	DHA crude (biocatalytic), plant oil	9.40	0.93	-0.01	4.84
8	DHA crude (biocatalytic), wcoil	6.40	0.31	-0.38	3.02

Πίνακας 6. 12 Εκτίμηση τιμών για τον δείκτη CC στην περίπτωση του τελικού προτεινόμενου μοντέλου με όλο το δείγμα δεδομένων με χρήση 30 μεταβλητών

		Πραγματική τιμή	Κανονικοποιημένη τιμή	Εκτίμηση NN (κανονικοποιημένη)	Εκτίμηση NN (απόλυτη)
1	Lactic Acid (Sn–MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	11.60	1.38	0.42	6.92
2	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen), plant oil	1.85	-0.62	-0.08	4.48
3	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	1.80	-0.63	-0.09	4.47
4	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	5.30	0.08	-0.11	4.35
5	Lactic Acid (Sn–MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	13.00	1.66	0.33	6.50
6	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	6.20	0.27	0.16	5.65
7	DHA crude (biocatalytic), plant oil	9.40	0.93	0.29	6.28
8	DHA crude (biocatalytic), wcoil	6.40	0.31	-0.30	3.44

Πίνακας 6. 13 Εκτίμηση τιμών για τον δείκτη CC στην περίπτωση του τελικού προτεινόμενου μοντέλου με όλο το δείγμα δεδομένων με χρήση 18 μεταβλητών

		Πραγματική τιμή	Κανονικοποιημένη τιμή	Εκτίμηση NN (κανονικοποιημένη)	Εκτίμηση NN (απόλυτη)
1	Lactic Acid (Sn–MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	11.60	1.38	0.27	6.23
2	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen), plant oil	1.85	-0.62	-0.17	4.04
3	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	1.80	-0.63	-0.18	3.99
4	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	5.30	0.08	-0.28	3.51
5	Glucose (steam explosion)	0.7	-0.86	-1.00	0.01
6	Glucose (acid hydrolysis)	0.30	-0.94	-1.00	0.01
7	Lactic Acid (Sn–MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	13.00	1.66	0.16	5.66
8	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	6.20	0.27	-0.03	4.73
9	DHA crude (biocatalytic), plant oil	9.40	0.93	0.17	5.72
10	DHA crude (biocatalytic), wcoil	6.40	0.31	-0.26	3.61

Στατιστικοί δείκτες επαλήθευσης μοντέλων

Τρεις δείκτες χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της ικανότητας εκτίμησης των μοντέλων. Ο δείκτης μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMSE), ο συντελεστής προσδιορισμού R_{cv}^2 , και ο συντελεστής Spearman, $r_{spearman}$.

Ο δείκτης συσχέτισης Spearman, υπολογίζεται μετατρέποντας τα δεδομένα σε “σειρές” με βάση το μέγεθος τους (δηλ. οι αρχικές τιμές μπαίνουν σε σειρά με βάση το μέγεθός τους). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι αποστάσεις μεταξύ των παρατηρήσεων να χάνουν τη σημασία τους και να αξιολογείται η σειρά των συμμετεχόντων στην πρώτη μεταβλητή σε σχέση με τη σειρά που αυτοί έχουν στην δεύτερη μεταβλητή, κ.λπ. Το μέγεθος της συμφωνίας ή όχι της σειράς στις δύο μεταβλητές εκφράζει και το πρόσημο αλλά και το μέγεθος της σχέσης.

Ο συντελεστής συσχέτισης Spearman υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο, όπως και ο συντελεστής Pearson χρησιμοποιώντας όμως την τάξη κάθε στοιχείου, δηλαδή τη σειρά κατάταξης του στα ταξινομημένα συνολικά δεδομένα και όχι την ίδια την τιμή του.

$$r_{Spearman} = \frac{Cov(rank(\hat{y}_i), rank(y_i))}{\sigma_{rank(\hat{y}_i)} \cdot \sigma_{rank(y_i)}} \quad (6.1)$$

Για την περίπτωση του συνοπτικού μοντέλου ο συντελεστής προσδιορισμού βρέθηκε αρνητικός και για το λόγο αυτό τα νευρωνικά δίκτυα δεν προτείνονται για περαιτέρω εξέταση.

Για την περίπτωση του πλήρους μοντέλου:

- $r_{spearman}=0.66$
- Το $R^2_{cv} = 0.21$ ενώ η αντίστοιχη τιμή του της επαναληπτικής διαδικασίας (500 cross validation) του Κεφαλαίου 5 βρέθηκε ίσο με $R^2_{cv_average} = 0.72$ (stdev=0.14)
- Το $R^2_{tr}=0.96$ του δείγματος εκπαίδευσης ενώ εκείνο της επαναληπτικής διαδικασίας (500 cross validation) Κεφαλαίου 5 βρέθηκε ίσο με $R^2_{tr} = 0.94$ (stdev=0.02)
- $RMSE=0.66$

Για την περίπτωση του μοντέλου όπου χρησιμοποιούνται 18 μεταβλητές που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά των διεργασιών και του μονοπατιού:

- $r_{spearman}=0.84$
- Το $R^2_{cv} = 0.48$ ενώ η αντίστοιχη τιμή του της επαναληπτικής διαδικασίας (500 cross validation) του Κεφαλαίου 5 βρέθηκε ίσο με $R^2_{cv_average} = 0.67$ (stdev=0.14)

- Το $R^2_{tr}=0.89$ του δείγματος εκπαίδευσης ενώ εκείνο της επαναληπτικής διαδικασίας (500 cross validation) Κεφαλαίου 5 βρέθηκε ίσο με $R^2_{tr_average} = 0.94$ (stdev=0.02)
- RMSE=0.52

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι συγκεκριμένες περιπτώσεις που έχουν αντληθεί από τη βιβλιογραφία πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά και να δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στα κριτήρια ελέγχου ακραίων τιμών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πινάκων 6.11 και 6.12 παρατηρούνται τα εξής:

Το μοντέλο επιτυγχάνει να προβλέπει εκείνα τα προϊόντα που έχουν υψηλές τιμές του δείκτη CC σε σχέση με τα υπόλοιπα του δείγματος επαλήθευσης. Για παράδειγμα, για τις περιπτώσεις της διυδροξυακετόνης με βιοχημική μέθοδο παραγωγής (DHA – biocatalytic, plant oil), του γαλακτικού οξέος με νερό (Lactic Acid plant oil water) και μεθανόλη (Lactic Acid plant oil methanol) που έχουν αξιοσημείωτα μεγάλες τιμές, το μοντέλο επιτυγχάνει να δώσει αντίστοιχα τις υψηλότερες εκτιμήσεις σε σύγκριση με τις άλλες παρατηρήσεις του δείγματος.

Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής του δείγματος εκπαίδευσης έχουν μέγιστη τιμή 9.9kg CO₂-eq/kg προϊόντος, γεγονός που καθιστά πρακτικά αδύνατο το νευρωνικό δίκτυο να δώσει εκτιμήσεις υψηλότερης τιμής από εκείνη για την οποία έχει εκπαιδευτεί. Ο λόγος που δεν απορρίφθηκαν οι τιμές αυτές είναι ότι οι «πραγματικές» τιμές του δείκτη AKZ είναι αποτέλεσμα μιας προεπεξεργασίας κατά την οποία στα αποτελέσματα παραγωγής της διυδροξυακετόνης και του γαλακτικού οξέος προστέθηκε η επίπτωση του κύκλου ζωής παραγωγής της γλυκερίνης, η οποία υπολογίστηκε κατά τα πρότυπα της μεθόδου AKZ στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Προφανώς, αντίστοιχες μελέτες μπορούν να δώσουν ένα εύρος τέτοιων εκτιμήσεων που θα δίνει και αντίστοιχο εύρος τιμών στο δείκτη CC.

Μια επιπλέον παρατήρηση είναι η επιτυχία του μοντέλου να προβλέπει υψηλότερες τιμές για τα προϊόντα που παράγονται με τον ίδιο τρόπο αλλά από επεξεργασία διαφορετικής τροφοδοσίας βιομάζας άρα και διαφορετική τιμή της γλυκερίνης από την οποία προέρχονται ως χημικού ενδιάμεσου. Για παράδειγμα, για ένα προϊόν όπως το DHA προερχόμενο από plant oil η τροφοδοτούμενη γλυκερίνη έχει επιπτώσεις 2.6 kg CO₂-eq/kg γλυκερίνης ενώ από waste cooking oil, δηλαδή από απόβλητα μαγειρικών ελαίων η αντίστοιχη επίπτωση του κύκλου ζωής της γλυκερίνης είναι 0.64 kg CO₂-eq/kg γλυκερίνης. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές τιμές που αποδίδονται στις τροφοδοσίες plant oil και waste cooking oil.

Τέλος, οι διεργασίες παραγωγής της προπυλενογλυκόλης για τις οποίες οι αντίστοιχες εργασίες δίνουν τιμές 1.8 kg CO₂-eq/kg είναι ίδιες τεχνολογίες με εκείνες που έχουν καταχωρηθεί στη βάση δεδομένων που συνιστά το δείγμα εκπαίδευσης. Στις περιπτώσεις αυτές, οι τιμές του δείκτη CC

είναι παρόμοιες οπότε και το δίκτυο εκτιμά τιμές κοντά σε εκείνες που υπάρχουν στη βάση δεδομένων με ίδια χαρακτηριστικά των διεργασιών σύνθεσης.

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα ο συντελεστής προσδιορισμού R^2_{CV} , τόσο για το συνοπτικό όσο και για το πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών μπορεί κάποιες φορές να είναι μικρός ή να παίρνει αρνητικές τιμές. Οι τιμές αυτές δείχνουν ασθενή ικανότητα πρόβλεψης αλλά και μεγάλη απόκλιση των προβλεφθεισών τιμών του δείγματος επαλήθευσης που προβλέπει το νευρωνικό δίκτυο, από τη μέση τιμή των πραγματικών τιμών του δείγματος επαλήθευσης. Στις περιπτώσεις αυτές δε συνεχίζεται η διαδικασία.

Ενδιαφέρον στην εκτίμηση σε αρχικά στάδια σχεδιασμού δεν είναι η εκτίμηση των απόλυτων τιμών αλλά η επίτευξη ενός μοντέλου εκτίμησης το οποίο θα μπορεί να κατατάσσει τα προϊόντα αναδεικνύοντας τις καλύτερες ή χειρότερες τιμές ως προς έναν δείκτη ΑΚΖ. Προφανώς, οι τιμές του συντελεστή Spearman δείχνουν καλύτερη συσχέτιση.

Είναι προφανές ότι σε αρχικά στάδια σχεδιασμού όπου η διαθεσιμότητα των δεδομένων είναι περιορισμένη και η οποία εκφράζεται στην παρούσα διατριβή μέσω δύο συνόλων ανεξάρτητων μεταβλητών (24 και 30 αντίστοιχα) η χαμηλή προβλεπτική ικανότητα είναι αναμενόμενη. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην επιλογή των συγκεκριμένων μεταβλητών που δοκιμάστηκαν ενώ εναλλακτικά θα μπορούσαν να είχαν προταθεί κάποιες άλλες χαρακτηριστικές παράμετροι από την πλευρά εμπειρογνομόνων που να εκφράζουν με μεγαλύτερη επιτυχία την επιρροή τους ως προς κάποιο δείκτη ΑΚΖ. Επίσης, θα μπορούσε να γίνει ένας συστηματικός τρόπος επιλογής εκείνων των παραμέτρων που βελτιστοποιούν την επιτυχία της εκτίμησης.

6.5 Συνεισφορά δέντρων απόφασης στη λήψη αποφάσεων

Η λήψη αποφάσεων σε μια παραγωγική διαδικασία είναι σύνθετη και αφορά είτε την ίδια την παραγωγική μονάδα είτε την αγορά στην οποία ο βιομηχανικός κλάδος δραστηριοποιείται.

Ένα παράδειγμα απόφασης που ανήκει στην πρώτη περίπτωση είναι η ανάγκη παραγωγής ενός συγκεκριμένου προϊόντος. Τότε, οι διάφορες επιλογές μπορεί να είναι είτε η αγορά του προϊόντος από άλλες παραγωγικές μονάδες, είτε η τροποποίηση μιας υπάρχουσας μονάδας, ώστε να παράγεται το επιθυμητό προϊόν (redesign) είτε η επέκταση μιας υπάρχουσας δραστηριότητας (retrofit) είτε η κατασκευή μιας καινούργιας μονάδας (process design).

Στη δεύτερη κατηγορία απόφασης ανήκουν περιπτώσεις, όπως η βέλτιστη αξιοποίηση μιας διαθέσιμης τροφοδοσίας με τέτοιο τρόπο, ώστε να παραχθεί ένα σύνολο προϊόντων που μεγιστοποιεί το όφελος μιας επιχείρησης, οικονομικά και περιβαλλοντικά.

Τέτοια παραδείγματα παρουσιάζονται στη συνέχεια.

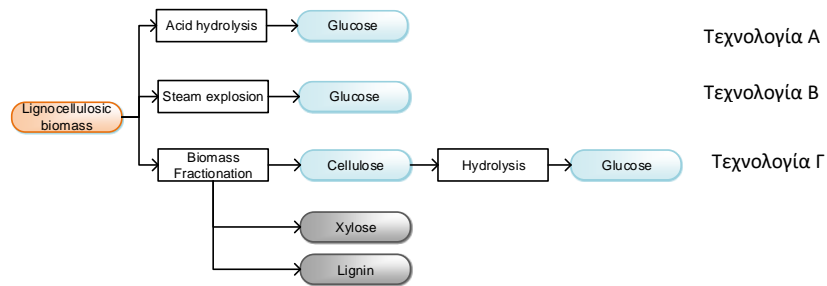
6.5.1 Επιλογή τεχνολογίας για την παραγωγή προϊόντος

Τα βιοδιυλιστήρια τα οποία μετατρέπουν τις λιγνοκυτταρινούχες ενώσεις (π.χ. υπολείμματα ξυλείας) μέσω της γλυκόζης ως ενδιάμεσου παραγώγου για την περαιτέρω παραγωγή χημικών ουσιών (π.χ. αιθανόλη, βουτανόλη και ηλεκτρικό οξύ) αντιμετωπίζουν διάφορες προκλήσεις (π.χ. προεπεξεργασία του ξύλου και κόστος ενζύμου) σε σύγκριση με βιοδιυλιστήρια τα οποία ξεκινούν από μια χημική πλατφόρμα σακχάρου (π.χ. ζαχαρότευτλα και ζαχαροκάλαμο). Στη βιοχημική πορεία μετατροπής του ξύλου, η παραγωγή γλυκόζης αποτελεί μια βασική τεχνολογία για τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς και ίσως ο αποφασιστικός παράγοντας για την αξιοποίηση του ξύλου ως πλέον προτιμητέου πόρου από το ζαχαρότευτλο από την άποψη της βιωσιμότητας.

Το ερώτημα που διερευνάται εδώ αφορά στην καλύτερη επιλογή τεχνολογίας για την παραγωγή γλυκόζης από λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα λαμβάνοντας υπόψη τους δείκτες CED και CC.

Οι εναλλακτικές επιλογές των τεχνολογιών που εξετάζονται στη συνέχεια και οι οποίες αναπαρίστανται εννοιολογικά στο Σχήμα 6.10 είναι οι εξής:

1. **Τεχνολογία Α.** Με έκρηξη ατμού (Steam explosion). Η τεχνολογία αυτή περιλαμβάνει την προ-επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας από υπολείμματα ξυλείας, σύμφωνα με την οποία αφού γίνει προετοιμασία της τροφοδοσίας (έκπλυση και τεμαχισμός) στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με ατμό υψηλής πίεσης (31 bar), όπου η υγρή φάση διαχωρίζεται από τη στερεή και η στερεή (μείγμα κυτταρίνης και λιγνίνης) οδηγείται προς ενζυμική υδρόλυση. Τέλος, η γλυκόζη στην υγρή φάση διαχωρίζεται από τη στερεή λιγνίνη.
2. **Τεχνολογία Β** Όξινη υδρόλυση (concentrated acid hydrolysis). Στην περίπτωση αυτή η τροφοδοσία αναμιγνύεται με πυκνό θειικό οξύ (77%wt), το οποίο βοηθάει στη διάλυση της κυτταρίνης ενώ στη συνέχεια σταδιακά, μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης, η ημικυτταρίνη και κυτταρίνη μετατρέπονται σε σάκχαρα (γλυκόζη). Η λιγνίνη απομακρύνεται μέσω της στερεάς φάσης.
3. **Τεχνολογία Γ** Organosolv (διεργασία αποικοδόμησης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας με οργανικά οξέα). Η τεχνολογία αυτή έχει εφαρμοστεί στην αξιοποίηση υπολειμμάτων σίτου και είναι βασισμένη στην διάλυση της τροφοδοσίας με ασθενή οξέα (οξικό οξύ και μεθανοϊκό οξύ) κατά την οποία η κυτταρίνη διαχωρίζεται από το μείγμα ημικυτταρίνης/λιγνίνης. Η κυτταρίνη στη συνέχεια καθαρίζεται με υπεροξείδιο του υδρογόνου ενώ το μείγμα ημικυτταρίνης/λιγνίνης διαχωρίζεται με έκπλυση και διήθηση.



Σχήμα 6. 10 Τεχνολογίες παραγωγής γλυκόζης

Η εφαρμογή των δέντρων απόφασης ξεκινά με την επιλογή του τύπου της τροφοδοσίας με την οποία σχεδιάζεται να λειτουργήσει η αντίστοιχη τεχνολογία. Οι διαδρομές για τις τρεις τεχνολογίες απεικονίζονται στο Σχήμα 6.10.

Τεχνολογία Α:

Το μονοπάτι της γλυκόζης για το δέντρο CC ακολουθεί τη διαδρομή (Σχήμα 6.11).

$Feedstock (WChips) \rightarrow Reacts(=0) \rightarrow RME(=Medium) \rightarrow WAirReacts(=100\%)$

Η τιμή για τα αντιδρώντα πλην νερού και αέρα, $Reacts=0$, επειδή δε συμμετέχει κανένα αντιδρών εκτός του νερού που συμμετέχει στην υδρόλυση και το οποίο δεν προσμετράται στην κατηγορία αυτή. Η τιμή για την ανεξάρτητη μεταβλητή RME είναι 0.211 η οποία ανήκει στην κλάση Medium δηλαδή μεταξύ 0.12 και 0.42 kg προϊόντος ανά κιλά αντιδρώντων.

Τεχνολογία Β:

Το μονοπάτι της γλυκόζης για το δέντρο CC ακολουθεί τη διαδρομή

$Feedstock (WChips) \rightarrow Reacts(=0) \rightarrow RME(=High) \rightarrow WAirReacts(=100\%)$

Η τιμή για τα αντιδρώντα πλην νερού και αέρα, $Reacts=0$. Εκτός του νερού που συμμετέχει στην υδρόλυση και το οποίο δεν προσμετράται σύμφωνα με τον ορισμό της ανεξάρτητης μεταβλητής συμμετέχει επίσης το $CaSO_4$ σε δευτερεύουσα αντίδραση για εξουδετέρωση του διαλύτη H_2SO_4 που χρησιμοποιήθηκε στην υδρόλυση. Όμως, αυτή η αντίδραση δε θεωρείται μέρος της βασικής αντίδρασης παραγωγής της γλυκόζης, παρά ένα κατάντη βήμα καθαρισμού και δε συνυπολογίζεται. Η τιμή της ανεξάρτητης μεταβλητής RME είναι ίση με 1 η οποία ανήκει στην κλάση High (που αντιστοιχεί σε εύρος 0.42 έως 1 κιλό προϊόντος ανά κιλά αντιδρώντων).

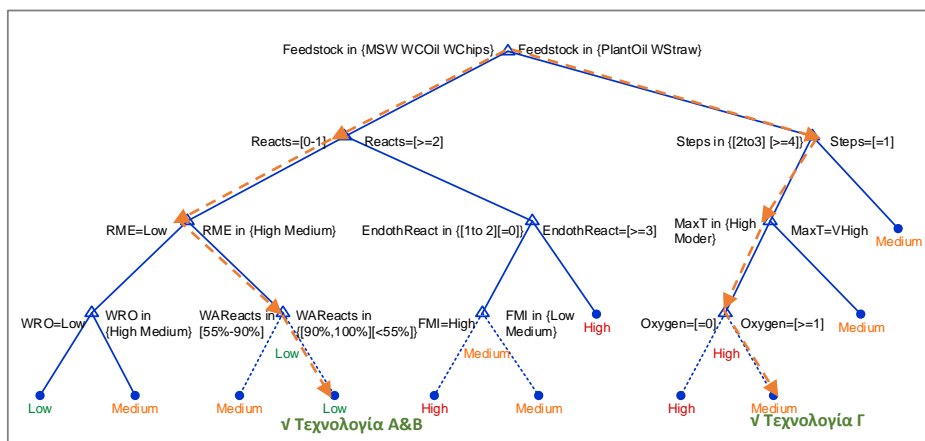
Τεχνολογία Γ:

Το μονοπάτι της γλυκόζης για το δέντρο CC ακολουθεί τη διαδρομή

$Feedstock (WStraw) \rightarrow Steps (=2) \rightarrow MaxT (=Moder) \rightarrow Oxygen (=1)$

Η τεχνολογία αποικοδόμησης βιομάζας με ασθενή οξέα αποτελεί μια διεργασία η οποία είναι καταχωρημένη στο δείγμα εκπαίδευσης και η οποία ξεκινά από υπολείμματα σιταριού. Τα βήματα παραγωγής της γλυκόζης, *Steps*, είναι δύο θεωρώντας ότι μεσολαβεί το ενδιάμεσο βήμα παραγωγής κυτταρίνης και η μέγιστη θερμοκρασία που παρατηρείται στην παραγωγική διαδικασία της είναι οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στο στάδιο υδρόλυσης και διαλυτοποίησης της λιγνίνης ($MaxT=105^{\circ}C$) η οποία αντιστοιχεί στην χαμηλότερη για τις θερμοκρασίες κλάση *Moderare* (η οποία αντιστοιχεί σε εύρος $55 - 100^{\circ}C$).

Η εκτίμηση της κλάσης στην οποία ανήκει ο δείκτης *CC* προκύπτει από την ακολουθία των διαδρομών στο δέντρο απόφασης του Σχήματος 6.11.



Σχήμα 6. 11 Ακολουθία κανόνων για την εκτίμηση του δείκτη *CC* για τις τρεις τεχνολογίες παραγωγής γλυκόζης

Από το σύνολο των ανεξάρτητων μεταβλητών χαρακτηριστικά παραδείγματα εκείνων που εκφράζουν τη διαφοροποίηση μεταξύ των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής είναι ο βαθμός αξιοποίησης των αντιδρώντων (*RME*), η χρήση διαλυτών (*Solv*), η ποσότητα της τροφοδοτούμενης βιομάζας (*FMI*), κ.λπ. Όπως παρατηρείται, στην περίπτωση αυτή τα μονοπάτια σύνθεσης της γλυκόζης μέσω των τεχνολογιών Α και Β δε διαφοροποιούνται ως προς τις κλάσεις στις οποίες ανήκει το μονοπάτι σύνθεσής τους για κάθε κόμβο του δέντρου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.11. Οι περιπτώσεις Α και Β διαφοροποιούνται από την περίπτωση Γ, ως προς τον τύπο της τροφοδοτούμενης βιομάζας, η οποία, όπως φαίνεται από το δέντρο, διαμορφώνει ομάδες από προϊόντα τα οποία καταλήγουν σε μέσης ή υψηλής κλίμακας τιμές του δείκτη *CC* (κλάσεις *High*, *Medium* δηλαδή σε εύρος τιμών $0.85-2.86$ και $2.86 - 9.9$ $kg CO_2\text{-eq/kg}$ προϊόντος).

Πράγματι, η ακολουθία των κανόνων στο δέντρο για το δείκτη CC δείχνει σωστά αποτελέσματα σύμφωνα με την εργασία των Morales et al. (2016) καθώς οι τεχνολογίες A, B έχουν τιμή 0.7kg CO₂-eq/kg και 0.3kg CO₂-eq/kg, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές ανήκουν στην κλάση χαμηλών τιμών η οποία έχει εύρος τιμών 0.01-0.85 και οι κανόνες επιβεβαιώνουν ότι η εκτίμηση είναι σωστή. Το ίδιο ισχύει και για τη γλυκόζη που προέρχεται από υπολείμματα σίτου και η οποία σύμφωνα με τη βάση δεδομένων έχει τιμή 1.46 CO₂-eq /kg και ταξινομείται στην κλάση Medium που έχει εύρος 0.85-2.86kg CO₂-eq/kg προϊόντος.

Συμπεράσματα:

Στην περίπτωση που το δέντρο δοκιμαζόταν για την τεχνολογία Γ, θεωρώντας όμως σε αυτή την περίπτωση ότι η τροφοδοσία βιομάζας είναι υπολείμματα ξυλείας, WChips, τότε, τα αντιδρώντα σε αυτή την περίπτωση είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο συμμετέχει στη χημική αντίδραση της οξείδωσης και διαλυτοποίησης της λιγνίνης (Reacts=1). Η τιμή του RME=0.5 (High) και WAireacts=100%, γιατί οι διεργασίες που συμμετέχουν στη σύνθεση του προϊόντος είναι υδρολύσεις και χρησιμοποιούν νερό. Τότε η εκτίμηση για την κλάση στην οποία ανήκει ο δείκτης CC θα ήταν Low, σύμφωνα με τη δομή του δέντρου, επειδή σύμφωνα με το δείγμα εκπαίδευσης του δέντρου απόφασης σε αυτή την ταξινόμηση έχουν καταχωρηθεί διεργασίες με χαμηλή συνεισφορά στο φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής που εκφράζει ο δείκτης CC.

Μια τέτοιου είδους εκτίμηση δε θα υποστήριζε τον μελετητή μηχανικό στην επιλογή μιας απόφασης ή στην απόρριψη μιας τουλάχιστον εκ των λιγότερο βιώσιμων λύσεων, γεγονός που θα καθιστούσε απαραίτητη την επανεξέταση άλλων παραγόντων που θα υποστήριζαν την απόφαση. Στην περίπτωση αυτή, ένα πιθανό επόμενο βήμα θα ήταν μια πιο λεπτομερής απεικόνιση της διεργασίας και των εσωτερικών λειτουργιών της στην οποία θα σχεδιάζονταν λεπτομέρειες όπως τα βήματα καθαρισμού και διαχωρισμού του τελικού προϊόντος, η προεπεξεργασία και καθαρισμός των ενδιάμεσων ροών σε κάθε βήμα, καθώς και θα συλλέγονταν ποσοτικές πληροφορίες για τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία.

Στην περίπτωση που η ανάλυση φτάσει σε αυτό το επίπεδο ο σχεδιαστής μηχανικός μπορεί να ανατρέξει στη χρήση του δέντρου για το δείκτη CC με το πλήρες σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών.

6.5.2 Παραγωγή διυδροξυακετόνης με βιοκαταλυτική μέθοδο και με οξείδωση

Εξετάζεται η παραγωγή διυδροξυακετόνης και η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας παραγωγής της μέσω της βιοκαταλυτικής ή της χημικής μεθόδου. Οι επιλογές που διαμορφώνουν το πρόβλημα σύνθεσης ορίζονται από διάφορες παραμέτρους οι βασικές εκ των οποίων αφορούν:

- Την επιλογή τροφοδοσίας

- Την επιλογή τεχνολογίας

Σε αυτή την περίπτωση οι δυνατές επιλογές που διαμορφώνονται είναι 2^v όπου v είναι ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων που διαμορφώνουν τους εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής της διυδροξυακετόνης. Αυτές είναι:

- Παραγωγή DHA με βιοκαταλυτική μέθοδο από Plant oil (Περίπτωση 1, Πίνακας 6.3)
- Παραγωγή DHA με βιοκαταλυτική μέθοδο από Waste cooking oil (Περίπτωση 2, Πίνακας 6.3)
- Παραγωγή DHA με χημική μέθοδο από Plant oil (Περίπτωση 7, Πίνακας 6.3)
- Παραγωγή DHA με χημική μέθοδο από Waste cooking oil (Περίπτωση 8, Πίνακας 6.3)

Για να αξιολογηθούν οι περιπτώσεις αυτές και να υπολογισθούν οι τιμές των δεικτών AKZ, ώστε να ληφθεί μια απόφαση για τον τρόπο παραγωγής DHA με βάση την πιο βιώσιμη λύση ως προς τη συνεισφορά της διαδικασίας παραγωγής στο φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής CC ή της αθροιστικής ζήτησης ενέργειας (CED), είναι προφανές ότι απαιτούνται μια σειρά από βήματα τα οποία είναι:

1. *Η ανάπτυξη των διαγραμμάτων ροής τεσσάρων διεργασιών οι οποίες είναι:*

- Η διεργασία παραγωγής βιοντίζελ και γλυκερίνης αξιοποιώντας Plant oil με την τεχνολογία Alkali-catalyzed process
- Η διεργασία παραγωγής βιοντίζελ και γλυκερίνης αξιοποιώντας απόβλητα μαγειρικά έλαια με την τεχνολογία Alkali-catalyzed process και προεπεξεργασία της τροφοδοσίας
- Η διεργασία μετατροπής της γλυκερίνης σε DHA με βιοκαταλυτική μέθοδο
- Η διεργασία μετατροπής της γλυκερίνης σε DHA με χημική μέθοδο

2. *Η σύνθεση απογραφικών πινάκων*

- Διαδικασία σύμφωνα με την οποία οι ροές ταξινομούνται σε ροές υλικών, ενέργειας, πόρων.

3. *Χρήση λογισμικού Ανάλυσης Κύκλου Ζωής*

- Κατά το στάδιο αυτό γίνεται η αντιστοίχιση των ροών με αντίστοιχες διεργασίες και συντελεστές χαρακτηρισμού που εκφράζουν τις επιπτώσεις του κύκλου ζωής, πληροφορίες που προκύπτουν από βάσεις δεδομένων, όπως η Ecoinvent.

Η χρησιμότητα των δέντρων απόφασης συνοψίζεται στα ακόλουθα σημεία:

- Παρακάμπτουν τα βήματα της αναλυτικής πρακτικής που περιγράφηκαν προηγουμένως που επιβάλλονται για την εκτίμηση δεικτών με χρήση AKZ ιδιαίτερα στα αρχικά στάδια σχεδιασμού που οι εναλλακτικές επιλογές είναι πολλές και οι απαιτήσεις σε χρόνο (ανάπτυξη διαγραμμάτων ροής, λεπτομερείς προσομοιώσεις) και πόρους (πρόσβαση σε δεδομένα, εργαλεία προσομοίωσης, λογισμικά Ανάλυσης Κύκλου Ζωής κτλ) είναι σημαντικές.
- Μπορούν να δώσουν εκτιμήσεις σχετικά με το πιθανό ύψος ενός δείκτη AKZ, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.11. Είναι προφανές ότι το αποτέλεσμα της ταξινόμησης μπορεί να δώσει μια διάκριση για την πιο ευνοϊκή λύση στη βάση ενός κριτηρίου αιεφορίας, όπως πράγματι φαίνεται ότι δίνει για την περίπτωση 4 του Πίνακα 6.14.
- Αξιοποιούν εμπειρικούς κανόνες που έχουν προκύψει από έναν μεγάλο αριθμό περιπτώσεων βιοδιυλιστηρίων που ανήκουν στη βάση δεδομένων που έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη των δέντρων.

Πίνακας 6. 14 Εκτιμήσεις δεικτών CC και CED χρησιμοποιώντας τους κανόνες των δέντρων απόφασης που υποδεικνύει η γραφική απεικόνισή τους.

Περίπτωση	Δείκτης CED				Τιμή	Δείκτης CC			
	Αλληλουχία κανόνων	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση	Τιμή		Αλληλουχία κανόνων	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση	Τιμή
1	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (Moder)	High	High	116	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (Moder)→Oxygen(=1)	Medium	High	9.4	
2	Feedstock (WCoil)→Reacts(1)→Steps(=2)→Carbon(3)	Low	High	93	Feedstock (WCoil)→Reacts(=1)→RME(=Medium)→WAirReacts(50%)	Low	High	6.4	
7	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)	High	High	36	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)→Oxygen(=1)	Medium	High	5.3	
8	Feedstock (WCoil)→Reacts(1)→Steps(=2)→Carbon(=3)	Low	Low	8.5	Feedstock (WCoil)→Reacts(=1)→RME(=Low)→WRO(=Low)	Low	Medium	1.8	

Από τον Πίνακα 6.14 φαίνεται ότι τα δέντρα απόφασης δίνουν ως πιο ευνοϊκές λύσεις τις περιπτώσεις 2 και 8 ταυτόχρονα και για τους δύο δείκτες, που αναφέρονται σε τροφοδοσία waste cooking oil και σε βιοκαταλυτική και χημική μέθοδο αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση αυτή η μέθοδος των νευρωνικών δικτύων παρουσιάζει ικανοποιητικά τη διάκριση μεταξύ δύο επιλογών που διαφέρουν ως προς τα είδη τροφοδοσίας και τεχνολογίας (Πίνακας 6.15). Από τον πίνακα φαίνεται ότι για το κριτήριο CC η προτεραιότητα λύσεων είναι (8), (2), (7) και (1) σε όλες τις περιπτώσεις νευρωνικών δικτύων (δηλαδή με 30, 24 και 18 μεταβλητές). Η περαιτέρω αυτή κατηγοριοποίηση είναι προφανώς σημαντικής αξίας για το σχεδιαστή.

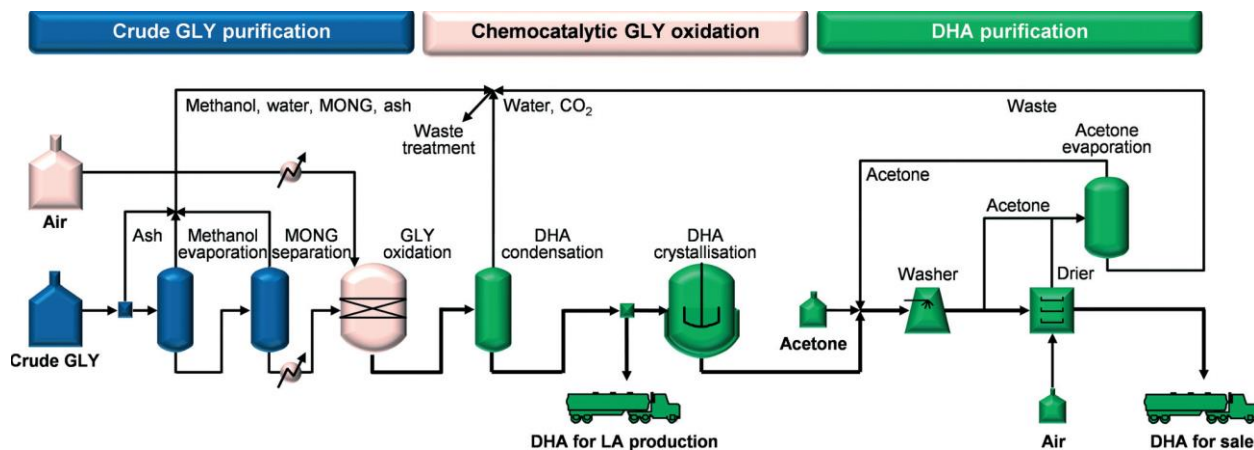
Πίνακας 6. 15 Εκτίμηση δείκτη CC με χρήση νευρωνικών δικτύων

		Πραγματική τιμή	Κανονικοποιημένη τιμή	30 μεταβλητές		24 μεταβλητές		18 μεταβλητές	
				Εκτίμηση NN	Εκτίμηση NN (απόλυτη)	Εκτίμηση NN	Εκτίμηση NN (απόλυτη)	Εκτίμηση NN	Εκτίμηση NN (απόλυτη)
7	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	5.3	0.08	-0.11	4.35	-0.22	3.82	-0.28	3.51
1	DHA crude (biocatalytic), plant oil	9.4	0.93	0.29	6.28	-0.01	4.84	0.17	5.72
2	DHA crude (biocatalytic), waste cooking oil	6.40	0.31	-0.30	3.44	-0.38	3.02	-0.26	3.61
8	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	1.8	-0.63	-0.69	1.51	-0.68	1.58	-0.80	0.99

6.5.3 Επανασχεδιασμός διεργασίας

Χαρακτηριστικό παράδειγμα που ανήκει σε αυτή την κατηγορία είναι η αναβάθμιση της διεργασίας παραγωγής DHA χαμηλής καθαρότητας (Περιπτώσεις 7 και 8, Πίνακας 6.5), η οποία χρησιμοποιείται για παραγωγή γαλακτικού οξέος σε προϊόν υψηλής καθαρότητας, το οποίο μπορεί να διατεθεί ως εμπορικό προϊόν προς πώληση (Περιπτώσεις 12 και 13, Πίνακας 6.5).

Η διεργασία για να συμπεριλάβει τις επιπλέον λειτουργίες που επιτυγχάνουν υψηλή καθαρότητα, περιλαμβάνει μια σειρά από επιμέρους βήματα καθαρισμού του τελικού προϊόντος, όπως φαίνεται στο διάγραμμα ροής της διεργασίας, στο Σχήμα 6.12 .



Σχήμα 6. 12 Χημοκαταλυτική παραγωγή DHA στην περίπτωση υψηλής και χαμηλής καθαρότητας (Lari et al., 2016)

Στην περίπτωση της παραγωγής DHA χαμηλής καθαρότητας από Waste cooking oil, η πραγματική τιμή CC είναι 1.8 kg CO₂-eq/kg DHA που είναι κοντά στη μέση τιμή της κλάσης Medium, ενώ στην περίπτωση υψηλής καθαρότητας είναι 2.6 kg CO₂-eq/kg DHA που είναι στο άνω όριο κλάσης Medium.

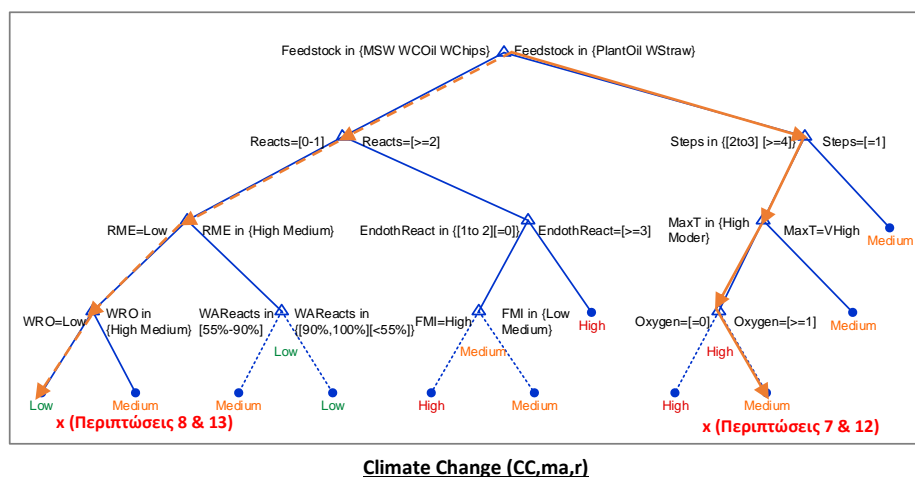
Αντίστοιχα, στην περίπτωση της παραγωγής DHA χαμηλής καθαρότητας από Plant oil, η πραγματική τιμή CC είναι 5.3 kg CO₂-eq/kg DHA που το κατατάσσει στην κλάση High, ενώ στην περίπτωση υψηλής καθαρότητας είναι 6.2 kg CO₂-eq/kg DHA που το κατατάσσει, επίσης στην κλάση High.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των προβλέψεων με χρήση του δέντρου που βασίζεται στο συνοπτικό σύνολο μεταβλητών, στον Πίνακα 6.16 προκύπτει ότι:

- Για την περίπτωση του DHA από Plant oil, για το δείκτη CC τόσο για το προϊόν υψηλής όσο και για το προϊόν χαμηλής καθαρότητας, το μοντέλο προβλέπει κλάση Medium έναντι της κλάσης High που είναι η «πραγματική».
- Για την περίπτωση του DHA από Waste cooking oil, για το δείκτη CC, τόσο για το προϊόν υψηλής όσο και για το προϊόν χαμηλής καθαρότητας, το μοντέλο προβλέπει κλάση Low έναντι της κλάσης Medium που είναι η «πραγματική».

Πίνακας 6. 16 Συνοψη αποτελεσμάτων για την εφαρμογή δέντρων απόφασης για τον δείκτη CC με χρήση του συνοπτικού συνόλου μεταβλητών

		Αλληλουγία κανόνων στο δέντρο	Προβλεφθείσα κλάση	Πραγματική κλάση	Πραγματική τιμή
7	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)→Oxygen(=1)	Medium	High	5.3
12	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Feedstock (plant oil)→Steps (=2)→MaxT (High)→Oxygen(=1)	Medium	High	6.2
8	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Feedstock (WCoil)→Reacts(=1)→RME (=Low)→WRO(=Low)	Low	Medium	1.8
13	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Feedstock (WCoil)→Reacts(=1)→RME (=Low)→WRO(=Low)	Low	Medium	2.6

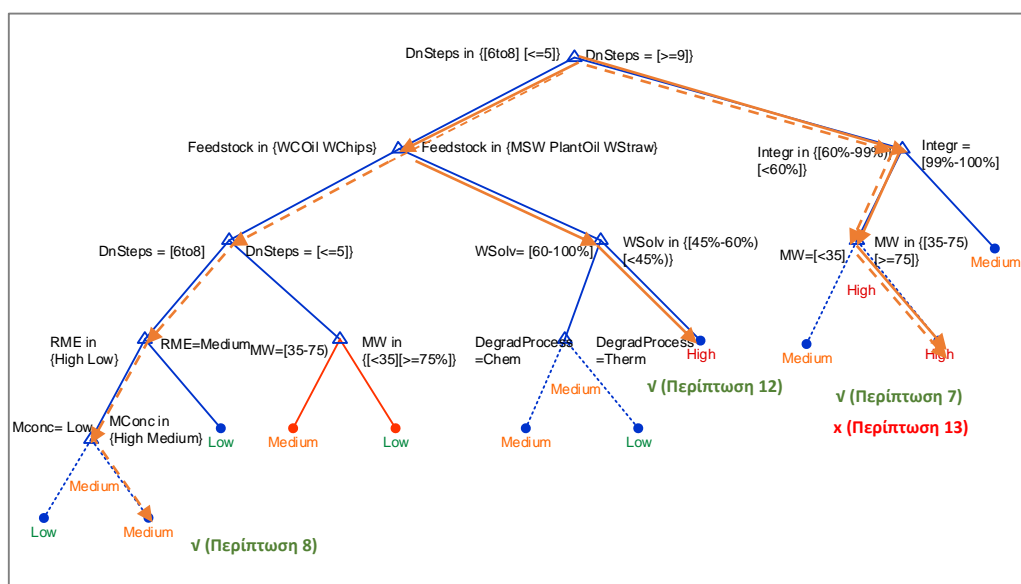


Σχήμα 6. 13 Ακολουθία κανόνων για την εκτίμηση του δείκτη CC με το συνοπτικό σύνολο μεταβλητών

Είναι φανερό από τη χρήση του Σχήματος 6.13, ότι η παράμετρος αναβάθμισης της καθαρότητας δεν συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο με τα συνοπτικά χαρακτηριστικά και τότε διερευνάται η χρησιμότητα του πλήρους μοντέλου (Σχήμα 6.14). Εξετάζεται αν αυτή η διάσταση μπορεί να μελετηθεί και ποιο θα είναι το αποτέλεσμα αν τα επιπλέον βήματα αναβάθμισης της καθαρότητας ληφθούν υπόψη. Και στην περίπτωση αυτή και οι δύο εναλλακτικοί σχεδιασμοί της διεργασίας ταξινομούνται από το μοντέλο στην ίδια κλάση και δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα (με εξαίρεση την περίπτωση 13, του Πίνακα 6.17).

Πίνακας 6. 17 Συνοψη αποτελεσμάτων για την εφαρμογή δέντρων απόφασης για τον δείκτη CC με χρήση του πλήρους συνόλου μεταβλητών

		Αλληλουχία κανόνων στο δέντρο	Προβλεφθείσα κλάση	Πραγματική κλάση	Πραγματική τιμή
7	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Dn steps (=5)→ Feedstcock (plant oil)→ WSolv(=50%)	High	High	5.3
12	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	Dn steps (=9)→ Integr(=50%)→MW(=90)	High	High	6.2
8	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Dn steps (=6)→ Feedstcock (WCoil)→ Dn steps (=6)→RME(=Low)→ MConc(=High)	Medium	Medium	1.8
13	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Dn steps (=9)→ Integr(=50%)→MW(=90)	High	Medium	2.6



Δείκτης CC (CC,ma,d)

Σχήμα 6. 14 Ακολουθία κανόνων για την εκτίμηση του δείκτη CC με το πλήρες σύνολο μεταβλητών

Αντιθέτως, τα νευρωνικά δίκτυα δείχνουν μια σαφή τάση όσον αφορά στη διαφοροποίηση των επιπτώσεων μεταξύ των διεργασιών υψηλής και χαμηλής καθαρότητας όπως φαίνεται από τις περιπτώσεις 4 και 6 στους Πίνακες 6.11, 6.12 και 6.13.

Σημείωση:

Το δέντρο πρέπει να τροποποιηθεί ως προς το διαχωρισμό των κλάσεων, ώστε να γίνει πιο ευαίσθητο στην ανίχνευση τέτοιων επεμβάσεων σε μια διεργασία.

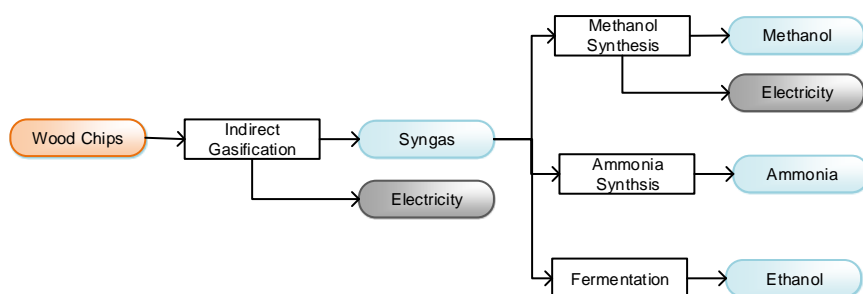
Εφιστάται η προσοχή στον σχεδιαστή ότι στα όρια μεταξύ των κατηγοριών υπάρχει μια «γκρίζα» περιοχή σφάλματος, όπου η εκτίμηση είναι περίπου η ίδια, τότε η ταξινόμηση μπορεί να γίνει με με βάση την εμπειρία του μηχανικού.

6.5.4 Αξιοποίηση χημικού ενδιάμεσου προϊόντος βιομάζας

Εξετάζεται η αξιοποίηση αερίου σύνθεσης, το οποίο προέρχεται από έμμεση αεριοποίηση υπολειμμάτων ξυλείας.

Σε αυτή την περίπτωση η τροφοδοσία είναι δεδομένη και εξετάζονται οι πιθανές επιλογές αξιοποίησης του διαθέσιμου προϊόντος, οι οποίες είναι (Σχήμα 6.15):

1. Σύνθεση μεθανόλης (1)
2. Σύνθεση αμμωνίας (2)
3. Παραγωγή αιθανόλης μέσω ζύμωσης (3)



Σχήμα 6. 15. Εναλλακτικές επιλογές αξιοποίησης αερίου σύνθεσης προερχόμενο από αεριοποίηση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

Η χρήση των κανόνων που υποδεικνύουν τα δέντρα απόφασης και οι εκτιμήσεις των δεικτών AKZ για τις περιπτώσεις (1), (2) και (3), συνοψίζονται στον Πίνακα 6.18.

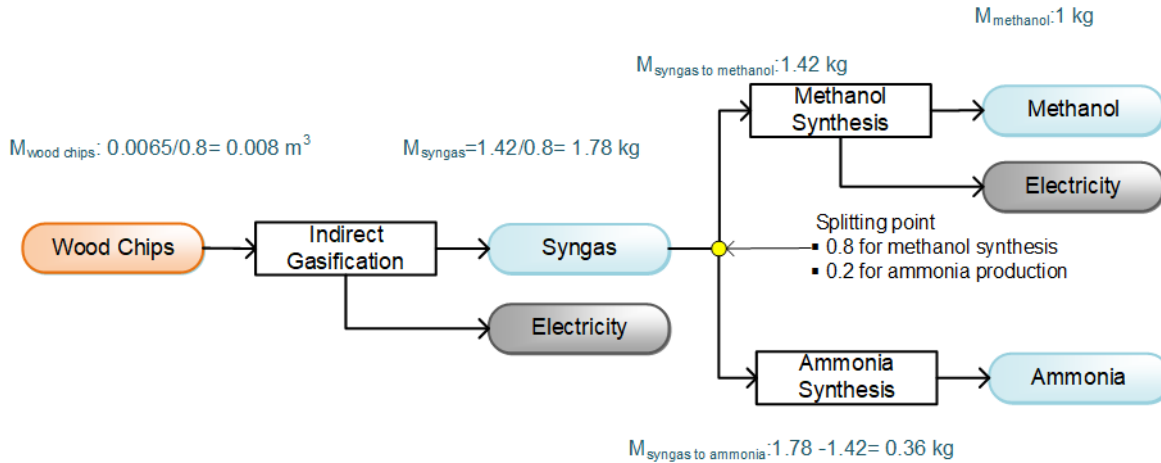
Πίνακας 6. 18 Εκτιμήσεις δεικτών CC και CED χρησιμοποιώντας τους κανόνες των δέντρων απόφασης που υποδεικνύει η γραφική απεικόνισή τους.

Περίπτωση	Δείκτης CED			Τιμή	Δείκτης CC			Τιμή
	Αλληλουχία κανόνων	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση		Αλληλουχία κανόνων	Πρόβλεψη	Πραγματική κλάση	
1	Feedstock(WChips)→ Reacts (0-1) → Steps (2-3) → Carbon (<=2)→ CarbHydrR(<0.38) → MW (<35)	Low	Low	5.87	Feedstock(WChips)→ Reacts (0-1) → RME (Medium) → WAirReacts (90-100%)	Low	Low	0.62
2	Feedstock(WChips)→ Reacts (0-1) → Steps (2-3) → Carbon (<=2)→ CarbHydrR(<0.38) → MW (<35)	Low	Low	2.14	Feedstock(WChips)→ Reacts (0-1) → RME (Low) → WRO (High)	Medium	High	3.07
3	Feedstock(WChips)→ Reacts (0-1) → Steps (2-3) → Carbon (<=2)→ CarbHydrR(<0.38) → MW (35-75)	Medium	Medium	13.3	Feedstock(WChips)→ Reacts (0-1) → RME (Medium) → WAirReacts (90-100%)	Low	Low	0.81

Ο μελετητής σχεδιαστής έχοντας πάρει τα αποτελέσματα των δέντρων απόφασης και των νευρωνικών δικτύων μπορεί να αποφασίσει το επόμενο σχεδιαστικό βήμα που σύμφωνα με το συγκεκριμένο παράδειγμα είτε η παραγωγή μεθανόλης είτε η παραγωγή αμμωνίας, είτε η συμπαραγωγή και των δύο (μεθανόλη και αμμωνία) όπως έδειξαν τα αποτελέσματα των δέντρων.

Στην περίπτωση συμπαραγωγής των δύο προϊόντων μια σχεδιαστική παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη είναι ο βαθμός αξιοποίησης του αερίου σύνθεσης και μετατροπής του προς μεθανόλη και αμμωνία (splitting factor).

Στην προκειμένη περίπτωση, ο βαθμός αξιοποίησης του αερίου σύνθεσης χρησιμοποιείται για να δηλώσει ότι το 80% του αερίου σύνθεσης οδηγείται προς την παραγωγή μεθανόλης και 20% για την παραγωγή αμμωνίας. Στην περίπτωση αυτή και σύμφωνα με το Σχήμα 6.16 το βιοδιωλιστήριο παράγει 1 kg μεθανόλης και 0.36 kg αμμωνίας.



Σχήμα 6. 16. Ροές μαζών για την περίπτωση του σχεδιασμού βιοδιωλιστηρίου που συμπαραγάγει μεθανόλη και αμμωνία

Το βιοδιωλιστήριο απαιτεί 1.78kg του ενδιαμέσου προϊόντος αερίου σύνθεσης από τα οποία το 1.42kg ($1.78\text{kg} \cdot 0,8 = 1.42\text{kg}$ αερίου σύνθεσης) οδηγείται προς παραγωγή 1kg μεθανόλης. Η υπόλοιπη ποσότητα $1.78 - 1.42\text{kg} = 0.36\text{kg}$ αερίου σύνθεσης οδηγείται προς την παραγωγή αμμωνίας.

Είναι προφανές ότι η χρήση της κατανομής επιπτώσεων με βάση τους λόγους μαζών δεν επηρεάζει τους υπολογισμούς της AKZ, δεδομένου ότι εκφράζονται ανά μονάδα προϊόντος (η λειτουργική μονάδα είναι ίση με 1kg of product). Φυσικά, αν η λειτουργική μονάδα αναφέρεται στο βιοδιωλιστήριο ως σύνολο, δηλαδή η αξιολόγηση αφορά 1kg μεθανόλη και 0.17 kg αμμωνία, τότε τα αποτελέσματα υπολογίζονται αντίστοιχα προσθέτοντας τις επιπτώσεις 1kg μεθανόλης και 0.17 kg αμμωνίας.

Το σκεπτικό πίσω από αυτή την ανάλυση είναι ότι η γραμμικότητα διατηρείται στην περίπτωση ενός πιο σύνθετου συστήματος θεωρώντας απλά ότι αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των τιμών του δείκτη AKZ για τα δύο προϊόντα και των αντίστοιχων ποσοτήτων τους.

Όταν οι πληροφορίες μικρής κλίμακας που δίνουν τέτοιου είδους μοντέλα, όπως αυτά που προτείνονται στην παρούσα διατριβή γίνουν γνωστές τότε ο σχεδιαστής έχει όλα τα στοιχεία να αποφασίσει ποια από τις λύσεις που του υποδεικνύονται σε συνδυασμό με τα ισχύοντα περιβαλλοντικά κριτήρια θα ακολουθήσει.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Συμβατικά, τα στάδια εφαρμογής της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (ΑΚΖ) ακολουθούν κατά πόδας όλα τα σχεδιαστικά βήματα της διεργασίας, που με τη σειρά τους, απαιτούν τη διαμόρφωση βασικών ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, σχεδιαστικών επιλογών, τη διαμόρφωση ολοκληρωμένων σχεδιαστικών επιλογών, προσομοίωση και βελτιστοποίηση για την διαμόρφωση των οικονομικών και περιβαλλοντικών δεδομένων που απαιτούνται στη αποτίμηση όρων αειφορίας, όπως προβλέπει η ΑΚΖ. Σε καινούριες διεργασίες, για κάθε επιλογή χαρτοφυλακίου και πρώτης ύλης ενδέχεται να απαιτηθούν έτη προσπάθειας και υπολογισμών, ώστε να διασφαλισθούν επαρκή δεδομένα ανάλυσης αειφορίας. Πολυετείς προσπάθειες συχνά καταλήγουν σε αρνητικές καταγραφές ΑΚΖ, αφού όμως πρώτα δαπανηθούν τεράστια χρηματικά ποσά σε επενδύσεις, σε εξοπλισμό ή και πιλοτικές εγκαταστάσεις που τελικά κρίνονται ανεπαρκείς ή προβληματικές στη συνολική τους επίδοση σε βιωσιμότητα. Ακόμη και σαν ύστερη ανάγνωση, η ΑΚΖ δεν προσφέρει ιδέες για να ανασυγκροτηθεί το χαρτοφυλάκιο των προϊόντων, να αναζητηθούν εναλλακτικές πρώτες ύλες, να αναζητηθούν καλύτεροι όροι ολοκλήρωσης ή, τέλος, να αναζητηθούν όροι Βιομηχανικής Συμβίωσης που να αναδιανέμουν την αειφορική συμπεριφορά σχετικά με τους δείκτες υπολογισμού και ανάλυσης που παρουσιάστηκαν.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ανατρέπει το συμβατικό τρόπο σκέψης και παρουσιάζει μια εναλλακτική προσέγγιση που βασίζεται σε συστημικά εργαλεία και στηρίζει αποφάσεις σε αρχικά στάδια ανάλυσης, διαμόρφωσης και ανάπτυξης της βιομηχανικής μονάδας. Τα συστημικά εργαλεία προσλαμβάνουν το συνολικό πρόβλημα σαν σύστημα υπό αντίχνευση και διαμόρφωση. Η συστημική προσέγγιση χρησιμοποιείται στη διατύπωση και στην αντίχνευση του συστήματος, τόσο στην υπό διερεύνηση απεικόνιση ανάμεσα σε εισόδους και εξόδους όσο και στη σχέση τους με τις κρίσιμες εσωτερικές παραμέτρους του προβλήματος. Η ανάλυση βασίστηκε σε δεδομένα και εκτενείς εργασίες από αναλύσεις σχεδιαστικών συστημάτων που προσφέρουν πρόσβαση στην απαραίτητη πληροφορία για να ελεγχθούν υποθέσεις εργασίας και εναλλακτικές προσεγγίσεις.

Το εγχείρημα βασίστηκε στην ανάλυση δεδομένων με συμβατικές τεχνικές νευρωνικών δικτύων και δένδρων αποφάσεων. Είσοδοι και έξοδοι καθορίστηκαν μέσα από την ανάλυση των στοιχείων, επιζητούμενους στόχους (Key Performance Indicators της AKZ) και συνήθη προσβάσιμα στοιχεία στο στάδιο λήψης της απόφασης. Οι τεχνικές υποστηρίζουν τη διερεύνηση της δομής των δεδομένων και την εκτίμηση των δεικτών AKZ που σχετίζονται με τις διεργασίες παραγωγής, με βάση πληροφορίες που σχετίζονται με τις διεργασίες καθώς και την περιγραφή της μοριακής δομής του επιθυμητού προϊόντος. Τα μοντέλα των δέντρων παρουσιάστηκαν με τη μορφή διαγραμμάτων ροής, όπως η ακολουθία των κανόνων "if-then", που παρέχουν γνώσεις μέσω λογικών κανόνων και ενισχύουν την ερμηνεία. Επιπλέον, η κατηγορική μορφή των χαρακτηριστικών εισόδου και εξόδου καθιστά τα μοντέλα πιο πρακτικά για ανάλυση και χρήση σε στάδια σχεδιασμού των πρώιμων διαδικασιών. Η παραπάνω μεθοδολογία ερευνήθηκε και αναλύθηκε σε μεγάλο αριθμό περιπτώσεων. Συγκεκριμένα παρήχθησαν 138 (23x3x2) μοντέλα για διάφορες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και χρήση πόρων προερχόμενα από τη μέθοδο ReCiPe, τρεις προσεγγίσεις κατανομής και δύο επίπεδα λεπτομέρειας σε σχέση με τις μεταβλητές πρόβλεψης. Τα μοντέλα έχουν απόδοση με μέσο σφάλμα που κυμαίνεται από 13.4% έως 43.8%. Η ανάλυση επικεντρώθηκε στα καλύτερα μοντέλα απόδοσης (έως 25% σφάλμα ταξινόμησης) και έδειξε ότι οι δείκτες AKZ που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιβλιογραφία, όπως το CC, CED, WD κλπ. αλλά και πιο συγκεντρωτικές μορφές όπως ο HH διακρίνονται για την αποδεκτή τους ικανότητα ταξινόμησης. Προφανώς, το μέσο σφάλμα εξαρτάται άμεσα ασφαλώς από την ποιότητα των δεδομένων που απαρτίζουν την αρχική βάση δεδομένων. Ο μελετητής μηχανικός, συνεπώς, θα πρέπει να είναι προσεκτικός στην κατασκευή των δεδομένων εισόδου καθώς η απόδοση των μοντέλων εξαρτάται άμεσα από την ποιότητα και την υποκειμενικότητά των δεδομένων που αποτελούν τη βάση. Επιπλέον, τα μοντέλα CC και CED επιδείχθηκαν με επιτυχία σε δείγματα δεδομένων από πρόσφατες ερευνητικές εργασίες που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία.

Πρώτο και σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι *το εγχείρημα και η συστηματική προσέγγιση οδήγησαν σε ενθαρρυντικά και θετικά αποτελέσματα*. Η ενσωμάτωση ενός ευρέος φάσματος δεικτών που καλύπτουν μεγάλο αριθμό επιπτώσεων και βλαβών στο περιβάλλον καθιστά την προτεινόμενη μέθοδο χρήσιμη πηγή για τους μηχανικούς, τους επιστήμονες και τους επαγγελματίες της AKZ. Η πρόβλεψη των επιπτώσεων της AKZ μπορεί να εφαρμοστεί με τη μέθοδο αυτή πριν από τις λεπτομερείς προσεγγίσεις AKZ και είναι χρήσιμη πηγή για την πρόβλεψη βελτιώσεων για μελέτες περιπτώσεων με υψηλές ενεργειακές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Αυτό καθιστά την προτεινόμενη παρούσα έρευνα ένα χρήσιμο εργαλείο το οποίο μάλιστα μπορεί να ενσωματωθεί σε γενικότερα εργαλεία σχεδιασμού διεργασιών ή και να υποστηρίξει τις λεπτομερείς προσεγγίσεις και εργαλεία AKZ λόγω έλλειψης δεδομένων και πρώιμων σταδίων σχεδίασης.

Η εφαρμογή της μεθόδου των δέντρων σε 138 μοντέλα αποδεικνύει καθαρά ότι η μέθοδος είναι ικανοποιητική και έχει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους όπως τα νευρωνικά δίκτυα και άλλες τεχνικές παλινδρόμησης, όπως άλλωστε έχει αναφερθεί σε παρόμοιες συγκριτικές

μελέτες, (Wernet et al., 2008; Tso & Yau, 2007). Η μεθοδολογία των δέντρων όσο και των νευρωνικών δικτύων είναι εφαρμόσιμα κατά τα αρχικά στάδια σχεδιασμού. Για περιορισμένο αριθμό διαθέσιμων δεδομένων τα νευρωνικά δίκτυα δεν εφαρμόζονται καθώς ο λόγος δεδομένων προς μεταβλητές εισόδου πρέπει να είναι επαρκής για να επιτυγχάνεται καλή πρόβλεψη. Ωστόσο, για τη χρήση τους τα νευρωνικά δίκτυα απαιτούν πληροφορίες εισόδου για όλες τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Η μέθοδος των δέντρων απόφασης είναι μια πιο ευέλικτη μέθοδος με το πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθώς ο αλγόριθμος που φτιάχνει το δέντρο απόφασης αξιοποιεί λιγότερες ανεξάρτητες μεταβλητές από εκείνες που δίνονται για να αναπτυχθεί η δομή του δέντρου. Αυτό φαίνεται από τα χαρακτηριστικά παραδείγματα της γραφικής αναπαράστασης. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στη χρήση νευρωνικών δικτύων όταν το εύρος τόσο των μεταβλητών πρόβλεψης όσο και των δεικτών AKZ (εξαρτημένη μεταβλητή) του δείγματος επαλήθευσης δεν ανήκουν στο εύρος των αντίστοιχων μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπαίδευση του δικτύου, ως αναμένεται. Επίσης, όταν το εύρος της προβλεφθείσας μεταβλητής είναι περιορισμένο, γεγονός που δεν επιτρέπει μια αξιοσημείωτη διάκριση της εξαρτημένης μεταβλητής τότε τα νευρωνικά δίκτυα εμφανίζονται ασθενή στη χρήση τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις που εξετάστηκαν η συμφωνία των νευρωνικών δικτύων και των δέντρων απόφασης υπήρξε ικανοποιητική αναφορικά με την μέση επίδοσή τους αλλά και την εφαρμογή τους σε δεδομένα επαλήθευσης. Υπάρχουν περιπτώσεις που κάποια δεδομένα επαλήθευσης χαρακτηρίστηκαν, με βάση τη νόρμα εντοπισμού ακραίων τιμών, ως ακραίες τιμές ως προς το δείγμα εκπαίδευσης όπως για παράδειγμα η γλυκόζη. Στην περίπτωση αυτή οι τιμές των χαρακτηριστικών τους που περιγράφονται από τις ανεξάρτητες μεταβλητές χαρακτηρίστηκαν ακραίες τιμές και οι περιπτώσεις αυτές εξαιρέθηκαν από τη χρήση νευρωνικών δικτύων.

Ένα δεύτερο συμπέρασμα είναι πως η συστημική προσέγγιση που υιοθετήθηκε δίνει τη δυνατότητα *προώθησης του εγχειρήματος σε ανοικτά προσβάσιμο σύστημα*, ανοικτό στην ακαδημαϊκή κοινότητα με προοπτικές για περαιτέρω αναβάθμιση και ανάπτυξη της τεχνολογίας σε μελλοντικά στάδια. Τα μονοπάτια σύνθεσης επιτρέπουν επίσης μελλοντικές βελτιώσεις συγκεκριμένων τμημάτων με νέες διεργασίες ή νέα μοντέλα υφιστάμενων διεργασιών. Επιπλέον, οι περιβαλλοντικές πτυχές που αναφέρονται στην παρούσα εργασία, σε συνδυασμό με άλλες διαστάσεις της αειφορίας, θα μπορούσαν να τεθούν σε ένα κοινό πλαίσιο με πολλά άλλα κριτήρια για την υποστήριξη της λήψης αποφάσεων. Θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση των βέλτιστων σχηματισμών βιοδυλιστηρίων θεωρώντας ως παραμέτρους βελτιστοποίησης τη χρήση βιομάζας προς διαφορετικούς τρόπους αξιοποίησης ταυτόχρονα καθώς και την ολοκλήρωση των διεργασιών ως προς τα θερμικά τους φορτία και τη χρήση πρώτων υλών.

Η αρθρωτή δομή με την οποία οργανώθηκαν τα δεδομένα τα καθιστά εξαιρετικά «διαφανή» και επιτρέπει τον εντοπισμό ενδεχόμενων αποκλίσεων σε σύγκριση με άλλες πηγές που παρέχουν τιμές AKZ για προϊόντα από βιομάζα και ορυκτές πρώτες ύλες. Επίσης, αυτή η συστημική θεώρηση διευκολύνει τον εμπλουτισμό της βάσης δεδομένων με νέα μονοπάτια σύνθεσης. Η

εφαρμογή της αναλυτικής μεθόδου AKZ στα μονοπάτια σύνθεσης ανέδειξε σημαντικούς παράγοντες, έναν σχεδιαστικής φύσης και έναν μεθοδολογικό. Οι παράγοντες που σχετίζονται με τις διεργασίες αναφέρονται στην χημική πλατφόρμα στην οποία ανήκει το προϊόν (προερχόμενο από το χημικό ενδιάμεσο προϊόν π.χ. αέριο σύνθεσης, βιοαέριο, σάκχαρα, λιγνίνη κτλ.), στην πολυπλοκότητα του μονοπατιού σύνθεσης και στη χημεία των διεργασιών. Ο μεθοδολογικός παράγοντας αναφέρεται στην επιλογή της μεθόδου κατανομής επιπτώσεων, που έχει βασική επιρροή στη διαμόρφωση του ύψους των επιπτώσεων.

Για την ανάπτυξη του δείγματος δεδομένων απαραίτητη προϋπόθεση ήταν η συλλογή ισοζυγίων μάζας και ενέργειας των διεργασιών που συλλέχθηκαν. Κατόπιν, ο σχηματισμός όλων των πιθανών τρόπων παραγωγής του συγκεκριμένου προϊόντος από το συνδυασμό των διεργασιών που συλλέχθηκαν και στη συνέχεια η αποτίμηση και κατανομή των επιπτώσεων στο προϊόν ενδιαφέροντος καθώς και στα προϊόντα που συμπαραγονται με αυτό κατά μήκος του μονοπατιού σύνθεσης. Κατά την κατανομή των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, οι αντίστοιχες μέθοδοι στηρίζονται σε φυσικά μεγέθη όπως η μάζα, η θερμική ενέργεια και οικονομικά μεγέθη, όπως οι τιμές της αγοράς προϊόντος έτσι ώστε να οριστούν οι συντελεστές κατανομής επιπτώσεων στα σημεία του μονοπατιού που παράγονται περισσότερα από ένα προϊόντα. Η μέθοδος της υποκατάστασης δοκιμάστηκε επίσης διότι δίνει την ευκαιρία για την ανάπτυξη διαφόρων σεναρίων για διεργασίες συμπαραγωγής και παρέχει μια πιο ρεαλιστική άποψη για την εξάρτηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και της χρήσης πόρων ως συνάρτηση και του βαθμού αξιοποίησης των συμπαραγόμενων προϊόντων.

Ένα συστημικό πλαίσιο διαχείρισης και ανάλυσης δεδομένων αποτελεί, προφανώς, *δεξαμενή ανάλυσης για την εξαγωγή γνώσης*. Τα δεδομένα αυτά είναι αποτέλεσμα της αναλυτικής εφαρμογής της μεθόδου AKZ κατά την οποία προέκυψαν οι τιμές μιας σειράς δεικτών AKZ που εστιάζουν κυρίως στην περιβαλλοντική διάσταση της αειφορίας. Οι μελέτες περίπτωσης που συνιστούν το δείγμα δεδομένων αφορούν σε διεργασίες αξιοποίησης βιομάζας και αναβάθμισης των προϊόντων σε άλλα προϊόντα υψηλής/προστιθέμενης αξίας. Η ανάπτυξη του δείγματος δεδομένων βασίζεται στην έννοια των μονοπατιών σύνθεσης και στην παραγωγή εκτιμήσεων περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε επίπεδο προϊόντος, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη την πολυλειτουργικότητα των διεργασιών. Η προσέγγιση αυτή παρέχει αναλυτικά αποτελέσματα σε κάθε βήμα του μονοπατιού σύνθεσης ξεκινώντας από την πρώτη ύλη που είναι η βιομάζα, και φθάνοντας μέχρι την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος αναδεικνύοντας με διαφανή τρόπο χαρακτηριστικά γνωρίσματα κάθε διεργασίας του μονοπατιού σύνθεσης όπως είναι η ένταση χρήσης πρώτων υλών και η χρήση βοηθητικών παροχών. Αυτοί οι παράγοντες που ανιχνεύθηκαν αποτέλεσαν το βασικό υπόβαθρο για την ανίχνευση των παραγόντων που συνεισφέρουν στη διαμόρφωση του ύψους των δεικτών AKZ οι οποίοι σε συνδυασμό με βιβλιογραφική ανασκόπηση του ερευνητικού πεδίου για αποτίμηση αειφορίας αποτέλεσαν το σύνολο των μεταβλητών πρόβλεψης που χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια στα μοντέλα εκτίμησης δεικτών AKZ με

νευρωνικά δίκτυα και δέντρα απόφασης. Συνεπώς, χρησιμοποιούνται ως πηγή δεδομένων για την εξαγωγή συσχετίσεων (patterns) και κανόνων μεταξύ δεικτών AKZ και αρχών της μηχανικής διεργασιών.

Για την καλύτερη ανάλυση, η προσέγγιση πρέπει σίγουρα να διαφοροποιηθεί αναφορικά με τα είδη των διυλιστηρίων και ειδικότερα με το είδος της βιομάζας που αξιοποιείται. Μια ευρεία ταξινόμηση θα μπορούσε να γίνει σε λιγνοκυτταρινουχικά, ολεοχημικά, αλγοδιυλιστήρια και διυλιστήρια επεξεργασίας αποβλήτων. Στην κάθε κατηγορία οι χημικές διεργασίες μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές (π.χ. σε κάθε κατηγορία τα βασικά στάδια είναι διαφορετικά αλλά διακριτά για παρόμοιες διεργασίες του είδους). Στην παρούσα μελέτη η ανάπτυξη των μοντέλων είναι βασισμένη τουναντίον σε ένα ευρύτατο πλαίσιο μονάδων βιοδιυλιστηρίων που θα μπορούσε να κατηγοριοποιηθεί περαιτέρω. Προτείνεται ότι σε μελλοντικές εργασίες, τα παραπάνω δέντρα θα πρέπει να δοκιμαστούν σε περισσότερες εφαρμογές και να ενημερωθούν όπου είναι απαραίτητο (π.χ. λαμβάνοντας υπόψη και την τεχνολογική εφικτότητα στο γνωστικό πεδίο των διεργασιών βιομάζας). Επιπλέον, θα ήταν χρήσιμη μια προσπάθεια για τον εμπλουτισμό των μεταβλητών εισόδου για κάθε δείκτη ξεχωριστά με υποσύνολα εκείνων που χρησιμοποιήθηκαν (αντί του συνόλου, που εφαρμόζεται για όλες τις μετρήσεις σε αυτή την εργασία). Παρόλο που συμπεριλήφθηκαν δύο επίπεδα λεπτομέρειας στην ανάλυση, θα μπορούσε να εφαρμοστεί ένας συστηματικότερος τρόπος επιλογής μεταβλητών πρόβλεψης για να περιγραφεί με μεγαλύτερη επιτυχία κάθε περιβαλλοντικό ζήτημα που με τη σειρά του θα βελτιώνει την ποιότητα ερμηνείας των δέντρων αποφάσεων.

Σχετικά με τις υπολογιστικές ανάγκες και την υπολογιστική ανάλυση του συστημικού εγχειρήματος, μια σημαντική πρόκληση αφορά στον 'ορισμό της απόστασης' που χωρίζει τις ικανοποιητικές από τις λιγότερο ικανοποιητικές ή μη ικανοποιητικές προβλέψεις στα πρότυπα πρόβλεψης (νευρωνικά δίκτυα, δέντρα απόφασης) που παρουσιάστηκαν. Η διατριβή χρησιμοποίησε συμβατικές νόρμες που όμως τίθενται κάτω από κρίση και είναι πιθανότατα ανεπαρκείς. Επί του προκειμένου, η εργασία στηρίζει στην πραγματικότητα επιλογές αποφάσεων, δεν επιδιώκει πρόρρηση/πρόβλεψη συμπεριφοράς. Από αυτή την άποψη, ένα πρότυπο που οδηγεί σε καλύτερη λύση είναι εξαιρετικό ακόμη και εάν η πρόβλεψη συμπεριφοράς ενέχει μεγάλο (ή και τεράστιο) αριθμητικό λάθος. Ακόμη περισσότερο, αν η πρόβλεψη αφορά στη λίστα των 10-15 καλύτερων λύσεων με επιτυχία, παρομοίως, η πρόβλεψη είναι επιτυχής στην ικανότητά της να επιλέγει σωστά τα στοιχεία της λίστας με τη σωστή σειρά. Η έννοια της 'απόστασης' λύσεων, επομένως, ανάγεται σε ένα ανοικτό ερευνητικό θέμα που ξεπερνάει όμως τις αναζητήσεις της συγκεκριμένης διατριβής.

Περισσότερο προφανής είναι η ενσωμάτωση του βαθμού αβεβαιότητας των δεδομένων η οποία επηρεάζει το ύψος των επιπτώσεων σε όλο τον κύκλο ζωής τους, που είναι επίσης ένα σημείο υψηλού ενδιαφέροντος που χρήζει περαιτέρω μελέτης. Βασικός στόχος μιας μελλοντικής έρευνας,

πρέπει επίσης, να είναι η επιλογή των διαστημάτων (αριθμός διαστημάτων και εύρος) και οι τιμές αναφοράς των εξαρτημένων μεταβλητών διατηρώντας παράλληλα σε ικανοποιητικά επίπεδα την ακρίβεια της πρόβλεψης καθώς αυτές οι επιλογές θα δώσουν περισσότερες πληροφορίες στο χρήστη των εργαλείων αυτών. Η εξόρυξη γνώσης είναι αντικείμενο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος καθώς αποτελεί ένα εργαλείο ανάλυσης της δομής των δεδομένων. Κατά την αναζήτηση ενός εργαλείου πρόβλεψης/εκτίμησης κοινή πρακτική είναι η ανάπτυξη ενός εύρους μοντέλων χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθοδολογίες και στη συνέχεια η επιλογή ενός τελικού μοντέλου στη βάση της ακρίβειας πρόβλεψης. Επιπλέον, προτείνεται ότι μια ρουτίνα βελτιστοποίησης επιλογής του υποσυνόλου των χαρακτηριστικών εισόδου που μπορεί να επιτύχει καλύτερη απόδοση πρόβλεψης είναι επίσης μια πτυχή για περαιτέρω μελέτη. Ο συντελεστής συσχέτισης Spearman για τους παράγοντες κατηγοριοποίησης θα ήταν χρήσιμος για να προσδιοριστούν οι συσχετισμοί μεταξύ μεταβλητών και πιθανών εξαρτήσεών τους πριν από την ανάπτυξη των μοντέλων.

Σχετικά με την περιβαλλοντική προσέγγιση του προβλήματος, η μέθοδος εκτίμησης επιπτώσεων AKZ, ReCiPe, παρέχει ένα σύνολο δεκαοκτώ κατηγοριών επιπτώσεων μέσου σημείου (π.χ. ευτροφισμός, οξίνιση κ.λπ.) ή επιπτώσεις εκφρασμένες σε μια πιο συγκεντρωτική μορφή με τη μορφή εκτίμησης βλαβών (π.χ. κατανάλωση πόρων, ανθρώπινη υγεία, ποιότητα οικοσυστημάτων) (Wernet et al., 2010). Δεδομένου ότι μπορούν να προκύψουν trade-offs μεταξύ των δεικτών AKZ, αυτές οι πληροφορίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε μια διαδικασία λήψης αποφάσεων για τη βελτίωση των επιδόσεων των βιοδυλιστηρίων χρησιμοποιώντας ως κριτήρια αυτούς τους δείκτες. Επιπλέον, οι συντελεστές στάθμισης μεταξύ των δεικτών θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της συνολικής απόδοσης των συστημάτων. Ωστόσο, η τρέχουσα ανάλυση περιορίζεται στον εντοπισμό παραγόντων που συμβάλλουν και σε "σημεία υψηλών επιπτώσεων" (hotspots) και όχι στην παροχή συγκεκριμένων προτάσεων για τη βελτίωση των διεργασιών.

Τέλος, αυτή η προσέγγιση εξορθολογισμού (AKZ) θα μπορούσε να εφαρμοστεί κατά την ανάπτυξη μιας νέας διεργασίας για την υποστήριξη των παραδοσιακών μεθόδων AKZ, ιδίως σε παραγωγή βιο-προϊόντων, λόγω του καινοτόμου προφίλ στο ερευνητικό επίπεδο και της περιορισμένης πρόσβασης στις λεπτομέρειες της διεργασίας.

Λίστα δημοσιεύσεων

Publications (in scientific journals)

Karka, P., Papadokonstantakis, S., Kokossis, A. Cradle-to-gate assessment of environmental impacts for a broad set of biomass-to-product process chains, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22(9), pp. 1418-1440, 2017

Karka, P., Papadokonstantakis, S., Kokossis, A., Environmental impact assessment of biomass process chains at early design stages using decision trees, (Submitted to *The International Journal of Life Cycle Assessment*)

Publications (in books)

Papadokonstantakis, S., Karka, P., Kikuchi, Y., Kokossis, A., *Sustainability in the Design, Synthesis and Analysis of Chemical Engineering Processes*, Chapter 13: Challenges for model-based life-cycle inventories and impact assessment in early to basic process design stages, 1st Edition, pp. 295-326, Gerardo Ruiz-Mercado and Heriberto Cabezas (eds), Elsevier, 2016

Refereed Conference Publications

Paraskevi Karka, Stavros Papadokonstantakis, Konrad Hungerbühler, Antonis Kokossis, *Life Cycle Assessment of Biorefinery Products Based on Different Allocation Approaches*, *Computer Aided Chemical Engineering*, 37 pp. 2573-2578, 2015 (also in *Proceedings of the PSE/ESCAPE*, 31 May – 4 June 2015, Copenhagen, Denmark)

Paraskevi Karka, Stavros Papadokonstantakis, Konrad Hungerbühler, Antonis Kokossis, *Environmental Impact Assessment of Biorefinery Products Using Life Cycle Analysis*, *Computer Aided Chemical Engineering*, 34 pp. 543-548, 2014 (also in *Proceedings of the 8th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design – FOCAPD 2014*, Washington, USA, July 13-17, 2014)

Conference Abstracts

Karka P., Papadokonstantakis S. and Kokossis A.C “Use of decision trees in life cycle impact assessment of bio – based processes at early design stages”, 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona (Spain) from 1st to 5th October, 2017

(Best presentation award in 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona (Spain) from 1st to 5th October, 2017)

Karka P., Papadokonstantakis S. and Kokossis A.C, *Life cycle assessment of bio-based processes at early design stages*, CAPE (Computer Aided Process Engineering) Forum, 6-8 September 2017, Athens, Greece

Karka P., Papadokonstantakis S. and Kokossis A.C., *Developing a Systemic Methodological Framework for the Sustainability Assessment of Biobased Fuels and Chemicals*, AIChE2016, November 13-18, San Fransiso, California, 2016

Paraskevi Karka, Stavros Papadokonstantakis, Konrad Hungerbühler, Antonis C. Kokossis, Development of an LCA Database for the Environmental Impact Assessment of Biorefinery Products, Annual Meeting 2014, AIChE (American Institute of Chemical Engineering), November 16-21, 2014, Atlanta, United States

Georgia Tsagaropoulou, Paraskevi Karka, Stavros Papadokonstantakis, Konrad Hungerbühler and Antonis Kokossis, Short-Cut Models Based On Molecular Structure for Life Cycle Impact Assessment of Biorefinery Products, AIChE (American Institute of Chemical Engineers), 2013 Annual Meeting Conference Abstracts

Βιβλιογραφικές αναφορές

- OECD/IEA, 2015. *Energy and Climate Change, World Energy Outlook Special Report*, s.l.: s.n.
- Morales, G. και συν., 2017. Isosorbide Production from Sorbitol over Heterogeneous Acid Catalysts: Screening and Kinetic Study. *Topics in Catalysis*, 60(15-16).
- Ahlgren, S. και συν., 2013. *LCA of Biorefineries – Identification of Key Issues and Methodological Recommendations*, Sweden: The Swedish Knowledge Centre for Renewable Transportation Fuels.
- Ahlgren, S. και συν., 2015. Review of methodological choices in LCA of biorefinery systems - key issues and recommendations. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9(5), p. 606–619.
- Albrecht, T., Papadokonstantakis, S., Sugiyama, H. & Hungerbühler, K., 2010. Demonstrating multi-objective screening of chemical batch process alternatives during early design phases. *ICHEM*, Volume 88.
- Anastas, P. T. & Warner, J. C., 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.
- Anastas, P. & Zimmerman, J., 2003. Design Through the 12 Principles of Green Engineering. *Environ. Sci. Technol.*, 37(5).
- Anon., 2006. *BREW, Medium and long-term opportunities and risks of the biotechnological production of bulk chemicals from renewable resources*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://brew.geo.uu.nl/programme.html>
- Anon., n.d. *EasyChem website*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.easychem.com.au/monitoring-and-management/maximising-production/industrial-uses-of-ammonia>
[Πρόσβαση 26 10 2015].
- Association of Plastics Manufacturers, 2015. *Plastics Europe, Association of Plastics Manufacturers*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.plasticseurope.org/plastics-sustainability-14017/eco-profiles.aspx>
[Πρόσβαση 2015].
- Azapagic, A., 1999. Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation. *Chemical Engineering Journal*, Τόμος 73, p. 1±21.
- Azapagic, A., Millington, A. & Collett, A., 2006. A METHODOLOGY FOR INTEGRATING SUSTAINABILITY CONSIDERATIONS INTO PROCESS DESIGN. *Trans IChemE*, A6(84), p. 439–452.
- Azapagic, A. & Perdan, S., 2000. Indicators of sustainable development for industry: A general framework. *Trans IChemE*, Volume 78, Part B.

Azapagic, A. & Perdan, S., 2011. *Sustainability Development in Practice, Case Studies for Engineers and Scientists*. 2nd επιμ. s.l.:Willey Blackwell.

Azapagic, A. & Perdan, S., 2011. *Sustainable Development in Practice, Case studies for engineers and scientists*. s.l.:John Wiley and Sons.

Bare, J. C., Norris, A. G. & Pennington, W. D., 2002. Traci. *J Ind Ecol*, Issue 6, p. 49–78.

Benjelloun, B., 2014. *BIOCORE project*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: www.biocore-europe.org/file/14%20BIOCORE%20B%20Benjelloun%20CIMV%20Organasolv.pdf

Berkhout, F. & Howes, R., 1997. The adoption of life-cycle approaches by industry: patterns and impacts.. *Resources, Conservation and Recycling*, Issue 20, pp. 71-94.

Biegler, L., Grossmann, I. & Westerberg, A., 1997. *Systematic Methods of Chemical Process Design*. New Jersey:: Prentice Hall.

BIOCORE, Final Report, 2014. *BIOCORE, Final publishable summary report*, s.l.: BIOCORE.

Breiman, L., Friedman, J., Olshen, R. & Stone, C., 1984. *Classification and Regression Tree*. Pacific California: s.n.

Breiman, L., Friedman, J., Olshen, R. & Stone, C., 1984. *Classification and Regression Trees*. s.l.:Wadsworth Inc.,.

Burgess, A. A. & Brennan, D. J., 2001. Application of life cycle assessment to chemical processes. *Chemical Engineering Science*, Issue 56, pp. 2589-2604.

Capello, C. και συν., 2009. A comprehensive environmental assessment of petrochemical solvent production. *Int J Life Cycle Assess*, Issue 14, p. 467–479.

Cefic, 2014. *Measuring Bio-Based Raw Materials use in the Chemical Industry*, s.l.: The European Chemical Industry Council.

Cespi, D., Passarini, . F., Vassura, . I. & Cavani, . F., 2016. Butadiene from biomass, a life cycle perspective to address sustainability in the chemical industry. *Green Chemistry*, Issue 6.

Chematur Engineering, 2016. *Chematur Engineering*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://issuu.com/chematurengineering/docs/ethylene> [Πρόσβαση 15 10 2016].

Cherubini, F., 2010. GHG balances of bioenergy systems – Overview of key steps in the production chain and methodological concerns. *Renewable Energy*, Τόμος 35, p. 1565–1573.

Cherubini, F., 2010. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, Τόμος 51, p. 1412–1421.

Cherubini, F. και συν., 2009. Energy- and greenhouse gas-based LCA of biofuel and bioenergy systems:Key issues, ranges and recommendations. *Resources, Conservation and Recycling*, Τόμος 53, p. 434–447.

Cherubini, F. & Jungmeier, G., 2010. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. *Int J Life Cycle Assess*, Τόμος 15, p. 53–66.

Cherubini, F. και συν., 2009. Toward a common classification approach for biorefinery systems. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*

Cherubini, F. & Strømman, A. H., 2011. Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges. *Bioresource Technology*, Issue 102, p. 437–451.

Cherubini, F. & Ulgiati, S., 2010. Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study. *Applied Energy*, Τόμος 87, p. 47–57.

Chum, H. και συν., 2011. 2011: *Bioenergy*. In *IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.

Chum, H. και συν., 2011. *Bioenergy*. In *IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.

CIMV S.A., 2016. *CIMV, The biorefinery concept*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.cimv.fr/>
[Πρόσβαση 20 10 2016].

CONSER, 2016. *CONSER*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: http://www.conserspa.com/web/page_pr-de5.htm
[Πρόσβαση 16 10 2016].

Constable, D. J. C., Curzons, A. D. & Cunningham, V. L., 2002. Metrics to ‘green’ chemistry—which are the best?. *Green Chemistry*, Volume 4.

Constable, D. J. C., Curzons, A. D. & Cunningham, V. L., 2002. Metrics to ‘green’ chemistry—which are the best?. *Green Chem.*, Volume 4.

Cordella, M., Stramigioli, C. & Santarelli, F., 2013. A Set of Coherent Indicators for the Assessment of the Energy Profitability of Energy Systems. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, Issue 3, pp. 40-47

Curran, M., 1993. Broad-based environmental life cycle assessment.. *Environmental Science and Technology*, Issue 27.

Curzons, A. D., Constable, D. J. C., Mortimer, D. N. & Cunningham, V. L., 2001. So you think your process is green, how do you know?—Using principles of sustainability to determine what is green—a corporate perspective. *Green Chemistry*, Τόμος 3.

De Benedetto, L. & Klemes, J., 2009. The Environmental Performance Strategy Map: an integrated LCA approach to support the strategic decision-making process. *Journal of Cleaner Production*, Issue 17, p. 900–906.

de Jong, E., Higson, A., Walsh, P. & Wellisch, M., n.d. *Bio-based Chemicals, Value Added Products from Biorefineries*, s.l.: IEA Bioenergy - Task 42 Biorefinery.

de Souza, S. P., Pacca, S., de Ávila, M. & Borges, J. L. B., 2010. Greenhouse gas emissions and energy balance of palm oil biofuel. *RenewableEnergy*, Issue 35, pp. 2552-2561.

Debeljak, M. & Dz̃eroski, S., 2011. Decision Trees in Ecological Modelling. Στο: F. J. e. al., επιμ. *Modelling Complex Ecological Dynamics*. s.l.:Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Delen, D., Walker, G. & Kadam, A., 2005. Predicting breast cancer survivability: a comparison of three data mining methods. *Artif Intell Med*, Issue 34, p. 113—127.

Demirbas, M. F., 2009. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, Τόμος 86, p. S151–S161.

- Douglas, J., 1988. *Conceptual Design of Chemical Processes*. New York, USA: McGraw Hill.
- Dutta, A. & Phillips, S. D., 2009. *Thermochemical Ethanol via Direct Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass*, s.l.: s.n.
- Eckelman, M., 2016. Life cycle inherent toxicity: a novel LCA-based algorithm for evaluating chemical synthesis pathways. *Green Chem.*, Τόμος 18, pp. 3257-3264.
- Ecoinvent Centre, 2014. *Ecoinvent Centre*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.ecoinvent.org/database/database.html>
- Ecoinvent Centre, 2015. *Ecoinvent Centre*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.ecoinvent.org/database/database.html>
- EISA, 2007. *Energy Independence and Security Act*, s.l.: U.S. Government Printing Office.
- EPA, 2006. *LIFE CYCLE ASSESSMENT: PRINCIPLES AND PRACTICE*, Cincinnati: Scientific Applications International Corporation.
- EPLCA-European reference Life-Cycle Database, 2015. *Joint research Centre*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://eplca.jrc.ec.europa.eu/ELCD3/index.xhtml>
- EPLCA-European reference Life-Cycle Database, 2015. *Joint research Centre*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://eplca.jrc.ec.europa.eu/ELCD3/index.xhtml>
- European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability, 2010. *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance*, Luxembourg: s.n.
- Fawcett, T., 2006. An introduction to ROC analysis. *Pattern Recognition Letters*, Τόμος 27, p. 861–874.
- Finkbeiner, M. και συν., 2006. The New International Standards for Life Cycle Assessment: ISO 14040 and ISO 14044. *Int J LCA*, 2(11), p. 80 – 85.
- Finnveden, G. και συν., 2009. Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management*, Issue 91, p. 1–21.
- FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M. F. & Whitney, R. A., 2010. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, 101(23), p. 8915–8922.
- Foust, T. D., Aden, A., Dutta, A. & Phillips, S., 2009. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose*, Issue 16, p. 547–565.
- Geisler, G., 2003. *Life Cycle Assessment in the Development of Plant Protection Products*. Zurich: ETH Zurich: Dissertation ETH Nr. 15235.
- Gevrey, M., Dimopoulos, I. & Lek, S., 2003. Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models. *Ecological Modelling*, Issue 160.
- Global Bioenergy Partnership (GBEP), 2008. *A Review of the Current State of Bioenergy Development in G8+5 Countries*, Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Gnansounou, E., Dauriat, A., Villegas, J. & Panichelli, L., 2009. Life cycle assessment of biofuels: Energy and greenhouse gas balances. *Bioresource Technology*, Τόμος 100, p. 4919–4930.

- Goedkoop, J. M. και συν., 2009. *ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level*, s.l.: s.n.
- Goedkoop, M. και συν., 2009. *ReCiPe 2008. A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Report I: characterisation*, s.l.: Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- Goedkoop, M. & Spriensma, R., 2001. *Eco-indicator 99 Methodology report*, s.l.: s.n.
- Gonzalez-Garay, A., Gonzalez-Miquel, M. & Guillen-Gosalbez, G., 2017. High-Value Propylene Glycol from Low-Value Biodiesel Glycerol: A Techno-Economic and Environmental Assessment under Uncertainty. *Sustainable Chemical Engineering*.
- Grossmann, I. E., Biegler, L. T. & Westerberg, A. W., 1987. *Retrofit design of processes*. Amsterdam, Elsevier.
- Guinée, J. B. και συν., 2002. *Handbook on Life Cycle Assessment - Operational Guide to the ISO standards. Series: Eco-efficiency in industry and science*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Guinée, J., 2001. *Life cycle assessment: an operational guide to the ISO standards.*, The Netherlands: Center of Environmental Science - Leiden University (CML).
- Guinée, J. B. & Heijungs, R., 2006. Calculating the Influence of Alternative Allocation Scenarios in Fossil Fuel Chains. *Int J LCA*, Issue 3, pp. 173-180.
- Han, J., 2006. *Data Mining: Concepts and techniques*. Second Edition επιμ. San Francisco, CA: Morgan Kaufmann Publishers.
- Harsch, M., 1996. Life-cycle assessment.. *Advanced Materials and Processes*, pp. 43-46.
- Heijungs, R. και συν., 1992. *Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide. Report No. 9266*, s.l.: CML, Leiden University.
- Hoekstra, A., 2009. Human appropriation of natural capital: A comparison of ecological footprint and water footprint analysis. *ECOLOGICAL ECONOMICS*, Issue 68, pp. 1963-1974.
- Hoekstra, A. & Hung, P., 2002. *Virtual water trade: a quantification of virtual water flows between nations in relation to international crop trade.*, s.l.: s.n.
- Hoffmann, V. H., 2001. *Multi-objective Decision Making under Uncertainty in Chemical Process Design*. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Chemical Engineering Department, PhD thesis.
- Hunt, R., Boguski, T., Weitz, K. & Sharma, A., 1998. Case studies examining LCA streamlining techniques. *Int J Life Cycle Assess*, Issue 3, pp. 36-42.
- Huppes, G., 1996. *LCA yesterday, today and tomorrow. Centre of environmental*. s.l.: Leiden University.
- IEA Bioenergy, 2009. *Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass*, s.l.: IEA.
- IEA Bioenergy Task 42, 2013. *Bio-based Chemicals, Value Added Products from Biorefineries, Task 42 Biorefinery*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com/en/ieabiorefinery.htm>
- IEA, 2017. *Key world energy statistics*, s.l.: IEA.
- INEOS bio, 2015. *Advanced bioethanol production and renewable energy generation from ligno-cellulosic materials, biomass waste and residues*, Rolle : s.n.

- Iriarte, A. & Villalobos, P., 2013. Greenhouse gas emissions and energy balance of sunflower biodiesel: Identification of its key factors in the supply chain. *Resources, Conservation and Recycling*, Issue 73, p. 46– 52.
- ISO, 2006a. *ISO 14040 International Standard. In: Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework. International Organisation for Standardization*, Geneva, Switzerland: ISO.
- Jaquemin, L., PONTALIER, P.-Y. & SABLAYROLLES, C., 2012. Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: A review. *International Journal of Life Cycle Assessment*, Τόμος vol. 17, pp. 1028-1041.
- Jones , S. & Zhu , Y., 2009. *Techno-economic Analysis for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Gasoline via the Methanol-to-Gasoline (MTG) Process*, s.l.: s.n.
- Jones, S., Zhu, Y. & Valkenburg, C., 2009. *Municipal Solid Waste (MSW) to Liquid Fuels Synthesis, Volume 2: A Techno-economic Evaluation of the Production of Mixed Alcohols*, Richland, Washington: U.S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory.
- Kamm , B. & Kamm, M., 2004. Principles of biorefineries. *Appl Microbiol Biotechnol*, Issue 64, p. 137–145.
- Kamm, B., Gruber, P. & Kamm, M., 2010. *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Decisions*. s.l.:Wiley-VCG Verlag GmbH and Co. KgaA.
- Karka, P., Papadokonstantakis, S., Hungerbühler, K. & Kokossis, A., 2014. *Environmental Impact Assessment of Biorefinery Products Using Life Cycle Analysis*. Cle Elum, Washington, USA, s.n.
- Karka, P., Papadokonstantakis, S. & Kokossis, A., 2017. Cradle-to-gate assessment of environmental impacts for a broad set of biomass-to-product process chains. *Int J Life Cycle Assess*.
- Keoleian, G., 1993. The application of life cycle assessment to design. *J. Cleaner Prod.*, Τόμος 1.
- Klöpffer, W., 2014. *Background and Future Prospects in Life Cycle Assessment*. Germany: Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Kohler, A., Hellweg, S., Recan, E. & Hungerbuhler, K., 2007. Input-Dependent Life-Cycle Inventory Model of Industrial Wastewater-Treatment Processes in the Chemical Sector. *Environ. Sci. Technol.*, Issue 41, pp. 5515-5522.
- Kokossis, A. C., Tsakalova, M. & Pyrgakis, K., 2015. Design of integrated biorefineries. *Computers and Chemical Engineering*, Issue 81, p. 40–56.
- Kokossis, A. C., Yang, A., Tsakalova, M. & Lin, T.-C., 2013. Systematic Screening of Multiple Processing Paths in Biorefineries: The ABC (Assessing Biomass to Chemicals) Project and Its Potential to Build Process Synthesis Capabilities. Στο: P. R. Stuart & M. M. El-Halwagi, επιμ. *INTEGRATED BIOREFINERIES. DESIGN, ANALYSIS AND OPTIMIZATION*. s.l.:CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 37-58.
- Kusserow, B., Schimpf, S. & Claus, P., 2003. Hydrogenation of Glucose to Sorbitol over Nickel and Ruthenium Catalysts. *Adv. Synth. Catal.*, Issue No. 1+2.
- Lari, G. M. και συν., 2016. Environmental and economic assessment of glycerol oxidation to dihydroxyacetone over technical iron zeolite catalysts. *React. Chem. Eng.*, Issue 1, p. 106–118.
- Lecture in Applied Multivariate Statistics, ETH Zurich, 2012. *Finding Multivariate Outlier Applied Multivariate Statistics*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://stat.ethz.ch/education/semesters/ss2012/ams/slides/v2.2.pdf>

- Lee, J., O'Callaghan, P. & Allen, D., 1995. Critical review of life cycle analysis and assessment techniques & their application to commercial activities. *Resources, Conservation & Recycling*, Issue 13, pp. 37-56.
- Lee, J., Saha, B. & Vlachos, D., 2016. Pt catalysts for efficient aerobic oxidation of glucose to glucaric acid in water. *Green Chemistry*, Issue 13.
- Leys, C., Klein, O., Dominicy, Y. & Ley, C., 2018. Detecting multivariate outliers: Use a robust variant of the Mahalanobis distance. *Journal of Experimental Social Psychology*, Issue 74, pp. 150-156.
- Mahalanobis, P., 1930. On tests and measures of groups divergence. *Journal of Asiatic Sociology of Bengal*, pp. 541-588.
- Mann, M., Spath, P. L. & Craig, K. R., 1996. Economic and life-cycle assessment of an integrated biomass gasification combined cycle system.. *Proceedings of the 31st intersociety energy conversion engineering conference*.
- Martinez-Hernandez, E., Campbell, G. M. & Sadhukhan, J., 2014. Economic and environmental impact marginal analysis of biorefinery products for policy targets. *Journal of Cleaner Production*, Issue 74, p. 74e85.
- Martinez-Hernandez, E., Campbell, G. & Sadhukhan, J., 2013. Economic value and environmental impact (EVED) analysis of biorefinery systems. *Chemical Engineering Research and Design*, Issue 8, p. 1418–1426.
- McElroy, C. R. και συν., 2015. Towards a holistic approach to metrics for the 21st century pharmaceutical industry. *Green Chem.*, Issue 17, p. 3111.
- Morales, M. και συν., 2016. Sustainability assessment of succinic acid production technologies from biomass using metabolic engineering. *Energy Environ. Sci.*, Issue 9, pp. 2794--2805.
- Morales, M. και συν., 2015. Environmental and economic assessment of lactic acid production from glycerol using cascade bio and chemocatalysis. *Energy Environ. Sci.*, Issue 8, p. 558–567.
- Morales, M. και συν., 2015. Environmental and economic assessment of lactic acid production from glycerol using cascade bio and chemocatalysis. *Energy Environ. Sci.*, Issue 8, p. 558–567.
- Morales, M. και συν., 2017. Sustainability assessment of glucose production technologies from highly recalcitrant softwood including scavengers. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*.
- Moreau, V., Bage, G., Marcotte, D. & Samson, R., 2012. Statistical estimation of missing data in life cycle inventory: an application to hydroelectric power plants.. *J Clean Prod*, Τόμος 37, pp. 335-341.
- Mountraki, A. και συν., 2010-2014. *Deliverable D5.5 : Process designs and flowsheet models: CIMV and the BIOCORE pilots*, s.l.: s.n.
- Mountraki, A. και συν., 2010-2014. *Deliverable D5.5 : Process designs and flowsheet models: CIMV and the BIOCORE pilots (Dissemination level: Restricted)*, s.l.: s.n.
- Mu, D., Seager, T., Rao, P. S. & Zhao, F., 2010. Comparative Life Cycle Assessment of Lignocellulosic Ethanol Production: Biochemical Versus Thermochemical Conversion. *Environmental Management*, Issue 46, p. 565–578.
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K. & Dalai, A. K., 2010. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Τόμος 51, p. 578–597.

National Renewable Energy Laboratory, 2015. *U.S. life cycle inventory database*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.lcacommons.gov/nrel/search>
[Πρόσβαση 2015].

Octave, S. & Thomas, D., 2009. Biorefinery: Toward an industrial metabolism. *Biochimie*, Issue 91, p. 659–664.

OECD/IEA, 2013. *World Energy Outlook*, s.l.: OECD/IEA.

Papadokostantakis, S., Lygeros, A. & Jacobsson, S. P., 2006. Comparison of recent methods for inference of variable influence in neural networks. *Neural Networks*, Issue 19, pp. 500-513.

Patel, A. D. et al., 2012. Sustainability assessment of novel chemical processes at early stage: application to biobased processes. *Energy Environ. Sci.*, Volume 5.

Patel, M. και συν., 2006. *Medium and Long-term opportunities and risks of the biotechnology production of bulk chemicals from renewable resources – the potential of white biotechnology*, s.l.: s.n.

Posada, J. A. et al., 2013. Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresource Technol*, Volume 135.

PRé, 2015. *SimaPro Database. Manual Methods library*, s.l.: s.n.

Ramezankhani, A. και συν., 2014. Applying decision tree for identification of a low risk population for type 2 diabetes. Tehran Lipid and Glucose Study. *Diabetes Res Clin Pr*, Τόμος 105, p. 391 – 398.

Ray, M. & Johnston, D., 1989. *Chemical Engineering Design Project A Case Study Approach*. London, UK: Gordon and Breach Science Publishers.

Rebitzer, G. και συν., 2004. Life cycle assessment. Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis and applications. *Environment International*, Issue 30, p. 701– 720.

Rothery, B., 1995. ISO 14,000 and ISO 9000. *Gower*.

Sadhukhan, J., Ng, K. & Martinez-Hernandez, E., 2014. *Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis*. Chichester: Wiley.

Safety and Environmental Technology Group, n.d. *Safety and Environmental Technology Group, ETH Zurich*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.ethz.ch/content/specialinterest/chab/chemical-n-bioengineering/set-group/en/research/downloads/software---tools/fine-chem.html>

Scarlat, N., Dallemand, J.-F., Monforti-Ferrario, F. & Nita, V., 2015. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts. *Environmental Development*, Issue 15, pp. 3-34.

Schmitz, G., Aldrich, C. & Gouws, F. S., 1999. ANN-DT: an algorithm for extraction of decision trees from artificial neural networks. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 10(6).

Schulz, M., Short, M. & Peters, G., 2012. A streamlined sustainability assessment tool for improved decision making in the urban water industry. *Integr Environ Assess*, Τόμος 8, pp. 183-193.

Seider, W., Seader, J. & Lewin, D., 1999. *Process Design Principles. Synthesis, Analysis and Evaluation*. New York, USA: John Wiley and Sons.

- Seyler, C., Hofstetter, T. B. & Hungerbuhler, K., 2005. Life cycle inventory for thermal treatment of waste solvent from chemical industry: a multi-input allocation model. *Journal of Cleaner Production*, Issue 13, pp. 1211-1224.
- Sims, R. και συν., 2014. 2014: *Transport*. In: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Singh, A. και συν., 2010. Key issues in life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic biomass: Challenges and perspectives. *Bioresource Technology*, Τόμος 101, p. 5003–5012.
- Sinnott, R., 2000. *Chemical Engineering*. 3rd edition επιμ. Exeter, UK: Pergamon Press.
- Sokolova, M. & Lapalme, G., 2009. A systematic analysis of performance measures for classification tasks. *Information Processing and Management*, Issue 45, p. 427–437.
- Sugiyama, H., Fischer, U. & Hungerbuhler, K., 2008. Decision Framework for Chemical Process Design Including Different Stages of Environmental, Health, and Safety Assessment. *AIChE journal*, 54(4).
- Tayefi, M. και συν., 2017. The application of a decision tree to establish the parameters associated with hypertension. *Comput Meth Prog Bio*, Τόμος 139, p. 83–91.
- Taylor, J., 1977. THE ‘PROCESS STEP SCORING’ METHOD FOR MAKING QUICK CAPITAL ESTIMATES. *Engineering rrted Process Economics*, Issue 2, pp. 259-267.
- The BIOCORE project, 2007-2013. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <http://www.biocore-europe.org/>
- Tsakalova, M., Lin, T.-C., Yang, A. & Kokossis, A. C., 2015. A decision support environment for the high-throughputmodel-based screening and integration of biomass processing paths. *Industrial Crops and Products*, Issue 75, p. 103–113.
- Tso, G. K. & Yau, K. K., 2007. Predicting electricity energy consumption: A comparison of regression analysis, decision tree and neural networks. *Energy*, Issue 32.
- Tula, A. και συν., 2017. A computer-aided software tool for sustainable process synthesis-intensification. *Comput. Chem. Eng.*.
- Turton, R., Bailie, R., Whiting, W. & Shaeiwitz, J., 2009. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Third Edition επιμ. s.l.: Pearson Education, Inc. .
- Udo de Haes, H. A., 1993. Applications of life cycle assessment: Expectations, drawbacks and perspectives. *Journal of Cleaner Production*, Issue 1.
- Uerdingen, E., 2002. *Retrofit Design of Continuous Chemical Processes for the Improvement of Production Cost-Efficiency*. Zurich: ETH Zurich, 2002: Dissertation ETHNr. 14570..
- Uihlein, A. & Schebek, L., 2009. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: An assessment. *biomass and bioenergy*, Τόμος 33, p. 793 – 802.
- Ulrich, G., 1984. *A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics*. New York, USA: (John Wiley and Sons).
- UNEP & SETAC, 2011. *Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases*, s.l.: UNEP/SETAC Life Cycle Initiative.

- Valdivia, S. και συν., 2013. A UNEP/SETAC approach towards a life cycle sustainability assessment—our contribution to Rio+20. *Int J Life Cycle Assess*, Issue 18, p. 1673–1685.
- Van de Vyver, S. & Román-Leshkov, Y., 2013. Emerging catalytic processes for the production of adipic acid. *Catal. Sci. Technol.*, Issue 3, pp. 1465-1479.
- Weidema, B., 2001. Avoiding Co-Product Allocation in Life Cycle Assessment. *Journal of Industrial Ecology*, 4(3), pp. 11-33.
- Wernet, G. και συν., 2010. Life cycle assessment of fine chemical production: a case study of pharmaceutical synthesis. *Int J Life Cycle Assess*, Issue 15, p. 294–303.
- Wernet, G. και συν., 2008. Molecular-Structure-Based Models of Chemical Inventories using Neural Networks. *Environ. Sci. Technol.*, Τόμος 42.
- Wernet, G., Papadokonstantakis, S., Hellweg, S. & Hungerbuhler, K., 2009. Bridging data gaps in environmental assessments: Modeling impacts of fine and basic chemical production. *Green Chem.*, Issue 11, p. 1826–1831.
- Weston, N. και συν., 2011. Streamlined life cycle approaches for use at oil refineries and other large industrial facilities. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Issue 50, pp. 1624-1636.
- Witten, I. H. & Frank, E., 2005. *Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques*. Second edition επιμ. San Francisco, CA: Morgan Kaufmann Publishers.
- World Energy Council, 2013. *World Energy Resources: Bioenergy*, s.l.: s.n.
- Yan, R., Ma, Z., Zhao, Y. & Kokogiannakis, G., 2016. A decision tree based data-driven diagnostic strategy for airhandling units. *Energ Buildings*, Τόμος 133, p. 37–45.
- Yu, Z., Haghghat, F., Fung, B. C. & Yoshino, H., 2010. A decision tree method for building energy demand modeling. *Energ Buildings*, Issue 42, p. 1637–1646.
- Zhang, G. P., 2010. *Neural Networks For Data Mining*. 2nd επιμ. s.l.:Springer Science+Business Media.
- Zhang, Y., Dube, M., McLean, D. & Kates, M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, Issue 89, p. 1–16.
- Zhao, G. και συν., 2016. Ethylene Glycol Production from Glucose Over W-Ru Catalysts: Maximizing Yield by Kinetic Modeling and Simulation. *American Institute of Chemical Engineers*, 63(6).
- Zhu, Y. & Jones, S., 2009. *Techno-economic Analysis for the Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol via Acetic Acid Synthesis*, Richland, Washington: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, Pacific Northwest National Laboratory.
- Zhu, Y. και συν., 2011. *Techno-economic Analysis for the Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels*, Richland, Washington: U.S. Department of Energy.
- Zhu, Y. και συν., 2011. *Techno-economic Analysis for the Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels*, Richland, Washington: U.S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory.

Παράρτημα Ι Δεδομένα παραδείγματος εφαρμογής

Πίνακας Ι 1 Απογραφικοί πίνακες διεργασιών που ανήκουν στην πλατφόρμα αερίου σύνθεσης

ID	Name	Feedstock	Products	Input energy	Chemicals /Auxiliaries	Emissions to air	Emissions to soil	Emissions to water	Waste streams			
									Type	Composition %w/w	Waste treatment	
1	Direct gasification	Forest wood: 0.836 kg	Syngas: 1 kg	0	Air: 0.906 kg	Nitrogen: 0.702 kg	Ash: 0.002 kg	Process condensate (water): 0.004 kg	Process condensate 0.211 kg	Organic 0, Inorganic 0.3, Water 99.7	WWTP	
			Electricity: 0.014 kWh		Carbon dioxide: 0.022 kg							Water: 0.004kg
					Sodium hydroxide: 0.002kg							
					Water: 0.168 kg							
		Cooling water: 28.235 kg										
2	Indirect gasification	Forest wood:1.071 kg	Syngas: 1 kg	0	Air: 2.586 kg	Flue gas (20.4 %CO ₂):2.767kg	Ash:0.003 kg	-	Process condensate: 0.253 kg	Organic 0, Inorganic 0.1, Water 99.9	WWTP	
			Electricity: 0.222 kWh		Sodium hydroxide: 0.007 kg							Water from deaerator: 0.012kg
					Water: 0.396 kg							
3	Production of ethanol by fermentation of synthesis gas	Syngas: 3.453 kg	Ethanol: 1 kg	Electricity: 0.023kWh	Water: 0.140 kg	Column Vent (95.4% CO ₂ rest ethanol and water): 0.014 kg	-	Steam condensate: 5.210kg				
			Electricity (produced from spent gas with 18.6 MW NCV): 3,771 KWh	LP Steam 5.210 kg	Cooling water: 368.708 kg							
4	Production of mixed alcohols from synthesis gas	Syngas: 3.491 kg	Ethanol: 1 kg	Fuel gas: 0.137 kg	Water: 2.587kg	Vent gases (water): 0.052kg	Sulfur: 0.001 kg	-	Process condensates: 2.842kg	Water 91.99, Other inorganics~0	WWTP	
			Electricity: 0.138kWh			Used air: 0.013kg						
			Mixed alcohols: 0.178kg (directed to the			Air: 7.514kg						CO ₂ vent:1.026kg Flue gas(21% CO ₂):8.762 kg
					Cooling water: 510.890 kg			Boiler blown down: 2.589kg	Water 100	WWTP		

			Incineration unit)										
5	Production of ethylene by dehydration of ethanol	Ethanol: 1.811kg	Ethylene: 1 kg	Electricity: 0.398 kWh	Sodium hydroxide: 0.005kg	Flue gas (17% CO ₂): 1.046kg	-	Steam condensate: 1.253kg	Purge from quench column: 0.765 kg	Organic 1.39, Inorganic 0, Water 98.61	WWTP		
				LP Steam 1.639 kg	Air: 0.986kg				Purge from caustic wash column: 0.031kg	Organic 0.38, Inorganic 2.23, Water 97.39	WWTP		
				Fuel gas: 0.022kg	Wash water: 0.024 kg								
6	Production of methanol from synthesis gas	Syngas: 1.691kg	Methanol: 1 kg	Fuel gas(Natural gas): 0.130kg	Air: 3.451kg	Vent deaerator (100% water): 0.018kg	Sulfur: 0.001kg	-	Process condensates: 0.178kg	Water 91.99, Other inorganics~0	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH		
			Electricity: 0.013kWh		Chemicals ~0kg	CO ₂ vent (96.9% CO ₂): 0.721kg			Boiler blowdown: 0.072kg to	Water 100	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH		
					Water 0.526kg	Stack (16.4% CO ₂ , Air): 3.791kg							
7	Methanol to olefins	Methanol: 6.340kg	Ethylene: 1kg	Electricity: 0.335kWh	Air: 0.901kg	Stack (28.6% CO ₂): 0.977kg	-	-	Scrubber bottoms waste water: 2.577kg	Organic 0.14, Inorganic 5.78, Water 94.09	WWTP		
			Propylene: 0.963kg		Caustic: 2.304kg				Process wastewater: 3.698kg	Organic 0.20, Inorganic 0, Water 99.80	WWTP		
			Electricity (produced from spent gas 6.960 MW NCV): 1.238kWh		Wash water: 0.209kg				Compressor condensate: 0.016kg	Organic 0.27, Inorganic 0, Water 99.73	WWTP		
			Higher alcohols, NCV value 16.71 MW: 0.411kg (directed to Incineration unit)		Water: 1.173kg				Dryer condensate: 0.020kg	Organic 36.13, Inorganic 0, Water 63.87	WWTP		
					Cooling water: 205 kg								
8	Production of ammonia from biomass gasification	Syngas: 2.167kg	Ammonia: 1kg	Fuel Gas: 0.001 kg	Air: 2.029kg	Stack (46.6%CO ₂): 6.536kg	Sulphur: 0.001kg	-	Process condensate: 1.374kg	Organic 0, Inorganic 0.14, Water 99.86	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH		
					Wash water: 0.001kg				Boiler blowdown	Water 100	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH		
					Electricity: 0.072kWh				Chemicals: ~0kg*	Condensate from air separation compressor(water): 0.003kgs	Raw gas compressor condensate	Organic 0, Inorganic 0.01, Water 99.9	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH
					Water: 2.585kg				Waste O ₂ /N ₂ from air	Purge from Lo-Cat system: ~0kg*	Water 100	Treatment, sewage, to	

						separation plant: 1.185kg					wastewater treatment, class 1/CH	
					Cooling water: 26.859kg	Spent air from Lo-Cat oxidizer: 0.008kg						
						Deaerator vent(water): 0.023kgs						
9	Production of propylene oxide from propylene	Propylene: 0.866kg	Propylene oxide 1kg	Electricity: 0.012kWh	Chlorine: 1.345kg	-	-	-	Crude dichloropropane:0.1 55 kg	Organic 88.03, Inorganic 0, Water 11.97	Incineration unit	
					Water: 30.941kg				Aqueous waste: 0.731kg	Organic 0.98, Inorganic 0, Water 99.02	WWTP	
			Electricity (produced from fuel gas NCV 6.420 MW): 0.738 KWh	Steam 1.125 kg	Caustic: 11.532kg				Purification column waste: 0.052kg	Organic 25.25, Inorganic 0, Water 74.74	WWTP	
					Cooling water: 10.744kg				Waste brine: 42.677kg	Organic 0.03, Inorganic 5.05, Water 94.92	WWTP	
10	Production of propylene glycol from propylene oxide	Propylene oxide: 0.856 kg	Propylene glycol: 1kg	Steam 3.515kg	Water: 0.251 kg				Dipropylene glycol:0.078kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit	
					Electricity: 0.075kWh				Cooling water: 16.902 kg	Heavy glycols:0.030kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit
										Light hydrocarbons:0.005 kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit
11	Production of acetone from propylene	Propylene: 0.827 kg	Acetone 1 kg	Electricity: 0.396 kWh	Hydrochloric acid: 0.062 kg	Scrubber vent (98% Air): 1.210 kg	-	-	Chlorinated organics: 0.040 kg	-	Disposal, hazardous waste, 25% water, to hazardous waste incineration	
					Water: 4.049kg							
			Electricity (produced from fuel gas 0, 6.14 MW NCV): 0.608KWh		Steam: 4.959kg				Sodium hydroxide: 0.009kg	Water & heavy ends: 4.128kg	Organic 0.59, Inorganic 0.04 , Water 99.36	WWTP
									Light products (to Incineration): 0.015 kg	Air: 1.507 kg		
					Cooling water: 450.887kg							
12	Production of n-Butanol from propylene	Propylene: 0.713 kg	n-Butanol: 1kg	Steam:2.019 kg	Synthesis gas: s0.488 kg	Vent gas (N- butanal 64.3%) : 2.7E-04 kg			Column overheads:0.023kg	Organic 89.44, Inorganic 0, Water 10.56	Incineration unit	
			Electricity (produced from fuel gas 13.5 MW NCV): 1.245kWh	Electricity: 0.100 kWh	Hydrogen:0.034 kg				Distillation residual:0.002kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit	
			Iso-butanol: 0.098kg		Water: 0.396 kg				Liquid purge:0.013kg		Incineration unit	

					Cooling water: 16.702 kg						Organic 99.49, Inorganic 0, Water 0.51	
--	--	--	--	--	-----------------------------	--	--	--	--	--	--	--

Πίνακας I 2 Μονοπάτια σύνθεσης αιθυλενίου

Path 1
Wood chips -->Direct gasification of biomass --> Syngas, Electricity
Syngas --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas --> Ethanol, Electricity
Ethanol) --> Production of ethylene by dehydration of ethanol -->Ethylene
Path 2
Wood chips -->Indirect gasification of biomass --> Syngas, Electricity
Syngas--> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas--> Ethanol, Electricity
Ethanol --> Production of ethylene by dehydration of ethanol-->Ethylene
Path 3
Wood chips -->Indirect gasification of biomass --> Syngas, Electricity
Syngas --> Production of methanol from synthesis gas --> Methanol, Electricity
Methanol --> Methanol to olefins --> Propylene, Ethylene, Electricity
Path 4
Wood chips -->Indirect gasification of biomass --> Syngas , Electricity
Syngas --> Production of methanol from synthesis gas --> Methanol, Electricity
Methanol --> Methanol to olefins --> Propylene, Ethylene, Electricity
Propylene --> Production of acetone from propylene--> Acetone, Electricity
Path 5
Wood chips -->Indirect gasification of biomass --> Syngas , Electricity
Syngas --> Production of methanol from synthesis gas --> Methanol, Electricity
Methanol --> Methanol to olefins --> Propylene, Ethylene, Electricity
Propylene --> Production of propylene oxide from propylene (13) --> Propylene oxide (12.2), Electricity (E.12.2)
Path 6
Wood chips -->Indirect gasification of biomass --> Syngas , Electricity
Syngas --> Production of methanol from synthesis gas --> Methanol, Electricity
Methanol --> Methanol to olefins --> Propylene, Ethylene, Electricity
Propylene --> Production of propylene oxide from propylene --> Propylene oxide, Electricity
Propylene oxide --> Production of propylene glycol from propylene oxide --> Propylene glycol
Path 7
Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.7), Electricity (E.7.3)
Propylene (8.1) --> Production of N-Butanol from propylene (16) --> N-Butanol (13.2), Iso-Butanol (14.1), Electricity (E.13.2)
Path 8

Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation --> Cellulose Pulp, Xylose, Lignin
Cellulose Pulp--> Glucose production from Cellulose Hydrolysis à Glucose
Glucose --> Glucose C6 Ethanol --> Ethanol
Ethanol → Dehydration → Ethylene

Παράρτημα II Πληροφορίες δείγματος δεδομένων

Πίνακας II 1 Ανεξάρτητες μεταβλητές

ID	Variable label (unit)	Abbreviation	Description	Level of information detail	
				Reduced	Detail
A	Product related				
1	Molecular weight ⁷	MW	<ul style="list-style-type: none"> Molecular weight (if polymer the respective monomer is considered) High value declares more complex molecules and synthesis paths 	√	√
2	Functional groups ¹	FG	<ul style="list-style-type: none"> No. of all functional groups (such ether, esters, aldehydes, ketones, carboxylic etc.) considered by Wernet et al (2009) in the molecular formula of the product High value declares more complex molecules and synthesis paths 	√	√
3	Number of oxygen atoms ¹	Oxygen	<ul style="list-style-type: none"> Total number of oxygen atoms aldehyde, ketone and ether groups in the molecular formula of the product Existing to product groups which correspond to later synthesis steps in a production path 	√	√
4	Number of carbon atoms ¹	Carbon	<ul style="list-style-type: none"> Number of carbon atoms in the molecular formula of the product High values correspond either to biochemical pathways of decomposition of complex biomass molecules to its basic polymers (sugars, cellulose and lignin) or to the synthesis of complex molecules such as acids, higher alcohol, polymers etc. 	√	√
5	Number of all oxygen atoms ¹	TOxygen	<ul style="list-style-type: none"> Total number of oxygen atoms in (such as ether, esters, aldehydes, ketones, carboxylic etc.) or in CO₂, CO (in syngas in biogas) in the molecular formula or in the mixture of molecules of the product High values correspond either to biochemical pathways of decomposition of complex biomass molecules to its basic polymers (sugars, cellulose and lignin) or to the synthesis of complex molecules such as acids, higher alcohol, polymers etc 	√	√
6	Hydrogen to total atoms ratio ¹	HydrTAtomsR	<ul style="list-style-type: none"> Ratio of hydrogen to total number of atoms in the molecular formula of the product Correspond to more synthesis steps and synthesis reactions as biomass gradually is decomposed towards products with less oxygen and it is enriched with hydrogen molecules. 	√	√
7	Number of hydrogen atoms ¹	Hydrogen	<ul style="list-style-type: none"> Total number of oxygen atoms in the molecular formula of the product Correspond to more synthesis steps and synthesis reactions as biomass gradually is decomposed towards products with less oxygen and it is enriched with hydrogen molecules. 	√	√
8	Carbon to hydrogen atoms ratio ¹	CarbHydrR	<ul style="list-style-type: none"> Ratio of carbon to hydrogen atoms in the molecular formula of the product Correspond to more synthesis steps and synthesis reactions as biomass gradually is decomposed towards products with less oxygen and it is enriched with hydrogen molecules. 	√	√
B	Process related				

⁷ Numerical

ID	Variable label (unit)	Abbreviation	Description	Level of information detail	
				Reduced	Detail
B1	Refer exclusively to the <u>biomass degradation process</u> (first process of the production path) which is usually the non-conventional part of the paths				
9	Presence of water at the reactor outlet ¹ , (Patel et al., 2012; Sugiyama et al., 2008)	WRO	<ul style="list-style-type: none"> Ratio of the mass of water at the reactor outlet to the total mass of stream at the reactor outlet The presence of water at the reactor outlet affects separation and purification of products and it is related to high separation energy and high amount of waste water streams. 	√	√
10	Product concentration ¹ (Patel et al., 2012; Sugiyama et al., 2008)	MConc	<ul style="list-style-type: none"> Ratio of the mass of the main product at the reactor outlet to the total mass of stream at the reactor outlet The concentration of the main product at the reactor outlet is taken into account as it contributes to the efforts of separation of this product from other useful products and by products or waste streams. High value declares low separation efforts. 	√	√
11	Boiling point ¹ , (Patel et al., 2012; Sugiyama et al., 2008)	BP	<ul style="list-style-type: none"> This metric is the minimum difference in boiling point between the main product and other substances at the reactor outlet. Low value indicates high separation effort and therefore high energy requirement. 	√	√
12	Mass Loss Index ¹ , (Patel et al., 2012; Sugiyama et al., 2008)	MLI	<ul style="list-style-type: none"> The ratio of the total mass of all components at the reactor outlet other than the main and co-products to the mass of the main and co-products of the reaction. High value indicates high separation efforts and therefore high energy requirements. 	√	√
B2	Refer to the entire production path				
13	Type of biomass degradation process ⁸	DegradProc	<ul style="list-style-type: none"> Chemical, Biochemical, Thermochemical. They differ in the intensity of operating condition. Most intense processes correspond to more needs in utilities and materials. 	√	√
14	Mass intensity, ¹ (Constable et al., 2002)	MI	<ul style="list-style-type: none"> Includes everything that is used along the production path i.e., reactants, solvents, catalysts, etc. with the exception of water and resources which are used directly from nature and they have not been subjected to a previous transformation process (such as air streams). Water from supply network is also excluded as it is considered the simplest solvent. This value is allocated among co-products along the process chain. High values declare high requirements in materials and indirectly in energy along the chain. 		√
15	Feedstock mass intensity ¹	FMI	<ul style="list-style-type: none"> Describes the mass of the biomass feedstock for the production of a particular product. It is used to express the conversion efficiency of the entire path with regard to the raw material used. This value is allocated among co-products along the process chain. High values declare high requirements in energy and materials along the chain. 	√	√
16	Reaction mass efficiency ¹ , (Constable et al., 2002)	RME	<ul style="list-style-type: none"> Expresses the percentage of the mass of the reactants that remain in the final product. The streams which participate in the basic reaction step are included. (Catalysts, auxiliary streams and other streams such as solvents are not included). This value is allocated among co-products along the process chain. Low values mean weak efficiency and therefore highly demanding reactions. 	√	√
17	Type of feedstock ²	Feedstock	<ul style="list-style-type: none"> Wheat straw, Waste Cooking Oil, Plant Oil, Wood chips, MSW Different feedstocks affect the impact of bringing biomass to the plant gate and the type of biomass preprocessing 	√	√

⁸ Categorical variable

ID	Variable label (unit)	Abbreviation	Description	Level of information detail	
				Reduced	Detail
18	Number of processing steps ¹	Steps	<ul style="list-style-type: none"> Processing step is defined as a unit process which participates in the production path This is defined as a reaction which effects a structural change and gives an isolable product, but which may or may not be isolated in practice. High value contributes indirectly to high process chain complexity. 	√	√
19	Percentage of energy integration/energy recovery ¹	Integr	<ul style="list-style-type: none"> Number of heat integrated processes (or potentially subjected to heat integration according to literature and experience) to the total number of unit processes which constitute the production path. High value contributes indirectly to low net energy requirements. 		√
20	Coproduction info ¹	Coprods	<ul style="list-style-type: none"> Number of co products other than the product of interest which are produced along the production path. The higher the number per unit process the higher the impacts as co-products are related to additional efforts for separations . 	√	√
21	Number of upstream operating units in a processing step ¹	UpSteps	<ul style="list-style-type: none"> Number of operating units included in each unit process before the main reaction/transformation step (pretreatment, drying, impurities removal).). For a particular product, it is calculated as the sum of the upstream units of all processing steps along the process chain High value contributes indirectly to high process chain complexity (expressed in high energy and materials requirements).. 		√
22	Number of downstream operating units in a processing step ¹	DnSteps	<ul style="list-style-type: none"> Number of operating units included in each unit process after the main reaction/transformation step (purification and separation). For a particular product, it is calculated as the sum of the downstream units of all processing steps along the process chain High value contributes indirectly to high process chain complexity (expressed in high energy and materials requirements). 		√
23	Maximum temperature reaction in the production path ¹	MaxT	<ul style="list-style-type: none"> Maximum temperature reaction among reactions included in process chain. High temperature in a production path may indicate, indirectly, points in a process which produce useful amount of energy for recovery. Furthermore, intense condition reactions require remarkable amounts of external energy. Intense condition in reactions require remarkable amounts of external energy. However, high temperature in a production path may indicate, indirectly, points in a process which produce useful amount of energy for recovery 	√	√
24	Number of endothermic reactions in the production path ¹	EndothReact	<ul style="list-style-type: none"> The number of endothermic reactions along the production path are taken into account. The greater the number of endothermic reactions the greater the requirements for energy (fuels). 	√	√
25	Solvent type ¹	Solv	<ul style="list-style-type: none"> Number of the types of chemicals used as solvents (except water) in the production path. High number of solvent types contributes to high cradle-to-gate impacts 	√	√
26	Solvent mass intensity ¹	SMI	<ul style="list-style-type: none"> All solvents are taken into account except water which can be considered as a neutral solvent. For this reason, it is considered separately. Variable is calculated as total mass of solvents per mass of product of interest. This value is allocated among co-products along the process chain 		√
27	Process water mass intensity ¹	WMI	<ul style="list-style-type: none"> Total amount of water used in the production path per mass of product of interest. This variable takes into account water use in any form along the path either used as reactant, solvent, or make up water used in the steam system The separate variable contributes to a better explication of water use related metrics 		√
28	Reactant type ¹	Reacts	<ul style="list-style-type: none"> Number of the types of chemicals used as reactants except water and air (oxygen) in the production path. High number of reactant types contributes to to potentially high life cycle impacts from their production processes. 	√	√

ID	Variable label (unit)	Abbreviation	Description	Level of information detail	
				Reduced	Detail
29	% of processes of the path which uses air (oxygen) and water as reactants ¹	WAreacts	<ul style="list-style-type: none"> It is calculated as the ratio of number of unit processes which use air and water as reactants to the total number of unit processes comprising the synthesis path High percentage declares paths with low needs in other polluting chemicals. It is used to enhance the prediction of the water use related impact category (water depletion impact category) 	√	√
30	% of processes of the path which uses water as solvents ¹	WSolv	<ul style="list-style-type: none"> It is calculated as the ratio of number of unit processes which use air and water as reactants to the total number of unit processes comprising the synthesis path High percentage declares paths with low needs in other polluting solvents. It is used to enhance the prediction of the water use related impact category (water depletion category) 	√	√

Πίνακας II 2 Λίστα προϊόντων και ιδιοτήτων τους

ID	Products	Price (euro)	Unit	Thermal Content	Unit	Notes	Source
1. Fuels							
1	Synthesis gas	0.150	m ³	5.20	MJ/Nm ³	market for synthetic gas (GLO)/ Density 1.15kg/m ³	Ecoinvent V3.01, (Ecoinvent Centre, 2015)
5	Ethanol	0.324	kg	26.95	MJ/kg	ethanol production from grass, RoW	Ecoinvent V3.01
2	Biogas	0.109	m ³			market for biogas (GLO)/ Density 1.122kg/m ³	Ecoinvent V3.01
4	Biodiesel	0.817	kg				Ecoinvent V3.01
2. Chemicals							
6	Methanol	0.216	kg	20.09	MJ/kg	methanol from biomass, market for methanol, from biomass (GLO)	Ecoinvent V3.01
7	Ethylene	0.753	kg	47.20	MJ/kg	ethylene production, average, RER	Ecoinvent V3.01
8	Propylene	0.753	kg	45.80	MJ/kg	propylene production, average, RER	Ecoinvent V3.01
9	Ammonia	0.155	kg			market for ammonia, liquid, RER	Ecoinvent V3.01
10	Propylene glycol	0.741	kg		MJ/kg		Brew Report (Patel et al., 2006)
12	Propylene oxide	1.090	kg	33.04	MJ/kg		Brew Report (Patel et al., 2006)
11	Acetone	0.580	kg	29.59	MJ/kg	market for acetone, liquid	Ecoinvent V3.01
22	Iso-butanol	0.546	kg	32.96	MJ/kg		Brew Report (Patel et al., 2006)
13	N-butanol	0.546	kg	33.08	MJ/kg		Brew Report (Patel et al., 2006)
3	Glycerol	0.792	kg				Ecoinvent V3.01
18	Cellulose Pulp	1.162	kg				(NNFCC, 2011)
20	Lignin	0.327	kg			Current market price £250 - £2,000 per tonne depending on form	(NNFCC, 2011)
19	Xylose	0.112	kg			Based on an average world sugar price of £109/ tonne in 2007, this suggests that hemicelluloses would be worth around £86 / tonne in 2007.	(NNFCC, 2009)

ID	Products	Price (euro)	Unit	Thermal Content	Unit	Notes	Source
17	Itaconic Acid	1.848	kg			2\$/kg	(Mitsuyasu et al., 2009)
14	Xylitol	0.150	kg			Based on an average world sugar price of £109/ tonne in 2007, this suggests that hemicelluloses would be worth around £86 / tonne in 2007.	(NNFCC, 2009)
15	Phenol-formaldehyde resins	0.917	kg			Phenolformaldehyde resins sell at \$0.43-0.45 per pound.	(Zwart, 2006)
16	Polyurethane elastomers	1.281	kg			polyurethane, flexible foam	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)
21	Glucose	0.370	kg			GLU (400 USD per ton)	(Morales et al., 2015)
23	Sorbitol	0.609				650 USD per ton	E4tech, Sugar platform final report
24	Ethylene glycol	0.642	kg			market for ethylene glycol, GLO	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)
25	VCM	0.58359	kg			vinyl chloride production, RER	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)
26	PVC	1.2806				polyvinylchloride production, emulsion polymerisation, RER	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)
27	Dimethylether	0.587				dimethyl ether production, RE	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)
28	Diesel	0.39978				diesel production, low-sulfur, Europe without Switzerland	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)
29	Naphtha	0.265				market for naphtha, RER	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)
30	Isosorbide						
31	Glucaric acid						
32	Adipic acid	1.090					Brew Report (Patel et al., 2006)
33	Acetic Acid	0.338				market for acetic acid, without water, in 98% solution state, GLO	Ecoinvent 3, (Ecoinvent Centre, 2015)

Πίνακας II 3 Μοντέλα βιομάζας από τη βάση δεδομένων Ecoinvent

Biomass Name	Type	Process Model	Source
Wheat straw	Residues	Wheat straw organic, at farm/CH	Ecoinvent Database V2.2
Wood chips	Residues	Wood chips, mixed, from industry, u=40%, at plant/RER Wood chips, mixed, u=120%, at forest/RER S	Ecoinvent Database V2.2
Municipal solid waste	Residues	Biowaste, at collection point/CH	Ecoinvent Database V2.2
Rapeseed oil	Dedicated crops	Rape oil, at oil mill/RER	Ecoinvent Database V2.2
Waste cooking oil	Wastes	Modified version of vegetable oil, from waste cooking oil, at plant/CH ⁹	Ecoinvent Database V2.2

⁹ For the case of waste cooking oil, a modified version of the process “vegetable oil, from waste cooking oil, at plant/CH” from the Ecoinvent was created. This process includes the collection, transport and an internal pretreatment step for the removal of free fatty acids of waste

Πίνακας II 4 Τιμές AKZ ανά τύπο βιομάζας

Biomass Source Name	IPCC 2007	CED						ReCiPe Midpoint (H)
	GWP 100a	Non renewable, fossil	Non-renewable, nuclear	Non-renewable, biomass	Renewable, biomass	Renewable, wind, solar, geother	Renewable, water	Water depletion
	kg CO ₂ -eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	m ³
Wheat straw organic, at farm/CH	0.055	0.399	0.036	6.095E-07	17.086	0.000	0.007	6.952E-05
Wood chips, mixed, from industry, u=40%, at plant/RER (d=188.6kg/m ³ dried matter)	0.016	0.213	0.104	4.640E-07	20.088	0.002	0.012	1.422E-04
Wood chips, mixed, u=120%, at forest/RER S (d=188.6kg/m ³ dried matter)	0.0265	0.423						1.717E-04
Biowaste, at collection point/CH	0.013	0.195	0.006	3.141E-07	0.000	0.000	0.001	2.475E-05
Rape oil, at oil mill/RER	2.725	19.340	2.742	1.250E-03	53.278	0.030	0.482	1.153E-02
Modified version of vegetable oil, from waste cooking oil, at plant/CH	0.033	0.495	0.064	1.223E-06	0.002	0.000	0.027	1.554E-04

Waste treatment models

The majority of the unit processes, described in Section 2, have been designed without including waste treatment facilities in their flowsheets. In order to succeed a more realistic representation for each process and to assess the impacts of the waste streams generated, waste treatment models were used as additional components to the calculation procedure. The selection of the appropriate model each time is based on rules based on the composition of each waste stream (Πίνακας II.5).

cooking oil before entering the transesterification units. This internal pretreatment step has been eliminated either to avoid double counting in the case of the alkali catalyzed processes, or due to the fact that it is not needed in acid catalyzed conditions.

Models for Waste treatment processes are found in

- The Ecoinvent Database
- Models for WWTP and Incineration Unit were developed in ETH – Institute for Chemical and Bioengineering, Swiss Federal Institute of Technology – Safety and Environmental Technology Group, based on previous LCA studies (Kohler et al., 2007; Seyler et al., 2005).

Πίνακας II 5 Μοντέλα τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων

Waste Stream Description	Model Selected	Data Sources
Liquid Process Stream (>99% water) (negligible~0 organics, up to 1% inorganics)	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH U or WWTP model	Ecoinvent Database V2.2
Liquid Process Stream (>50% water) with existence of organics and inorganics	WWTP model	(Kohler et al., 2007)
Steam Condensate	Recycled in the Steam Cycle of the Process, or it is directed To a surface Water body directly (assuming an acceptable ΔT according to the relevant Environmental Directives)	
Boiler Blown down	(if co-exists with a Liquid Process Streams is assumed to be treated together going to WWTP or to Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH	
Liquid (<50% water) Process Stream	Incineration model	(Seyler et al., 2005)
Hazardous waste	Disposal, hazardous waste, 25% water, to hazardous waste incineration	Ecoinvent Database V2.2
Sludge	Disposal, municipal solid waste, 22.9% water, to municipal incineration/CH	Ecoinvent Database V2.2

LCIA values of upstream processes (energy utilities, chemical auxiliaries and other raw materials)

Models for utilities (e.g. energy, water) and chemical auxiliaries and raw materials which are used as input streams in unit processes. LCIA values are included.

Πίνακας II 6 Μοντέλα αναφερόμενα σε πρώτες ύλες και βοηθητικές παροχές που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες

Resource	Type	Process Model	Data Source
Water	Auxiliaries	Water, deionised, at plant/CH	Ecoinvent Database V2.2
Wash water	Auxiliaries	Tap Water, at user	Ecoinvent Database V2.2
Natural gas/Fuel Gas	Energy utilities	Natural gas, at consumer/RNA	Ecoinvent Database V2.2
Hydrochloric acid (HCL)	Auxiliaries	Hydrochloric acid, 30% in H ₂ O, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Hydrogen	Auxiliaries	Hydrogen, liquid, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2

Heat	Energy utilities	Heat, natural gas, at industrial furnace >100kW/RER	Ecoinvent Database V2.2
Sodium hydroxide NaOH/Caustic	Auxiliaries	Sodium hydroxide, 50% in H ₂ O, production mix, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Sulfuric acid (H₂SO₄ 96%)	Auxiliaries	Sulphuric acid, liquid, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Calcium oxide (CaO)	Auxiliaries	Quicklime, milled, packed, at plant/CH	Ecoinvent Database V2.2
AntiFoaming	Auxiliaries	Chemicals organic, at plant/GLO	Ecoinvent Database V2.2
Flocculant	Auxiliaries	Chemicals organic, at plant/GLO	Ecoinvent Database V2.2
Precipitant	Auxiliaries	Chemicals inorganic, at plant/GLO	Ecoinvent Database V2.2
Electricity	Energy utilities	Electricity, medium voltage, production RER, at grid/RER	Ecoinvent Database V2.2
Steam	Energy utilities	Steam, for chemical processes, at plant/RER S plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Enzymes	Auxiliaries	Chemicals organic, at plant/GLO	Ecoinvent Database V2.2
Monopotassium phosphate	Auxiliaries	Monoammonium phosphate, as P ₂ O ₅ , at regional storehouse/RER (assumption due to lack of the specific process in the available databases)	Ecoinvent Database V2.2
Formaldehyde	Auxiliaries	Formaldehyde, production mix, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Phenol	Auxiliaries	Phenol, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Methanol	Auxiliaries	Methanol, at plant/GLO	Ecoinvent Database V2.2
Castor oil	Auxiliaries	Polyols, at plant/RER (assumption due to lack of the specific process in the available databases)	Ecoinvent Database V2.2
Methylene diphenyl diisocyanate:	Auxiliaries	Methylene diphenyl diisocyanate, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Ammonia	Auxiliaries	Ammonia, liquid, at regional storehouse/CH	Ecoinvent Database V2.2
Nitrogen	Auxiliaries	Nitrogen, via cryogenic air separation, production mix, at plant, gaseous EU-27	ELCD (EPLCA-European reference Life-Cycle Database, 2015)
Phosphoric acid	Auxiliaries	Phosphoric acid, industrial grade, 85% in H ₂ O, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Glycerine	Auxiliaries	Glycerine, from epichlorohydrin, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2

Hexane	Auxiliaries	Hexane, at plant/RER	Ecoinvent Database V2.2
Acetic acid	Auxiliaries	Acetic acid, 98% in H2O, at plant/RER S	Ecoinvent Database V2.2
Formic acid	Auxiliaries	Formic acid, at plant/RER S	Ecoinvent Database V2.2

Πίνακας II 7 Τιμές AKZ για πρώτες ύλες και βοηθητικές παροχές

Resource	IPCC 2007	CED						ReCiPe Midpoint (H)
	GWP 100a	Non renewable, fossil	Non-renewable, nuclear	Non-renewable, biomass	Renewable, biomass	Renewable, wind, solar, geothermal	Renewable, water	Water depletion
	kg CO2 eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	MJ-eq	m ³
Water, deionised, at plant/CH	0.001	0.010	0.008	6.852E-09	0.001	0.000	0.001	0.001
Tap water, at user/RER	0.000	0.004	0.002	2.285E-09	0.000	0.000	0.000	0.001
Natural gas, at consumer/RNA	0.050	4.027	0.016	1.415E-06	0.001	0.000	0.001	0.000
Hydrochloric acid, 30% in H2O, at plant/RER	0.852	11.199	5.290	8.700E-06	0.269	0.098	0.660	0.012
Hydrogen, liquid, at plant/RER	1.662	67.937	1.771	4.268E-07	0.141	0.007	0.099	0.002
Heat, natural gas, at industrial furnace >100kW/RER	0.258	4.483	0.027	3.663E-06	0.001	0.001	0.008	0.000
Sodium hydroxide, 50% in H2O, production mix, at plant/RER	1.096	13.263	8.096	8.275E-06	0.335	0.151	0.959	0.014
Sulphuric acid, liquid, at plant/RER	0.124	1.717	0.303	4.869E-06	0.040	0.005	0.055	0.050
Quicklime, milled, packed, at plant/CH	0.985	5.102	0.516	4.600E-05	0.251	0.002	0.332	0.001
Chemicals organic, at plant/GLO	1.894	60.343	3.683	1.101E-05	0.178	0.037	0.368	0.008
Chemicals inorganic, at plant/GLO	1.858	20.937	5.048	1.394E-03	0.290	0.093	0.666	0.046
Electricity, medium voltage, production RER, at grid/RER	0.502	6.164	3.923	2.446E-06	0.250	0.074	0.588	0.004
Steam, for chemical processes, at plant/RER	0.234	3.918	0.034	3.642E-06	0.002	0.001	0.008	0.001
Monoammonium phosphate, as P2O5, at regional storehouse/RER	1.603	19.483	3.221	1.787E-02	0.397	0.057	0.499	0.138
Formaldehyde, production mix, at plant/RER	1.106	43.666	1.529	2.121E-05	0.099	0.028	0.267	0.004
Phenol, at plant/RER	3.863	108.576	8.054	1.390E-05	0.448	0.100	0.817	0.037
Methanol, at plant/GLO	0.744	36.888	0.519	1.629E-05	0.021	0.010	0.114	0.002
Polyols, at plant/RER	3.676	78.215	10.619	9.222E-07	3.712	0.002	0.576	0.056
Methylene diphenyl diisocyanate, at plant/RER	4.026	80.605	9.198	2.035E-07	0.283	0.000	0.517	0.085
Ammonia, liquid, at regional storehouse/CH	2.096	40.701	0.971	4.303E-05	0.083	0.018	0.180	0.004
Nitrogen, via cryogenic air separation, production mix, at plant, gaseous EU-27	0.088	0.912	0.750	0.000E+00	0.000	0.037	0.092	0.000
Phosphoric acid, industrial grade, 85% in H2O, at plant/RER	1.417	16.920	3.059	2.745E-02	0.475	0.052	0.507	0.127

Glycerine, from epichlorohydrin, at plant/RER	4.922	79.778	18.688	6.645E-05	1.025	0.317	2.580	0.257
Hexane, at plant/RER	0.899	59.638	1.290	7.013E-05	0.092	0.021	0.224	0.006
Acetic acid, 98% in H2O, at plant/RER S	1.545	46.283	5.926	3.583E-05	0.269	0.109	0.764	8.846E-03
Formic acid, at plant/RER S	2.481	57.230	6.390	5.162E-05	0.275	0.107	0.971	1.114E-02

Πίνακας II 8 Συστήματα μελέτης

ID	Products				Feedstock		Production paths
	Name	ID	Type	Unit	Name	Unit	
1	Syngas	1.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Direct gasification of biomass (1) --> Syngas (1.1), Electricity (E.1.1)
	Electricity	E.1.1	DP	kWh			
2	Syngas	1.2	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
3	Biogas	2.1	MP	kg	MSW	kg	MSW --> Production of biogas by anaerobic digestion of MSW (3)-->Biogas (2.1)
4	Syngas	1.3	MP	kg	MSW	kg	MSW --> Production of biogas by anaerobic digestion of MSW (3)-->Biogas (2.1) Biogas (2.1) --> Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming (4)-->Syngas (1.3), Electricity (E.1.3)
	Electricity	E.1.3	DP	kWh			
5	Biodiesel	4.1	MP	kg	Plant oil	kg	Plant oil --> Production of biodiesel and glycerol from plant oil (6) --> Biodiesel (4.1), Glycerol (3.1)
	Glycerol	3.1	DP	kg			
6	Biodiesel	4.2	MP	kg	Plant oil	kg	Plant oil --> Production of biodiesel and glycerol from plant oil (6) -->Biodiesel (4.2), Glycerol (3.1) Glycerol (3.1) --> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.2)
	Biogas	2.2	DP	kg			
7	Biodiesel	4.3	MP	kg	Plant oil	kg	Plant oil --> Production of biodiesel and glycerol from plant oil (6) --> Biodiesel (4.3), Glycerol (3.1) Glycerol (3.1) --> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) -->Biogas (2.2) Biogas (2.2) --> Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming (4) --> Syngas (1.4), Electricity (E.1.4)
	Syngas	1.4	DP	kg			
	Electricity	E.1.4	DP	kWh			
8	Biodiesel	4.4	MP	kg	Plant oil	kg	Plant oil --> Production of biodiesel and glycerol from plant oil (6) --> Biodiesel (4.4), Glycerol (3.1) Glycerol (3.1) --> Production of propylene glycol from glycerol (14) --> Propylene glycol (10.1)
	Propylene glycol	10.1	DP	kg			
9	Biodiesel	4.5	MP	kg	Virgin vegetable oil	kg	Virgin vegetable oil --> Biodiesel from virgin vegetable oil - Alkali-catalyzed process (18) --> Biodiesel (4.5), Glycerol (3.2)
	Glycerol	3.2	DP	kg			
10	Biodiesel	4.6	MP	kg	Virgin vegetable oil	kg	Virgin vegetable oil --> Biodiesel from virgin vegetable oil - Alkali-catalyzed process (18) --> Biodiesel (4.6), Glycerol (3.2) Glycerol (3.2)--> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.3)
	Biogas	2.3	DP	kg			
11	Biodiesel	4.7	MP	kg	Virgin vegetable oil	kg	Virgin vegetable oil --> Biodiesel from virgin vegetable oil - Alkali-catalyzed process (18) --> Biodiesel (4.7), Glycerol (3.2) Glycerol (3.2)--> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.3) Biogas (2.3)--> Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming (4) --> Syngas(1.5), Electricity (E.1.5)
	Syngas	1.5	DP	kg			
	Electricity	E.1.5	DP	kWh			
12	Biodiesel	4.8	MP	kg	Virgin vegetable oil	kg	Virgin vegetable oil --> Biodiesel from virgin vegetable oil - Alkali-catalyzed process (18) --> Biodiesel (4.8), Glycerol (3.2) Glycerol (3.2)--> Production of propylene glycol from glycerol (14) --> Propylene glycol (10.2)
	Propylene glycol	10.2	DP	kg			
13	Biodiesel	4.9	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil -->Biodiesel from waste oil with pretreatment - Alkali-catalyzed process (19) --> Biodiesel (4.9) Glycerol (3.3)
	Glycerol	3.3	DP	kg			
14	Biodiesel	4.10	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil -->Biodiesel from waste oil with pretreatment - Alkali-catalyzed process (19) --> Biodiesel (4.10) Glycerol (3.3) Glycerol (3.3) --> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.4)
	Biogas	2.4	DP	kg			
15	Biodiesel	4.11	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil -->Biodiesel from waste oil with pretreatment - Alkali-catalyzed process (19) --> Biodiesel (4.11) Glycerol (3.3) Glycerol (3.3)--> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.3) Biogas (2.3) --> Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming (4) --> Syngas (1.6), Electricity (E.1.6)
	Syngas	1.6	DP	kg			
	Electricity	E.1.6	DP	kWh			
16	Biodiesel	4.12	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil -->Biodiesel from waste oil with pretreatment - Alkali-catalyzed process (19) --> Biodiesel (4.12) Glycerol (3.3) Glycerol (3.3) --> Production of propylene glycol from glycerol (14) --> Propylene glycol (10.3)
	Propylene Glycol	10.3	DP	kg			
17	Biodiesel	4.13	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Biodiesel from waste oil - Acid-catalyzed process (20) --> Biodiesel (4.13), Glycerol (3.4)
	Glycerol	3.4	DP	kg			
18	Biodiesel	4.14	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Biodiesel from waste oil - Acid-catalyzed process (20) --> Biodiesel (4.14), Glycerol (3.4) Glycerol (3.4) --> Production of Biogas by Anaerobic Digestion of Glycerol (5) --> Biogas (2.5)
	Biogas	2.5	DP	kg			

ID	Products				Feedstock		Production paths
	Name	ID	Type	Unit	Name	Unit	
19	Biodiesel	4.15	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Biodiesel from waste oil - Acid-catalyzed process (20) --> Biodiesel (4.15), Glycerol (3.4)
	Syngas	1.7	DP	kg			Glycerol (3.4)--> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.5)
	Electricity	E.1.7	DP	kWh			Biogas (2.5) --> Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming (4) --> Syngas (1.7), Electricity (E.1.7)
20	Biodiesel	4.16	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Biodiesel from waste oil - Acid-catalyzed process (20) --> Biodiesel (4.16), Glycerol (3.4)
	Propylene glycol	10.4	DP	kg			Glycerol (3.4) --> Production of propylene glycol from glycerol (14) --> Propylene glycol (10.4)
21	Biodiesel	4.17	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Acid catalyzed production from waste oils with hexane extraction (21) --> Biodiesel (4.17), Glycerol (3.5)
	Glycerol	3.5	DP	kg			
22	Biodiesel	4.18	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Acid catalyzed production from waste oils with hexane extraction (21) --> Biodiesel (4.18), Glycerol (3.5)
	Biogas	2.6	DP	kg			Glycerol (3.5) --> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.6)
23	Biodiesel	4.19	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Acid catalyzed production from waste oils with hexane extraction (21) --> Biodiesel (4.19), Glycerol (3.5)
	Syngas	1.8	DP	kg			Glycerol (3.5) --> Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol (5) --> Biogas (2.6)
	Electricity	E.1.8	DP	kWh			Biogas (2.6) --> Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming (4) --> Syngas (1.8), Electricity (E.1.8)
24	Biodiesel	4.20	MP	kg	Cooking oil	kg	Cooking oil --Acid catalyzed production from waste oils with hexane extraction (21) --> Biodiesel (4.20), Glycerol (3.5)
	Propylene glycol	10.5	DP	kg			Glycerol (3.5) --> Production of propylene glycol from glycerol (14) --> Propylene glycol (10.5)
25	Ethanol	5.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Direct gasification of biomass (1) --> Syngas (1.1), Electricity (E.1.1)
	Electricity	E.5.1	DP	kWh			Syngas (1.1) --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.1), Electricity (E.5.1)
	Electricity	E.1.1	DP	kWh			
26	Ethanol	5.2	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.5.2	DP	kWh			Syngas (1.2)--> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.2)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
27	Ethylene	7.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Direct gasification of biomass (1) --> Syngas (1.1), Electricity (E.1.1)
	Electricity	E.1.1	DP	kWh			Syngas --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.1), Electricity (E.5.1)
	Electricity	E.5.1	DP	kWh			Ethanol (5.1) --> Production of ethylene by dehydration of ethanol (9) -->Ethylene (7.1)
28	Ethylene	7.2	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.2), Electricity (E.5.2)
	Electricity	E.5.2	DP	kWh			Ethanol (5.2) --> Production of ethylene by dehydration of ethanol (9) -->Ethylene (7.2)
29	Ethanol	5.3	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.5.3	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Mixed alcohols synthesis (8) --> Ethanol (5.3), Electricity (E.5.3)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
30	Methanol	6.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
31	Ammonia	9.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Syngas (1.2)--> Production of ammonia from biomass gasification (12) --> Ammonia (9.1)
32	Ethylene	7.3	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Propylene	8.1	DP	kg			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Electricity	E.7.3	DP	kWh			
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Methanol(6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.3), Electricity (E.7.3)
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
33	Ethylene	7.4	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Acetone	11.2	DP	kg			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Electricity	E.11.2	DP	kWh			
	Electricity	E.7.3	DP	kWh			Methanol(6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.4), Electricity (E.7.3)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Propylene (8.1) --> Production of acetone from propylene (15) --> Acetone (11.2), Electricity (E.11.2)
34	Ethylene	7.5	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips -->Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Propylene oxide	12.2	DP	kg			

ID	Products				Feedstock		Production paths
	Name	ID	Type	Unit	Name	Unit	
	Electricity	E.12.2	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Electricity	E.7.3	DP	kWh			Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.5), Electricity (E.7.3)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Propylene (8.1) --> Production of propylene oxide from propylene (13) --> Propylene oxide (12.2), Electricity (E.12.2)
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
35	Ethylene	7.6	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Propylene glycol	10.7	DP	kg			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Electricity	E.12.2	DP	kWh			Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.6), Electricity (E.7.3)
	Electricity	E.7.3	DP	kWh			Propylene (8.1) --> Production of propylene oxide from propylene (13) --> Propylene oxide (12.1), Electricity (E.12.1)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Propylene oxide (12.1) --> Production of propylene glycol from propylene oxide (17) --> Propylene glycol (10.7)
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
36	Ethylene	7.7	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	N-Butanol	13.2	DP	kg			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Iso-butanol	22.2	DP	kg			Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.7), Electricity (E.7.3)
	Electricity	E.13.2	DP	kWh			Propylene (8.1) --> Production of N-Butanol from propylene (16) --> N-Butanol (13.2), Iso-Butanol (14.1), Electricity (E.13.2)
	Electricity	E.7.3	DP	kWh			
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
37	Propylene	8.2	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Ethylene	7.8	DP	kg			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Electricity	E.7.8	DP	kWh			Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.2), Ethylene (7.8), Electricity (E.7.8)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
38	Acetone	11.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.11.1	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Ethylene	7.8	DP	kWh			Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.2), Ethylene (7.8), Electricity (E.7.8)
	Electricity	E.7.8	DP	kWh			Propylene (8.2) --> Production of acetone from propylene (15) --> Acetone (11.1), Electricity (E.11.1)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
39	Propylene Oxide	12.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.12.1	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Ethylene	7.8	DP	kg			Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.2), Ethylene (7.8), Electricity (E.7.8)
	Electricity	E.7.8	DP	kWh			Propylene (8.2) --> Production of propylene oxide from propylene (13) --> Propylene oxide (12.1), Electricity (E.12.1)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
40	Propylene glycol	10.6	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.12.1	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Ethylene	7.8	DP	kg			Methanol(6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.8), Electricity (E.7.8)
	Electricity	E.7.8	DP	kWh			Propylene (8.2) --> Production of propylene oxide from propylene (13) --> Propylene oxide (12.1), Electricity (E.12.1)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Propylene oxide (12.1) --> Production of propylene glycol from propylene oxide (17) --> Propylene glycol (10.6)
	Electricity	E.6.1	DP	kWh			
41	N-Butanol	13.1	MP	kg	Wood chips	m ³	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Iso-butanol	22.1	DP	kg			Syngas (1.2) --> Production of methanol from synthesis gas (10) --> Methanol (6.1), Electricity (E.6.1)
	Electricity	E.13.1	DP	kWh			Methanol (6.1) --> Methanol to olefins (11) --> Propylene (8.1), Ethylene (7.8), Electricity (E.7.8)
	Ethylene	7.8	DP	kg			Propylene (8.2) --> Production of N-Butanol from propylene (16) --> N-Butanol (13.1), Iso-Butanol (14.1), Electricity (E.13.1)
	Electricity	E.7.8	DP	kWh			
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			

ID	Products				Feedstock		Production paths
	Name	ID	Type	Unit	Name	Unit	
42	Cellulose pulp	18.1	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.1), Xylose (19.1), Lignin (20.1)
	Xylose	19.1	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
43	Cellulose pulp	18.2	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.2), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Xylose (19.1) --> Biological production of xylitol (22) --> Xylitol (14.1)
	Xylitol	14.1	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
44	Cellulose pulp	18.3	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.3), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Xylose (19.1)--> Catalytic production of xylitol (23) --> Xylitol (14.2)
	Xylitol	14.2	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
45	Glucose	21.1	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) → Cellulose pulp (18.1), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.1)--> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) → Glucose (21.1)
	Xylose	19.1	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
46	Glucose	21.2	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.2), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.2)--> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) □ Glucose (21.2) Xylose (19.1) → Biological production of xylitol (22) → Xylitol (14.1)
	Xylitol	14.1	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
47	Glucose	21.3	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.3), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.3) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) □ Glucose (21.3) Xylose (19.1) □ Catalytic production of xylitol (23) --> Xylitol (14.2)
	Xylitol	14.2	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
48	Itaconic acid	17.1	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.2), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.2)--> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) □ Glucose (21.2) Xylose (19.1)--> Biological production of xylitol (22)--> Xylitol(14.1) Glucose (21.2) → Itaconic acid from glucose (27)--> Itaconic acid (17.1)
	Xylitol	14.1	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
49	Itaconic acid	17.2	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.3), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.3) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) □ Glucose (21.3) Xylose (19.1) □ Catalytic production of xylitol (23) --> Xylitol (14.2) Glucose (21.3) --> Itaconic acid from glucose (27)--> Itaconic acid (17.2)
	Xylitol	14.2	DP	kg			
	Lignin	20.1	DP	kg			
50	Itaconic acid	17.3	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.4), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.4) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) --> Glucose (21.4) Xylose (19.1) --> Biological production of xylitol (22)--> Xylitol (14.1) Lignin (20.1) --> Phenol-formaldehyde resins, formed by a step-growth polymerization reaction (24) --> Phenol formaldehyde resins (15.1) Glucose (21.4) --> Itaconic acid from glucose (27) --> Itaconic acid (17.3)
	Xylitol	14.1	DP	kg			
	Phenol formaldehyde resins	15.1	DP	kg			
51	Itaconic acid	17.4	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.5), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.5) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) --> Glucose (21.5) Xylose (19.1) --> Catalytic production of xylitol (23)--> Xylitol (14.2) Glucose (21.5) → Itaconic acid from glucose (27)--> Itaconic acid (17.4) Lignin (20.1) --> Phenol-formaldehyde resins, formed by a step-growth polymerization reaction (24) --> Phenol formaldehyde resins (15.1)
	Xylitol	14.2	DP	kg			
	Phenol formaldehyde resins	15.1	DP	kg			
52	Itaconic acid	17.5	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.6), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.6) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) --> Glucose (21.6) Xylose (19.1) --> Biological production of xylitol (22)--> Xylitol (14.1) Glucose (21.6) --> Itaconic acid from glucose (27)--> Itaconic acid (17.5) Lignin (20.1) --> Synthesis of PU elastomers using lignin-based polyols (25) --> PU elastomers (16.1)
	Xylitol	14.1	DP	kg			
	PU elastomers	16.1	DP	kg			
53	Itaconic acid	17.6	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.7), Xylose (19.1), Lignin (20.1) Cellulose pulp (18.7) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) --> Glucose (21.7) Xylose (19.1) --> Catalytic production of xylitol (23)--> Xylitol (14.2) Glucose (21.7) --> Itaconic acid from glucose (27)--> Itaconic acid (17.6)
	Xylitol	14.2	DP	kg			
	PU elastomers	16.1	DP	kg			

ID	Products				Feedstock		Production paths
	Name	ID	Type	Unit	Name	Unit	
54	Ethanol	5.4	MP	kg	Wheat straw	kg	Lignin (20.1) --> Synthesis of PU elastomers using lignin-based polyols (25) --> PU (16.1)
	Xylitol	14.1	DP	kg			Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.2), Xylose (19.1), Lignin (20.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Cellulose pulp (18.2) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) --> Glucose (21.2)
							Xylose (19.1) --> Biological production of xylitol (22)--> Xylitol (14.1)
							Glucose (21.2) --> Ethanol from fermentation of glucose (Cellulose based) (26) --> Ethanol (5.4)
55	Ethanol	5.5	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.3), Xylose (19.1), Lignin (20.1)
	Xylitol	14.2	DP	kg			Cellulose pulp (18.3) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) --> Glucose (21.3)
	Lignin	20.1	DP	kg			Xylose (19.1) --> Catalytic production of xylitol (23)--> Xylitol (14.2)
							Glucose (21.3) --> Ethanol from fermentation of glucose (Cellulose based) (26) □ Ethanol (5.5)
56	Ethanol	5.6	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.1), Xylose (19.1), Lignin (20.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Cellulose pulp (18.1) --> Glucose production from cellulose hydrolysis (32) --> Glucose (21.1)
							Xylose (19.1), Glucose (21.1) --> Ethanol from SHF (Separate Hydrolysis and Fermentation) (28)--> Ethanol (5.6)
57	Ethanol	5.7	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.1), Xylose (19.1), Lignin (20.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Cellulose pulp (18.1), Xylose (19.1) --> SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation) (29) --> Ethanol (5.7)
58	Cellulose pulp	18.8	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat straw --> Organosolv biomass fractionation (31) --> Cellulose pulp (18.8), Xylose (19.1), Lignin (20.1)
	Ethanol	5.8	DP	kg			Xylose (19.1) --> Ethanol from fermentation of xylose (Hemicellulose based) (30) → Ethanol (5.8)
	Lignin	20.1	DP	kg			
59	Sorbitol	23.1	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1)--> Glucose production from Cellulose Hydrolysis → Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose (21.1) → Sorbitol (23.1)
60	Ethylene glycol	24.1	MP	kg	Wheat Straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1)--> Glucose production from Cellulose Hydrolysis → Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose → Ethylene glycol
61	Ethylene glycol	24.2	MP	kg	Wheat Straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1)--> Glucose production from Cellulose Hydrolysis → Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose → Ethylene glycol
62	Ethylene	7.9	MP	kg	Wheat Straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1)--> Glucose production from Cellulose Hydrolysis à Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose (21.1) --> Glucose C6 Ethanol (UnP_27)--> Ethanol (5.4)
							Ethanol → Dehydration → Ethylene
63	VCM	25.1	MP	kg	Wheat Straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1)--> Glucose production from Cellulose Hydrolysis à Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose (21.1) --> Glucose C6 Ethanol (UnP_27)--> Ethanol (5.4)
							Ethanol → Dehydration → Ethylene
							Ethylene → Dehydration → VCM
64	VCM	25.2	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Direct gasification of biomass (1) --> Syngas (1.1), Electricity (E.1.1)
	Electricity	E.1.1	DP	kg			Syngas --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.1), Electricity (E.5.1)
	Electricity	E.5.1	DP	kg			Ethanol (5.1) --> Production of ethylene by dehydration of ethanol (9) --> Ethylene (7.1)
							Ethylene → Dehydration → VCM

ID	Products				Feedstock		Production paths
	Name	ID	Type	Unit	Name	Unit	
65	VCM	25.3	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.1.2	DP	kg			Syngas (1.2) --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.2), Electricity (E.5.2)
	Electricity	E.5.2	DP	kg			Ethanol (5.2) --> Production of ethylene by dehydration of ethanol (9) --> Ethylene (7.2) Ethylene → Dehydration → VCM 25.3
66	PVC	26.1	MP	kg	Wheat Straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1) --> Glucose production from Cellulose Hydrolysis → Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose (21.1) --> Glucose C6 Ethanol (UnP_27) --> Ethanol (5.4)
							Ethanol → Dehydration → Ethylene Ethylene → Dehydration → VCM VCM → Polymerization → PVC
67	PVC	26.2	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Direct gasification of biomass (1) --> Syngas (1.1), Electricity (E.1.1)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Syngas --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.1), Electricity (E.5.1)
	Electricity	E.5.2	DP	kWh			Ethanol (5.1) --> Production of ethylene by dehydration of ethanol (9) --> Ethylene (7.1) Ethylene → Dehydration → VCM VCM → Polymerization → PVC
68	PVC	26.3	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect gasification of biomass (2) --> Syngas (1.2), Electricity (E.1.2)
	Electricity	E.1.2	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of ethanol by fermentation of synthesis gas (7) --> Ethanol (5.2), Electricity (E.5.2)
	Electricity	E.5.2	DP	kWh			Ethanol (5.2) --> Production of ethylene by dehydration of ethanol (9) --> Ethylene (7.2) Ethylene → Dehydration → VCM 25.3 VCM → Polymerization → PVC
69	Syngas	1.9	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Syngas (Indirect gasification)
70	Syngas	1.10	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> (Direct Gasification) → Syngas, Electricity
	Electricity	E.1.10	DP	kWh			
71	Methanol	6.2	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Syngas (Indirect gasification) Syngas (1.2) --> Production of Methanol from Synthesis Gas (UnP_10) --> Methanol (6.2)
72	Methanol	6.3	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Syngas (Indirect gasification)
	Electricity	E.6.3	DP	kWh			Syngas (1.2) --> Production of Methanol from Synthesis Gas (UnP_10) --> Methanol (6.2)
73	DME	27.1	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Syngas (Indirect gasification)
							Syngas (1.2) --> Production of Methanol from Synthesis Gas (UnP_10) --> Methanol (6.2)
							Methanol to DME
74	DME	27.2	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Syngas (Indirect gasification)
							Syngas (1.2) --> Production of Methanol from Synthesis Gas (UnP_10) --> Methanol (6.2)
							Methanol to DME
75	Diesel	28.1	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Syngas (Indirect gasification)
	Naphtha	29.1	DP	kg			Syngas to Diesel, Naphtha
	Electricity	E.28.1	DP	kWh			
76	Diesel	28.2	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Syngas (Direct Gasification)
	Naphtha	29.2	DP	kg			Syngas to Diesel, Naphtha
	Electricity	E.28.2	DP	kWh			
77	Isosorbide	30.1	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1) --> Glucose production from Cellulose Hydrolysis → Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose (21.1) → Sorbitol (23.1) Sorbitol (21.1) → Isosorbide
78	Glucaric acid	31.1	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1) --> Glucose production from Cellulose Hydrolysis → Glucose (21.1)
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose (21.1) → Glucaric acid
79	Adipic acid	32.1	MP	kg	Wheat straw	kg	Wheat Straw --> Organosolv Biomass Fractionation (UnP_31) --> Cellulose Pulp 18.1, Xylose 19.1, Lignin 20.1
	Xylose	19.1	DP	kg			Cellulose Pulp (P_18.1) --> Glucose production from Cellulose Hydrolysis → Glucose (21.1)

ID	Products				Feedstock		Production paths
	Name	ID	Type	Unit	Name	Unit	
	Lignin	20.1	DP	kg			Glucose (21.1) → Glucaric acid Glucaric acid (21.1) → Adipic acid
	Syngas	1.11	MP	Kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect Gasification --> Syngas
80	Electricity	E.1.1 1	DP	kWh			
82	Syngas	1.12	MP	Kg	Municipal solid wastes (MSW)	kg	MSW --> Indirect Gasification --> Syngas
	Electricity	E.1.1 2	DP	kWh			
83	Ethanol	5.9	MP	Kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect Gasification --> Syngas Syngas -- Mixed Ethanol synthesis --> Ethanol
	Electricity	E.1.1 1	DP	kWh			
84	Ethanol	5.10	MP	Kg	Municipal solid wastes (MSW)	kg	MSW --> Indirect Gasification --> Syngas Syngas -- Mixed Ethanol synthesis --> Ethanol
	Electricity	E.1.1 2	DP	kWh			
85	Syngas	1.13	MP	Kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect Gasification --> Syngas
86	Syngas	1.14	MP	Kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect Gasification --> Syngas
	Electricity	E.1.1 4	DP	kWh			
87	Methanol	6.4	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect Gasification --> Syngas (1.13) Syngas (1.13) --> Production of Methanol from Synthesis Gas(UnP_10) --> Methanol(6.4)
88	Methanol	6.5	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Direct Gasification --> Syngas (1.14) Syngas (1.14) --> Production of Methanol from Synthesis Gas(UnP_10) --> Methanol(6.5)
	Electricity	E.1.1 4	DP	kWh			
89	Acetic acid	33.1	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect Gasification --> Syngas (1.13)
							Syngas (1.13) --> Production of Methanol from Synthesis Gas(UnP_10) --> Methanol(6.4)
							Methanol --> Acetic acid synthesis --> Acetic Acid
90	Acetic acid	33.2	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Direct Gasification --> Syngas (1.14)
							Syngas (1.14) --> Production of Methanol from Synthesis Gas(UnP_10) --> Methanol(6.5)
							Methanol --> Acetic acid synthesis --> Acetic Acid
91	Ethanol	5.11	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Indirect Gasification --> Syngas (1.13)
							Syngas (1.13) --> Production of Methanol from Synthesis Gas(UnP_10) --> Methanol(6.4)
							Methanol --> Acetic acid synthesis --> Acetic Acid
							Acetic Acid --> Hydrogenation --> Ethanol
92	Ethanol	5.12	MP	kg	Wood chips	kg	Wood chips --> Direct Gasification --> Syngas (1.14)
							Syngas (1.14) --> Production of Methanol from Synthesis Gas(UnP_10) --> Methanol(6.5)
							Methanol --> Acetic acid synthesis --> Acetic Acid
							Acetic Acid --> Hydrogenation --> Ethanol

*MD: main product, DP: dependent product

Απογραφικοί πίνακες διεργασιών

“Unit processes” are responsible for the conversion of biomass feedstocks into value added products. In general, processes which are included in biorefinery systems can be divided in four main groups:

1. Thermochemical
2. Biochemical
3. Chemical
4. Mechanical/physical processes (Note: in this study physical/mechanical processes which are usually used for biomass pretreatment purposes are not described as individual unit processes in the following tables. Either they have already been taken into account as parts of the existing unit

processes (e.g purification of feedstock with filtering, milling etc.) or they are entirely excluded due to lack of detailed information).

Inventory tables have been conducted using flowsheet data which were preprocessed so as to be converted into the same format. Data included in the inventory tables have been collected from process flowsheets found in literature, simulation data or pilot plants designed for the purposes of research projects, (Kokossis et al., 2015; The BIOCORE project, 2007-2013; Benjelloun, 2014; Zhang et al., 2003). Flowsheet data were pre-processed before being imported in the inventory tables and then they are classified in 9 types of data categories (Unit process name, feedstock (type and quantity), product type and quantity, chemicals and auxiliaries used, emissions to air, water and soil, and waste streams).

Πίνακας II 9Απογραφικοί πίνακες για θερμοχημικές διεργασίες

ID	Name	Feedstock	Products	Input energy	Chemicals /Auxiliaries	Emissions to air	Emissions to soil	Emissions to water	Waste streams		
									Type	Composition %w/w	Waste treatment
1	Direct gasification	Forest wood: 0.836 kg	Syngas: 1 kg	0	Air: 0.906 kg	Nitrogen: 0.702 kg	Ash: 0.002 kg	Process condensate (water): 0.004 kg	Process condensate 0.211 kg	Organic 0, Inorganic 0.3, Water 99.7	WWTP
			Electricity: 0.014 kWh		Carbon dioxide: 0.022 kg						
					Sodium hydroxide: 0.002kg	Boiler blow down: 0.009 kg			Organic 0, Inorganic 0, Water 100	WWTP	
					Water: 0.168 kg						
		Cooling water: 28.235 kg									
2	Indirect gasification	Forest wood:1.071 kg	Syngas: 1 kg	0	Air: 2.586 kg	Flue gas (20.4 %CO ₂):2.767kg	Ash:0.003 kg	-	Process condensate: 0.253 kg	Organic 0, Inorganic 0.1, Water 99.9	WWTP
			Electricity: 0.222 kWh		Sodium hydroxide: 0.007 kg						
					Water: 0.396 kg	Boiler blow down: 0.026 kg			Organic 0, Inorganic 0, Water 100	WWTP	
					Cooling water: 53.905kg						
	Indirect gasification	Wood chips (50% wet): 0.006m ³ (d=239kg/m ³)	Syngas: 1 kg	0	Water: 1.11 kg	Oxygen: 0.06kg Nitrogen:2.08kg Hydrogen~0kg Carbon dioxide: 0.66kg Water: 1.2kg Nitric oxide:~0kg	Ash:0.003 kg Sulfur~0kg		Wastewater: 1.11 6 kg		WWTP
	Direct gasification	Wood chips (50% wet): 0.004m ³ (d=239kg/m ³)	Syngas: 1 kg	0	Water: 0.30kg	Oxygen: 0.05kg Nitrogen:0.61kg Hydrogen~0kg Carbon dioxide: 0.13kg Water: 0.7kg Nitric oxide:~0kg	Ash:0.006 kg Sulfur~0kg		Wastewater: 0.88 kg		WWTP
	Indirect gasification	MSW: 1.82kg	Syngas: 1 kg Electricity: 0.1kWh	0	Air: 4kg Water: 0.2 kg Carbon dioxide: 0.98kg	Oxygen: 0.05kg Nitrogen:1.4kg Hydrogen~0kg Carbon dioxide: 0.5kg Water: 0.01kg Nitric oxide:~0kg			Wastewater: 0.5 kg		Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH S

Πίνακας II 10 Απογραφικοί πίνακες για βιοχημικές διεργασίες

ID	Name	Feedstock	Products	Input energy	Chemicals /Auxiliaries	Emissions to air	Emissions to soil	Emissions to water	Waste streams					
									Type	Composition %w/w	Waste treatment			
3	Production of biogas by anaerobic digestion of MSW	Municipal solid waste (MSW): 6.845 kg	Biogas: 1 kg	Steam 0.958 kg	Water: 3.236 kg	Nitrogen: 0.342 kg	-	-	Sludge: 9.082 kg		Disposal, municipal solid waste, 22.9% water, to municipal incineration			
				Electricity 0.291 kWh	Nitrogen: 0.342 kg									
5	Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol	Glycerol: 1.502 kg	Biogas 1 kg	Electricity: 0,060 kWh	Water: 6.935 kg	-	-	-	Sludge 0.282 kg		Disposal, municipal solid waste, 22.9% water, to municipal incineration/CH U			
					Sodium hydroxide: 0.107 kg									
					Nutrients: 0.031kg				Waste water 7.292 kg	Organic 0.06, Inorganic 1.23, Water 98.71	WWTP			
7	Production of ethanol by fermentation of synthesis gas	Syngas: 3.453 kg	Ethanol: 1 kg	Electricity: 0.023kWh	Water: 0.140 kg	Column Vent (95.4% CO ₂ , rest ethanol and water): 0.014 kg	-	Steam condensate: 5.210kg						
			Electricity (produced from spent gas with 18.6 MW NCV): 3,771 kWh	LP Steam 5.210 kg	Cooling water: 368.708 kg									
22	Biological production of xylitol	Xylose: 6.116kg (19% pure feedstock)	Xylitol: 1kg	Heat: 15.666kWh	Hydrogen: 0.014kg	Used air: 0.752kg	-	-	Wastewater stream reaction section: 0.754kg	Organic 22.25, Inorganic 0.18, Water 77.56	WWTP			
					Air: 0.610kg							Condensate stream condensation section: 4.803kg	Organic 0, Inorganic 0.23, Water 99.77	WWTP
					Ammonia:0.029kg							Waste from crystallizer: 0.225kg	Organic 45.32, Inorganic 0.01, Water 54.67	WWTP
					Enzymes: 0.006kg							Wastewater from purification stage: 0.123kg	Organic 0, Inorganic 0.02, Water 99.98	WWTP
					Water: 0.881kg									
					Cooling water: 102.002kg									
26	Ethanol from fermentation of glucose (Cellulose based)	Glucose: 12.398kg (17% pure feedstock)	Ethanol: 1kg	Heat: 0.700kWh	Monopotassium phosphate: ~0 kg*	Air emission (70% CO ₂): 1.710kg	-	Purified water: 1.191kg (it can also be recycled)	Wastewater stream from purification section: 9.532kg	Organic 8.63, Inorganic 0.29, Water 91.07	WWTP			
					Enzymes: 0.011kg									
					Ammonia: 0.279kg									
					Ammonium sulphate: 0.003kg									
					Air: 0.739kg									
					Water: 0.006kg									
					Cooling water: 128.315kg									

27	Itaconic acid from fermentation of glucose	Glucose: 15.675kg (19% pure feedstock)	Itaconic acid: 1kg	Heat: 20.124kWh	Air: 43.756kg	Air emission (70% CO ₂): 44.253kg			Wastewater from the production stage: 0.998kg	Organic 21.75, Inorganic 0, Water 78.25	WWTP	
									Wastewater from the first purification section: 4.031kg	Organic 10.15, Inorganic 0, Water 89.85	WWTP	
									Wastewater from the first purification section: 14.461kg	Organic 0.50, Inorganic 0, Water 99.50	WWTP	
									Wastewater from the first purification section: 0.296kg	Organic 0.50, Inorganic 0, Water 99.50	WWTP	
									Wastewater from the refinement section: 0.789kg	Organic 7.84, Inorganic 0, Water 92.16	WWTP	
									Wastewater from the refinement section: 12.395kg	Organic 0.49, Inorganic 0, Water 99.51	WWTP	
									Wastewater from the refinement section: 2.798kg	Organic 3.45, Inorganic 0, Water 96.45	WWTP	
									Wastewater from the refinement section: 0.212kg	Organic 0.32, Inorganic 0, Water 99.68	WWTP	
t28	Production of ethanol with SHF (Separate Hydrolysis and Fermentation)	Glucose: 9.274kg (17% pure feedstock) Xylose: 2.019kg (19% pure feedstock)	Ethanol: 1kg	Heat: 0.504kWh	Monopotassium phosphate: 4.345E-04kg	Air emission (70% CO ₂): 1.452kg	-	Purified water: 1.001kg (it can also be recycled)	Wastewater stream from purification section: 8.876kg	Organic 8.89, Inorganic 0.61, Water 90.50	WWTP	
												Enzymes: 0.016kg
												Ammonia: 0.042kg
												Ammonium sulphate: 0.005kg
												Air: 0.592kg
												Water: 0.380kg
												Cooling water: 100.689kg
29	SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation)	Cellulose: 9.724kg (19% pure feedstock) Xylose: 2.121kg (19% pure feedstock)	Ethanol: 1kg	Heat: 0.529kWh	Monopotassium phosphate: ~0kg*	Air emission (70% CO ₂): 1.406kg	-	Purified water: 1.014kg**	Wastewater stream from purification section: 9.494kg	Organic 10.55, Inorganic 0.61, Water 88.84	WWTP	
												Enzymes: 0.005kg
												Ammonia: 0.045kg
												Ammonium sulphate: 0.005kg
												Air: 0.616kg
Water: 0.392kg												

					Cooling water: 119.496kg						
30	Ethanol from fermentation of xylose (Hemicellulose based)	Xylose: (19% pure feedstock)	Ethanol: 1kg	Heat: 1.337kWh	Monopotassium phosphate: ~0kg	Air emission (80% CO ₂): 1.053kg	-	Purified water: 1.210kg**	Wastewater stream from purification section: 10.628kg	Organic 10.43, Inorganic 1.18, Water 88.39	WWTP
					Enzymes: 0.005kg						
					Ammonia: 0.045kg						
					Ammonium sulphate: 0.005kg						
					Air: 0.616kg						
					Water: 0.392kg						
Cooling water: 119.496kg											

Notes: *Flows with very small values compared to the other flows of the Unit Process, **it can also be recycled but this option is not investigated in this study

Πίνακας II 11 Απογραφικοί πίνακες για χημικές διεργασίες

ID	Name	Feedstock	Products	Input energy	Chemicals /Auxiliaries	Emissions to air	Emissions to soil	Emissions to water	Waste streams		
									Type	Composition %w/w	Waste treatment
4	Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming	Biogas: 0.877 kg	Syngas 1kg	Fuel Gas: 0.199kg	Water 1.227kg	Flue gas (13.7 %CO ₂): 3.996kg	Sulfur: ~0 kg*		Boiler blow down: 0.011kg	Organic 0, Inorganic 0, Water 100	Treatment, sewage, unpolluted, to wastewater treatment, class 3
			Electricity: 0,226 kWh		Air: 3.798 kg	Oxidizer vent : 0.01 kg			Process condensate: 0.772kg		
					Water from deaerator: 0.019kg	Carbon dioxide and methane: 0.246kg			Raw gas compressor condensate: 0.029kg		
					Air from combustion: 0.001kg				Purge from Lo-Cat system: 3,786E-05 kg		
6	Production of biodiesel and glycerol from plant oil	Rapeseed oil: 0.996 kg	Biodiesel: 1 kg	Electricity: 0.012kWh	Methanol: 0.085 kg	-	-	Steam condensate: 0.560kg	Evaporator condensate: 0,001 kg	Organic 8.70, Inorganic 0, Water 91.93	WWTP
					Catalyst (as sodium methoxide) : 0.024kg						
					Water: 0.019 kg						

			Crude glycerol: 0.136 kg	LP Steam (5 bara): 0.327 kg	Hydrochloric acid: 0.013 kg				Free fatty acids: 0,001 kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration plant					
				LP Steam (2 bara): 0.233 kg	Sodium hydroxide: 0.001kg											
					Cooling water: 19.252kg											
8	Production of mixed alcohols from synthesis gas	Syngas: 3.491 kg	Ethanol: 1 kg	Fuel gas: 0.137 kg	Water: 2.587kg	Vent gases (water): 0.052kg	Sulfur: 0.001 kg	-	Process condensates: 2.842kg	Water 91.99, Other inorganics~0	WWTP					
												Used air: 0.013kg				
			Electricity: 0.138kWh	Air: 7.514kg	CO ₂ vent:1.026kg											
			Mixed alcohols: 0.178kg (directed to the Incineration unit)		Cooling water: 510.890 kg	Flue gas(21% CO ₂):8.762 kg			Boiler blown down: 2.589kg	Water 100	WWTP					
9	Production of ethylene by dehydration of ethanol	Ethanol: 1.811kg	Ethylene: 1 kg	Electricity: 0.398 kWh	Sodium hydroxide: 0.005kg	Flue gas (17% CO ₂): 1.046kg	-	Steam condensate: 1.253kg	Purge from quench column: 0.765 kg	Organic 1.39, Inorganic 0, Water 98.61	WWTP					
												LP Steam 1.639 kg	Air: 0.986kg	Purge from caustic wash column: 0.031kg	Organic 0.38, Inorganic 2.23, Water 97.39	WWTP
												Fuel gas: 0.022kg	Wash water: 0.024 kg			
10	Production of methanol from synthesis gas	Syngas: 1.691kg	Methanol: 1 kg	Fuel gas(Natural gas): 0.130kg	Air: 3.451kg	Vent deaerator (100% water): 0.018kg	Sulfur: 0.001kg	-	Process condensates: 0.178kg	Water 91.99, Other inorganics~0	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH					
												Chemicals ~0kg	CO ₂ vent (96.9% CO ₂): 0.721kg			
			Electricity: 0.013kWh	Water 0.526kg	Stack (16.4% CO ₂ , Air): 3.791kg					Boiler blowdown: 0.072kg to	Water 100	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH				
11	Methanol to olefins	Methanol: 6.340kg	Ethylene: 1kg	Electricity: 0.335kWh	Air: 0.901kg	Stack (28.6% CO ₂): 0.977kg	-	-	Scrubber bottoms waste water: 2.577kg	Organic 0.14, Inorganic 5.78, Water 94.09	WWTP					
												Propylene: 0.963kg	Caustic: 2.304kg	Process wastewater: 3.698kg	Organic 0.20, Inorganic 0, Water 99.80	WWTP
			Electricity (produced from spent gas 6.960 MW NCV): 1.238kWh									Wash water: 0.209kg	Compressor condensate: 0.016kg	Organic 0.27, Inorganic 0, Water 99.73	WWTP	
			Higher alcohols, NCV value 16.71 MW: 0.411kg (directed to									Water: 1.173kg	Dryer condensate: 0.020kg	Organic 36.13, Inorganic 0, Water 63.87	WWTP	
				Cooling water: 205 kg												

			Incineration unit)										
12	Production of ammonia from biomass gasification	Syngas: 2.167kg	Ammonia: 1kg	Fuel Gas: 0.001 kg	Air: 2.029kg	Stack (46.6%CO ₂): 6.536kg	Sulphur: 0.001kg	-	Process condensate: 1.374kg	Organic 0, Inorganic 0.14, Water 99.86	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH		
					Wash water: 0.001kg				Boiler blowdown			Water 100	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH
				Electricity: 0.072kWh	Chemicals: ~0kg*	Condensate from air separation compressor(water) : 0.003kgs	Raw gas compressor condensate	Organic 0, Inorganic 0.01, Water 99.9	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH				
					Water: 2.585kg					Waste O ₂ /N ₂ from air separation plant: 1.185kg	Purge from Lo-Cat system: ~0kg*	Water 100	Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH
					Cooling water: 26.859kg								
			Deaerator vent(water): 0.023kgs										
13	Production of propylene oxide from propylene	Propylene: 0.866kg	Propylene oxide 1kg	Electricity: 0.012kWh	Chlorine: 1.345kg	-	-	-	Crude dichloropropane:0.155 kg	Organic 88.03, Inorganic 0, Water 11.97	Incineration unit		
					Water: 30.941kg				Aqueous waste: 0.731kg			Organic 0.98, Inorganic 0, Water 99.02	WWTP
			Electricity (produced from fuel gas NCV 6.420 MW): 0.738 KWh	Steam 1.125 kg	Caustic: 11.532kg	Purification column waste: 0.052kg	Organic 25.25, Inorganic 0, Water 74.74	WWTP					
					Cooling water: 10.744kg				Waste brine: 42.677kg	Organic 0.03, Inorganic 5.05, Water 94.92	WWTP		
17	Production of propylene glycol from propylene oxide	Propylene oxide: 0.856 kg	Propylene glycol: 1kg	Steam 3.515kg	Water: 0.251 kg				Dipropylene glycol:0.078kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit		
					Electricity: 0.075kWh				Cooling water: 16.902 kg			Heavy glycols:0.030kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0
											Light hydrocarbons:0.005kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit
14	Production of propylene	Glycerol: 1.296 kg	Propylene glycol: 1kg	Electricity: 0.228 KWh	Hydrogen: 0.031 kg	Hydrogen purge (94.69% hydrogen): 0.003kg	-	-	Glycerol liquor purge: 0.003kg	Organic 100 , Inorganic 0, Water 0	Incineration unit		

	glycol from glycerol		Mixed glycols: 0.017 kg (directed to Incineration unit)	Steam MP: 0.377 kg	Cooling water: 9.464 kg				Waste water: 0.277 kg	Organic 1.72, Inorganic , Water 98.28	WWTP		
			Mixed alcohols: 0.026kg (directed to Incineration unit)	Steam HP: 2.558 kg					Boiler blow down: 0.023 kg	Water 100	WWTP		
15	Production of acetone from propylene	Propylene: 0.827 kg	Acetone 1 kg	Electricity: 0.396 kWh	Hydrochloric acid: 0.062 kg	Scrubber vent (98% Air): 1.210 kg	-	-	Chlorinated organics: 0.040 kg	-	Disposal, hazardous waste, 25% water, to hazardous waste incineration		
					Water: 4.049kg								
			Electricity (produced from fuel gas 0, 6.14 MW NCV): 0.608KWh		Sodium hydroxide: 0.009kg								
			Light products (to Incineration): 0.015 kg	Steam: 4.959kg	Air: 1.507 kg			Water & heavy ends: 4.128kg	Organic 0.59, Inorganic 0.04 , Water 99.36	WWTP			
					Cooling water: 450.887kg								
16	Production of n-Butanol from propylene	Propylene: 0.713 kg	n-Butanol: 1kg	Steam:2.019 kg	Synthesis gas: s0.488 kg	Vent gas (N-butanol 64.3%) : 2.7E-04 kg			Column overheads:0.023kg	Organic 89.44, Inorganic 0, Water 10.56	Incineration unit		
			Electricity (produced from fuel gas 13.5 MW NCV): 1.245kWh	Electricity: 0.100 kWh	Hydrogen:0.034 kg				Distillation residual:0.002kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit		
			Iso-butanol: 0.098kg		Water: 0.396 kg				Liquid purge:0.013kg	Organic 99.49, Inorganic 0, Water 0.51	Incineration unit		
					Cooling water: 16.702 kg								
18	Biodiesel from virgin vegetable oil - alkali-catalyzed process	Virgin vegetable oil: 1.050kg	Biodiesel: 1kg	Heat: 0.065kg	Methanol: 0.017kg				Waste methanol: 0.008kg	Organic 70, Inorganic , Water 10	Incineration unit		
					Phosphoric acid: 0.008kg								
			Glycerol: 0.113kg						Sodium hydroxide: 0.010kg	Water: 0.011kg	Waste oil: 0.053kg	Organic 99.80, Inorganic 0, Water 0.20	Incineration unit
									Cooling water: 16.702 kg		Wastewater methanol: 0.009kg	Organic 36.30, Inorganic 0, Water 63.70	WWTP
19			Biodiesel: 1kg		Methanol: 0.128kg								

	Biodiesel from waste oil with pretreatment - Alkali-catalyzed process	Cooking oil: 1.053kg		Heat: 0.095kg	Sulfuric acid: 0.010kg		Sodium phosphate Na ₃ PO ₄ : 0.015kg		Waste methanol: 0.002kg	Organic 84.90, Inorganic 0, Water 15.10	Incineration unit
					Sodium hydroxide: 0.010kg				Waste oil: 0.049kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit
					Water: 0.011kg				Wastewater methanol: 0.039kg	Organic 14.60, Inorganic 0, Water 85.40	WWTP
					Phosphoric acid: 0.015kg Glycerol: 0.110kg				Waste glycerol: 0.148kg	Organic 90.50, Inorganic 6.80, Water 2.70	Incineration unit
			Glycerol: 0.114kg		Cooling water: 0.036 kg						
20	Biodiesel from waste oil - Acid-catalyzed process	Cooking oil: 1.030kg	Biodiesel: 1kg	Heat: 0.021kg	Methanol: 0.216kg		Calcium sulfate CaSO ₄ : 0.208kg		Waste methanol: 0.004kg	Organic 92.60, Inorganic 0, Water 7.40	Incineration unit
			Glycerol: 0.129kg		Sulfuric acid: 0.150kg				Waste oil: 0.031kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit
					Calcium oxide CaO: 0.083kg				Wastewater methanol: 0.200kg	Organic 50, Inorganic 0, Water 50	WWTP
					Water: 0.093kg						
					Cooling water: 3.678 kg						
21	Acid catalyzed production from waste oils with hexane extraction	Cooking oil: 1.026kg	Biodiesel: 1kg	Heat: 0.046kg	Methanol: 0.215kg	-	Calcium sulfate CaSO ₄ : 0.207kg	-	Waste oil: 0.031kg	Organic 100, Inorganic 0, Water 0	Incineration unit
			Glycerol: 0.128kg		Sulfuric acid: 0.149kg				Waste methanol: 0.134kg	Organic 81.10, Inorganic 0, Water 18.90	Incineration unit
					Calcium oxide CaO: 0.082kg						
					Water: 0.038kg						
					Cooling water: 3.684 kg						
					Hexane: 0.085kg						
31	Organosolv biomass fractionation	Wheat straw: 0.206kg	Cellulose (11% pure cellulose): 1kg	Heat: 0.413kWh	Hydrogen peroxide: 0.021kg	-	-	Waste from the sugar purification stage: 0.067kg (100%w/w water)	Wastewater from pulp section: 0.357kg	Organic 8.92, Inorganic 0, Water 91.08	WWTP
			Xylose (62% pure xylose): 0.037kg Lignin (96% pure lignin): 0.059kg		Sodium hydroxide: 0.099kg				Wastewater from the sugar purification stage: 0.106kg	Organic 22.13,	WWTP
					Water: 0.638kg						
					Formic acid: 0.003kg						
					Acetic acid: 0.002kg						

					Enzymes:				Inorganic 0, Water 77.87			
					Cooling water:106.534kg				Wastewater from the distillation stage: 0,560kg	Organic 0.45, Inorganic 0, Water 99.55	WWTP	
									Existence of distillation unit for acids recovery and reuse			
32	Glucose production from cellulose hydrolysis	Cellulose: 3.615kg (33.77% pure cellulose)	Glucose: 1kg	Heat:0kWh	Enzymes: 0.007kg Cooling water:2.134kg	-	-	-	Wastewater from the purification stage: 2.622kg	Organic 0.13, Inorganic 0, Water 99.87	WWTP	
23	Catalytic production of xylitol	Xylose: 4.819kg (19% pure feedstock)	Xylitol: 1kg	Heat: 3.987kWh	Hydrogen: 0.026kg	-	-	Water from crystallization stage: 0.055kg	Wastewater from purification of feedstock: 0.197kg	Organic 23.73, Inorganic 0, Water 76.27	WWTP	
					Catalyst: 0.038kg				Water from condensation stage: 2.585kg	Wastewater from reaction stage: 1.483kg	Organic 2.79, Inorganic 0, Water 97.21	WWTP
					Water: 0.694kg				Water from reaction stage: 0.052kg	Wastewater from crystallization stage: 0.205kg	Organic 57.56, Inorganic 0, Water 42.44	WWTP
					Cooling water: 142.547kg							
24	Phenol-formaldehyde resins, formed by a step-growth polymerization reaction	Lignin: 0.062kg	PF resins: 1kg	-	Formaldehyde: 0.744kg	-	-	-	-	-	-	
					Phenol: 0.077kg							
					Sodium hydroxide: 0.116kg							
					Cooling water: 11.504kg							
25	Synthesis of PU elastomers using lignin-based polyols	Lignin: 0.259kg	PU elastomers: 1kg	Heat: 0.023kWh	Castor Oil: 0.566kg	-	-	-	Wastewater stream:0.014kg	Organic 5.88, Inorganic 0, Water 94.12	WWTP	
					Methylene diphenyl diisocyanate: 0.188kg							
					Cooling water: 1.376kg							
33	Sorbitol from glucose	Glucose: 1.6kg	SorbitolQ 1kg	Heat: 5.9MJ	Hydrogen:0.487kg Nitrogen: 0.38				Wasterwater0.94kg Wastewater:0.35		WWTP	
34	Ethylene glycol	Glucose: 2.3kg	Ethylene glycol: 1kg	Heat:4kwh	Hydrogen:0.63kg Nitrogen: 0.50kg	Nitrogen: 1.54kg			Wastewater:2.6kg		WWTP	
35	Ethylene glycol	Glucose: 2.3kg	Ethylene glycol: 1kg	Heat:0kwh	Hydrogen:0.63kg Nitrogen: 0.50kg	Nitrogen: 1.54kg			Wastewater:2.6kg		WWTP	
36	Isosorbide	Sorbitol:1.25kg	Isosorbide: 1kg	Heat:1.2kWj					Wastewater:0.24kg		WWTP	
37	Ethylene from ethanol	Ethanol: 1.76	Ethylene:1kg	Heat: 1.3kWh Electricity: 0.09kWh	Water:0.23kg NaOH: 0.015				Wastewater: 0.986		WWTP	

38	VCM	Ethylene: 0.51kg	VCM: 1kg	Heat: 8.5kWh	Chlorine: 0.65kg Air:2.2kg	Air emissions: (mainly N2): 2.1kg			Wastewater: 0.2		WWTP
39	PVC	VCM:1kg	PVC: 1kg	Heat: 0.16kWh	Water:1.56 Air: 6.2kg	Used air: 6.2kg			Wastewater: 1.21kg		WWTP
40	Glucaric adic	Glucose: 1.74kg	Glucaric acid: 1kg	Heat: 0.72kWh	Ammonia: 0.05kg Quicklime: 0.54kg				Wastewater: 1.75kg		WWTP
41	Adipic acid	Glucaric adic: 1.51kg	Adipic acid: 1kg	Heat: 0.005MWh	Hydrogen: 0.055kg Acetic acid: 0.004kg				Wastewater: 0.57kg		WWTP
42	Syngfas										
43	Syng										
44	Methanol synthesis	Syngas: 1.96kg	Methanol: 1 kg	Electricity: 0.2KWh	Air: 3.12kg	Oxygen: 0.09kg Nitrogen:2.41kg Hydrogen~0kg Carbon dioxide: 0.56kg Water: 0.01kg Nitric oxide::~0kg		-	Process condensates: 1.25kg		Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH S
45	Methanol	Syngas: 1.96kg	Methanol: 1 kg Electricity: 0.21kWh	Electricity: 0 KWh	Air:4.12kg Water: 2 kg	Oxygen: 0.12kg Nitrogen:3.18 kg Hydrogen~0kg Carbon dioxide: 0.8kg Water: 0.58kg Hydrogen chloride::~0kg		-	Process condensates: 2 kg		Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH S
46	Dimethylether (DME)	Methanol:1 .49kg	DME:1kg						Process condensates: 0.42 kg		Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH S
47	Dimethylether (DME)	Methanol:1 .6kg	DME:1kg						Process condensates: 0.415 kg		Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH S
48	Syngas to Diesel and Naphtha	Syngas: 7kg	Diesel: 1 kg Naphtha: 0.29 Electricity 2.90kWh	Electricity: 0 KWh	Air:11kg Water: 6.41 kg	Oxygen: 0.35kg Nitrogen:9.18 kg Hydrogen~0kg Carbon dioxide: 6.5kg Water: 1.57kg Hydrogen chloride::~0kg		-	Process condensates: 6.8 kg		Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH S
49	Syngas to Diesel and Naphtha	Syngas: 10kg	Diesel: 1 kg Naphtha: 0.31 Electricity	Electricity: 0 KWh	Air:14kg Water: 7.35 kg	Oxygen: 0.42kg Nitrogen:11 kg Hydrogen~0kg		-	Process condensates: 6.8 kg		Treatment, sewage, to wastewater

			2.31kWh			Carbon dioxide: 2.5kg Water: 1.9kg Hydrogen chloride:~0kg					treatment, class 1/CH S
50											
51	Ethanol from hydrogenatio n of acetic acid	Acetic acid: 1.3kg	Ethanol: 1kg		Hydrogen:0.091kg				Wastewater 0.39 kg		Treatment, sewage, to wastewater treatment, class 1/CH S
52	Acetic Acid	Methanol: 0.55	Acetic acid: 1kg		Carbon monoxide: 0.51 Methyl iodide:0.01						

Notes: *Flows with very small values compared to the other flows of the unit process balance

Πίνακας II 12 Συντελεστές κατανομής επιπτώσεων

Process ID	Unit Process Name	Allocation factor			
		Name	Mass	Thermal	Economic
1	Direct gasification of biomass	Syngas (d=1.15kg/m ³)	-	0.839	0.990
		Electricity	-		0.010
		Steam equivalent	-	0.161	-
2	Indirect gasification	Syngas (d=1.15kg/m ³)	-	0.925	0.857
		Electricity	-		0.143
		Steam equivalent	-	0.075	
3	Production of biogas by anaerobic digestion of MSW	Biogas	1	1	1
4	Production of synthesis gas from AD biogas, via conventional reforming	Syngas (d=1.15kg/m ³)	-	0.598	0.855
		Electricity	-		0.145
		Steam equivalent	-	0.402	-
5	Production of biogas by anaerobic digestion of glycerol	Biogas	1	1	1
6	Production of biodiesel and glycerol from plant oil	Biodiesel	0.880	-	0.774
		Glycerol	0.120	-	0.226
7	Production of ethanol by fermentation of synthesis gas	Ethanol	-	0.627	0.693
		Fuel spent gas	-	0.373	
		Electricity equivalent	-		0.307
8	Mixed alcohols synthesis	Ethanol	-	0.628	0.960
		Electricity	-	-	0.040
		Steam equivalent	-	0.372	
9	Production of ethylene by dehydration of ethanol	Ethylene	1	1	1
10	Production of methanol from synthesis gas	Methanol	-	0.842	0.994
		Electricity	-	-	0.006
		Steam equivalent	-	0.158	-
11	Methanol to olefins	Ethylene	-	0.489	0.494
		Propylene	-	0.457	0.476
		Fuel spent gas	-	0.054	-
		Electricity equivalent		-	0.031
12	Production of ammonia from biomass gasification	Ammonia	1	1	1
13	Production of propylene oxide from propylene	Propylene oxide	-	0.913	0.975
		Fuel spent gas	-	0.087	-
		Electricity equivalent	-	-	0.025
14	Production of propylene glycol from glycerol	Propylene glycol	1	1	1
15	Production of acetone from propylene	Acetone	-	0.920	0.962
		Fuel spent gas	-	0.080	-

Process ID	Unit Process Name	Allocation factor			
		Name	Mass	Thermal	Economic
		Electricity equivalent	-	-	0.038
16	Production of n-butanol from propylene	N-Butanol	-	0.795	0.844
		Iso-Butanol	-	0.078	0.083
		Fuel spent gas	-	0.127	-
		Electricity equivalent	-	-	0.073
17	Production of propylene glycol from propylene oxide	Propylene glycol	1	1	1
18	Biodiesel from virgin vegetable oil - Alkali-catalyzed process	Biodiesel	0.898	-	0.805
		Glycerol	0.102	-	0.195
19	Biodiesel from waste oil with pretreatment - Alkali-catalyzed process	Biodiesel	0.898	-	0.804
		Glycerol	0.102	-	0.196
20	Biodiesel from waste oil - Acid-catalyzed process	Biodiesel	0.886	-	0.784
		Glycerol	0.114	-	0.216
21	Acid catalyzed production from waste oils with hexane extraction	Biodiesel	0.887	-	0.785
		Glycerol	0.113	-	0.215
22	Biological production of xylitol	Xylitol	1	1	1
23	Catalytic production of xylitol	Xylitol	1	1	1
24	Phenol-formaldehyde resins, formed by a step-growth polymerization reaction	Phenol-formaldehyde resins	1	1	1
25	Synthesis of PU elastomers using lignin-based polyols	PU elastomers	1	1	1
26	Ethanol from fermentation of glucose (Cellulose based)	Ethanol	1	1	1
27	Itaconic acid from fermentation of glucose	Ethanol	1	1	1
28	Ethanol from SHF (Separate Hydrolysis and Fermentation)	Ethanol	1	1	1
29	Ethanol from SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation)	Ethanol	1	1	1
30	Ethanol from fermentation of xylose (Hemicellulose based)	Ethanol	1	1	1
31	Organosolv biomass fractionation	Cellulose pulp	0.593	-	0.869
		Xylose	0.135	-	0.019
		Lignin	0.272	-	0.112
32	Glucose production from cellulose hydrolysis	Glucose	1	1	1
33	Sorbitol from glucose	Sorbitol	1		1
34	Isosorbide	Isosorbide	1		1
35	Adipic Acid	Adipic Acid	1	1	1
36	Glucaric acid	Glucaric acid	1	1	1
37	PVC	PVC	1	1	1
38	VCM	VCM	1	1	1
39	Ethylene	Ethylene	1	1	1

Process ID	Unit Process Name	Allocation factor			
		Name	Mass	Thermal	Economic
40	Ethylene glycol (integrated process)	Ethylene glycol	1	1	1
41	Ethylene glycol	Ethylene glycol	1	1	1
42	Indirect gasification	Syngas	1	1	1
43	Direct gasification	Syngas	-	0.73	0.99
		Electricity	-	0.27	0.1
44	Methanol Synthesis	Methanol	1	1	1
45	Methanol Synthesis	Methanol	-	0.65	0.91
		Electricity	-	0.35	0.9
46	DME	DME	1	1	1
47	DME	DME	1	1	1
48	Syngas to Diesel and Naphtha	Diesel	-	0.48	0.56
		Naphtha	-	0.37	0.33
		Electricity	-	0.15	0.11
49	Syngas to Diesel and Naphtha	Diesel	-	0.48	0.56
		Naphtha	-	0.37	0.33
		Electricity	-	0.15	0.11
50	Syngas (Indirect gasification of MSW)	Syngas		0.39	0.93
		Electricity		0.61	0.8
51	Acetic acid synthesis	Acetic acid	1	1	1
52	Ethanol from hydrogenation of acetic acid	Ethanol	1	1	1

Διακριτοποίηση μεταβλητών

Πίνακας II 13 Εύρος εξαρτημένων μεταβλητών ανά κλάση και ανά μέθοδο κατανομής επιπτώσεων

Class	Low						Medium						High					
Allocation approach	MA		E.A.		Sub		MA		E.A.		Sub		MA		E.A.		Sub	
Range	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
CC	0.01	0.85	0.01	0.89	-18.50	0.74	0.85	2.86	0.89	3.23	0.74	3.01	2.86	9.76	3.23	7.13	3.01	13.46
OD	7.56E-10	6.90E-08	8.92E-10	6.80E-08	-4.72E-07	3.73E-08	6.90E-08	2.80E-07	6.80E-08	2.90E-07	3.73E-08	3.00E-07	2.80E-07	2.25E-06	2.90E-07	2.40E-06	3.00E-07	2.53E-06
HT	0.00	0.23	0.01	0.16	-5.47	0.18	0.23	0.75	0.16	0.89	0.18	0.82	0.75	6.01	0.89	6.41	0.82	7.03
POF	6.37E-05	1.68E-03	7.52E-05	1.60E-03	-1.28E-01	9.44E-04	1.68E-03	5.36E-03	1.60E-03	5.55E-03	9.44E-04	4.26E-03	5.36E-03	1.43E-02	5.55E-03	1.72E-02	4.26E-03	1.21E-02
PMF	1.87E-05	9.91E-04	2.21E-05	7.10E-04	-2.75E-02	6.92E-04	9.91E-04	2.20E-03	7.10E-04	2.23E-03	6.92E-04	2.88E-03	2.20E-03	7.14E-03	2.23E-03	8.20E-03	2.88E-03	7.28E-03
IR	0.00	0.09	0.00	0.09	-4.09	0.08	0.09	0.38	0.09	0.37	0.08	0.32	0.38	2.23	0.37	2.38	0.32	2.64
TA	5.00E-05	3.40E-03	5.90E-05	2.50E-03	-7.37E-02	2.69E-03	3.40E-03	8.70E-03	2.50E-03	1.05E-02	2.69E-03	1.40E-02	8.70E-03	3.04E-02	1.05E-02	3.54E-02	1.40E-02	2.97E-02
FE	3.87E-06	1.48E-04	5.26E-06	1.38E-04	-6.30E-03	1.29E-04	1.48E-04	8.09E-04	1.38E-04	1.08E-03	1.29E-04	6.82E-04	8.09E-04	8.07E-03	1.08E-03	7.85E-03	6.82E-04	5.93E-03
ME	2.59E-05	2.09E-04	2.52E-05	2.40E-04	-1.09E-04	3.26E-04	2.09E-04	2.96E-03	2.40E-04	1.34E-03	3.26E-04	5.23E-03	2.96E-03	4.87E-02	1.34E-03	5.57E-02	5.23E-03	6.79E-02
TET	2.36E-06	1.04E-04	3.21E-06	1.31E-04	-1.00E-04	2.11E-04	1.04E-04	1.35E-03	1.31E-04	1.96E-03	2.11E-04	2.11E-03	1.35E-03	7.88E-01	1.96E-03	7.66E-01	2.11E-03	5.80E-01
FET	8.69E-05	4.64E-03	1.18E-04	4.32E-03	-1.35E-01	3.56E-03	4.64E-03	1.88E-02	4.32E-03	2.43E-02	3.56E-03	2.99E-02	1.88E-02	5.03E-01	2.43E-02	4.99E-01	2.99E-02	4.61E-01
MET	9.13E-05	4.00E-03	1.24E-04	3.81E-03	-1.15E-01	2.62E-03	4.00E-03	1.62E-02	3.81E-03	1.77E-02	2.62E-03	1.42E-02	1.62E-02	1.06E-01	1.77E-02	1.13E-01	1.42E-02	1.24E-01
ALO	2.18E-03	3.60E-01	3.12E-03	4.16E-01	-2.07E-02	5.32E-01	3.60E-01	8.60E-01	4.16E-01	1.01E+00	5.32E-01	1.34E+00	0.86	7.32	1.01E+00	7.12E+00	1.34E+00	8.02E+00
ULO	1.07E-03	5.90E-03	3.26E-04	7.19E-03	-7.30E-02	3.20E-03	5.90E-03	1.18E-02	7.19E-03	1.46E-02	3.20E-03	1.68E-02	1.18E-02	1.51E-01	1.46E-02	1.47E-01	1.68E-02	1.12E-01
NLT	1.62E-05	1.95E-04	1.91E-05	1.99E-04	-6.11E-04	1.61E-04	1.95E-04	6.15E-04	1.99E-04	6.18E-04	1.61E-04	6.45E-04	6.15E-04	2.16E-03	6.18E-04	2.61E-03	6.45E-04	4.54E-03
WD	2.72E-04	9.10E-03	3.21E-04	9.07E-03	-4.37E-01	7.97E-03	9.10E-03	2.10E-02	9.07E-03	2.20E-02	7.97E-03	1.70E-02	2.10E-02	9.32E-02	2.20E-02	9.95E-02	1.70E-02	1.02E-01
MRD	4.87E-04	1.53E-02	5.75E-04	1.45E-02	-1.44E+00	1.77E-03	1.53E-02	7.50E-02	1.45E-02	7.48E-02	1.77E-03	2.38E-02	0.08	0.25	7.48E-02	4.79E-01	2.38E-02	5.14E-01
FD	3.19E-03	2.60E-01	3.76E-03	2.53E-01	-1.39E+01	6.38E-02	2.60E-01	7.88E-01	2.53E-01	8.60E-01	6.38E-02	6.20E-01	0.79	3.97	8.60E-01	4.76E+00	6.20E-01	4.88E+00
HH	2.70E-08	2.10E-06	3.18E-08	2.20E-06	-3.69E-05	1.50E-06	2.10E-06	6.00E-06	2.20E-06	6.00E-06	1.50E-06	6.00E-06	6.00E-06	1.57E-05	6.00E-06	1.92E-05	6.00E-06	1.99E-05
EQ	2.13E-09	1.50E-08	2.00E-09	1.50E-08	-1.28E-07	1.90E-08	1.50E-08	4.00E-08	1.50E-08	4.20E-08	1.90E-08	5.50E-08	4.00E-08	2.75E-07	4.20E-08	2.68E-07	5.50E-08	2.02E-07

RA	0.05	4.23	0.06	4.08	-222.93	1.04	4.23	12.66	4.08	13.86	1.04	10.00	12.66	64.05	13.86	76.75	10.00	78.69
T_Recipe	0.01	0.12	0.01	0.13	-2.66	0.07	0.12	0.42	0.13	0.43	0.07	0.41	0.42	1.01	0.43	1.23	0.41	1.26
CED	0.13	11.01	0.16	10.65	-583.46	2.68	11.01	33.10	10.65	36.13	2.68	26.08	33.10	166.93	36.13	200.04	26.08	205.00

Πίνακας II 14 Εύρος ανεξάρτητων μεταβλητών ανά κλάση και ανά μέθοδο κατανομής επιπτώσεων

		Low				Medium				High									
		MA		E.A.		Sub		MA		E.A.		Sub		MA		E.A.		Sub	
Parameter name	Abbreviation	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
DegradProc	DegradProc																		
MI	MI	0.60	1.53	0.25	1.69	0.84	2.62	1.53	3.76	1.69	4.10	2.62	7.10	3.76	9.37	4.10	14.77	7.10	42.23
Raw material intensity (Main feedstock)	FMI	0.17	1.23	0.07	1.30	0.84	2.32	1.23	3.25	1.30	3.94	2.32	6.29	3.25	9.37	3.94	14.77	6.29	18.64
Reaction mass efficiency	RME	0.02	0.12	0.02	0.11	0.01	0.09	0.12	0.42	0.11	0.41	0.09	0.33	0.42	1.00	0.41	4.67	0.33	0.92
Main feedstock	Feedstock																		
Number of processing Steps	Steps	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	3.00	2.00	3.00	2.00	3.00	4.00	6.00	4.00	6.00	4.00	7.00
#Integration/Energy recovery	Integr	0.00	0.60	0.00	0.60	0.00	0.45	0.60	0.99	0.60	0.99	0.45	0.95	0.99	1.00	0.99	1.00	0.95	1.00
Co production info	Coprods	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00							2.00	6.00	2.00	6.00	2.00	6.00
Upstream processes in the basic reaction unit process	UpSteps	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00							3.00	11.00	3.00	11.00	3.00	11.00
Downstream unit process	DnSteps	1.00	5.00	0.00	5.00	1.00	5.00	6.00	8.00	6.00	8.00	6.00	8.00	9.00	19.00	9.00	19.00	9.00	23.00
Max Temperature in the Unit Process*	MaxT	55.00	100.00	55.00	100.00	55.00	100.00	100.00	800.00	100.00	800.00	100.00	800.00	800.00	1100.00	800.00	1100.00	800.00	1100.00
Presence of water at the reactor outlet	WRO	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.03	0.22	0.03	0.22	0.03	0.22	0.22	0.44	0.22	0.44	0.22	0.44
Product Concentration (molar concentration of the main product at the reactor outlet)	MConc	0.02	0.23	0.02	0.23	0.02	0.17	0.23	0.60	0.23	0.60	0.17	0.46	0.60	0.92	0.60	0.92	0.46	0.92
BOiling point Difference	BP	1.18	6.00	0.00	6.00	1.18	7.25	6.00	48.00	6.00	48.00	7.25	70.00	48.00	205.56	48.00	205.56	70.00	205.56
Inherent reaction mass loss (measured by mass loss index)	MLI	0.07	0.82	0.07	0.82	0.07	1.16	0.82	2.80	0.82	2.80	1.16	6.43	2.80	8.92	2.80	8.92	6.43	8.92
Reaction enthalpy (number of positive-endergonic reactions)	EndothReact	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00	3.00	4.00	3.00	4.00	3.00	4.00

		Low						Medium						High					
		MA		E.A.		Sub		MA		E.A.		Sub		MA		E.A.		Sub	
Parameter name	Abbreviation	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Types of Solvent other than water	Solv	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00							2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Solvent other than water mass Intensity	SMI	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06							0.00	0.79	0.00	1.15	0.06	1.33
Process water mass intensity	WMI	0.01	1.10	0.01	1.10	0.01	0.74	1.10	6.34	1.10	5.70	0.74	15.67	6.34	49.44	5.70	72.07	15.67	83.71
Type of Reactants (other than water and air)	Reacts	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00							2.00	3.00	2.00	3.00	2.00	6.00
%Reactants (water and/or air)	WAreacts	0.00	0.55	0.00	0.55	0.00	0.55	0.55	0.90	0.55	0.90	0.55	0.90	0.90	1.00	0.90	1.00	0.90	1.00
%Use of water as solvent	WSolv	0.00	0.45	0.00	0.45	0.00	0.40	0.45	0.60	0.45	0.60	0.40	0.70	0.60	1.00	0.60	1.00	0.70	1.00
MW	MW	11.23	35.00	0.00	35.00	11.23	46.00	35.00	75.00	35.00	75.00	46.00	135.00	75.00	548.58	75.00	548.58	135.00	297.30
#Functional Groups	FG	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00							2.00	7.00	2.00	7.00	2.00	6.00
oxygen atoms in aldehyde, ketone and ether groups	Oxygen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00							1.00	4.00	1.00	4.00	1.00	2.00
No. of all carbon atoms	Carbon	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00	3.00	6.00	3.00	6.00	3.00	6.00	7.00	19.00	7.00	19.00	7.00	19.00
#All oxygen atoms	TOxygen	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	2.00							3.00	8.00	3.00	8.00	3.00	8.00
Ratio of hydrogen to total number of atoms	HydrTAtomsR	0.29	0.52	0.29	0.52	0.29	0.52	0.52	0.63	0.52	0.63	0.52	0.66	0.63	0.75	0.63	0.75	0.66	0.75
#All H atoms	Hydrogen	2.00	4.00	0.00	4.00	2.00	4.00	5.00	9.00	5.00	9.00	5.00	9.00	10.00	36.00	10.00	36.00	10.00	36.00
#(atoms C)/(atoms H)	CarbHydrR	0.00	0.38	0.00	0.38	0.00	0.49	0.38	0.58	0.38	0.58	0.49	0.58	0.58	1.33	0.58	1.33	0.58	1.00

*For MaxT class labels are "Moder", High , VHigh

Παράρτημα III Πληροφορίες μοντέλων εκτίμησης ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΑΚΖ

Πίνακας III 1 Μέσο σφάλμα ταξινόμησης για μοντέλα με σφάλμα <25%

Environmental Indicator	Allocation approach	Avg. pruned tree		Avg Fully Grown	
		Validation error	Training error	Validation error	Training error
Detailed					
<i>Error less than 20%</i>					
PMF	MA	15.3%	9.2%	16.5%	7.6%
TA	MA	17.9%	11.2%	20.4%	8.5%
ME	MA	14.6%	9.4%	17.0%	6.6%
HH	MA	18.2%	11.3%	20.4%	9.6%
ME	EA	14.0%	10.3%	18.7%	7.4%
NLT	SUB	19.5%	13.3%	21.4%	12.2%
<i>Error ranging between 20% and 25%</i>					
CC	MA	22.2%	17.5%	27.4%	11.2%
OD	MA	23.9%	15.2%	29.8%	10.6%
POF	MA	21.5%	12.8%	24.1%	8.7%
TET	MA	24.5%	14.6%	27.5%	10.8%
ALO	MA	24.0%	16.8%	28.3%	9.2%
FD	MA	21.0%	14.3%	24.8%	12.0%
EQ	MA	22.4%	13.8%	25.7%	10.4%
RA	MA	22.4%	15.7%	27.3%	11.9%
TR	MA	21.0%	13.8%	24.9%	9.3%
CED	MA	21.6%	15.7%	25.9%	12.3%
POF	EA	23.1%	16.3%	28.2%	12.0%
PMF	EA	24.1%	16.2%	28.1%	13.0%
TA	EA	24.1%	15.7%	27.0%	13.4%
TET	EA	24.6%	14.8%	27.2%	11.5%
ALO	EA	21.2%	13.2%	24.6%	9.8%
WD	EA	23.2%	18.3%	29.4%	12.6%
FD	EA	23.3%	18.8%	29.8%	13.9%
HH	EA	24.2%	16.2%	26.8%	11.6%
EQ	EA	21.9%	17.9%	27.6%	11.7%
RA	EA	22.5%	18.4%	29.0%	13.9%
CED	EA	23.4%	16.9%	29.1%	12.9%
HT	SUB	22.1%	16.8%	25.9%	14.4%
ME	SUB	23.8%	11.1%	27.0%	8.2%
Reduced					
<i>Error less than 20%</i>					
CC	MA	19.6%	10.9%	21.1%	9.1%
PMF	MA	19.1%	15.2%	24.6%	9.7%
ME	MA	13.7%	9.1%	16.1%	6.8%
FD	MA	17.5%	8.2%	18.5%	6.9%
RA	MA	18.3%	8.3%	19.4%	7.0%
TR	MA	17.9%	11.7%	20.1%	9.2%

CED	MA	17.3%	9.2%	18.8%	7.1%
ME	EA	13.4%	9.0%	18.1%	6.4%
EQ	EA	19.6%	17.4%	24.4%	12.7%
NLT	SUB	19.5%	15.4%	24.9%	12.1%
<i>Error ranging between 20% and 25%</i>					
OD	MA	24.8%	12.4%	26.0%	10.6%
POF	MA	20.0%	14.3%	25.5%	10.6%
TA	MA	21.3%	15.8%	27.2%	10.8%
ALO	MA	22.7%	16.8%	25.8%	9.5%
HH	MA	20.3%	11.1%	22.3%	9.0%
EQ	MA	21.0%	14.5%	25.4%	11.1%
CC	EA	22.5%	12.0%	23.6%	10.4%
POF	EA	23.4%	17.3%	30.0%	12.3%
PMF	EA	21.8%	15.9%	25.9%	12.1%
TA	EA	23.0%	15.5%	26.9%	11.5%
ALO	EA	22.4%	13.8%	26.2%	10.7%
HH	EA	23.3%	11.8%	24.4%	10.4%
IR	SUB	24.8%	19.1%	30.3%	16.5%
ME	SUB	23.4%	12.5%	30.0%	8.2%

Πίνακας III 2 Ανάλυση των μοντέλων «ασθενούς επίδοσης» με καλή ικανότητα πρόβλεψης ως προς μία τουλάχιστον κλάση

Classifier	Dataset (allocation approach)	Classes inside sensitivity and specificity thresholds (0.72 and 0.14)			Accuracy per class			Error
		High	Low	Medium	High	Low	Medium	
Detailed								
CC	EA	x			0.85	0.83	0.72	0.29
CC	SUB	x			0.83	0.86	0.76	0.26
OD	SUB	x			0.84	0.81	0.69	0.52
HT	MA		x		0.80	0.87	0.75	0.28
HT	EA	x			0.87	0.81	0.76	0.26
IR	MA	x			0.86	0.80	0.78	0.26
FE	MA		x		0.76	0.85	0.75	0.31
TET	SUB		x		0.80	0.91	0.75	0.26
FE	MA		x		0.80	0.88	0.72	0.28
FET	SUB	x			0.85	0.82	0.75	0.26
NLT	MA	x			0.91	0.79	0.75	0.26
NLT	EA	x			0.89	0.79	0.71	0.28
WD	MA		x		0.76	0.85	0.69	0.33
MRD	MA	x			0.88	0.80	0.75	0.27
MRD	EA	x			0.83	0.79	0.74	0.31
TR	EA		x		0.84	0.83	0.77	0.26
Reduced								
HT	MA		x		0.79	0.86	0.76	0.27
HT	EA	x			0.88	0.81	0.76	0.26
IR	SUB	x			0.86	0.78	0.78	0.26

FE	MA		x	0.78	0.84	0.72	0.34
TET	MA	x	x	0.83	0.86	0.75	0.27
TET	EA	x		0.84	0.85	0.77	0.26
TET	SUB	x		0.84	0.84	0.75	0.26
MET	MA		x	0.79	0.83	0.71	0.31
MET	EA		x	0.80	0.83	0.70	0.31
ULO	EA		x	0.79	0.84	0.76	0.30
NLT	MA	x		0.83	0.78	0.70	0.33
MRD	MA	x		0.87	0.80	0.75	0.26
FD	EA		x	0.81	0.85	0.76	0.27
RA	EA	x	x	0.83	0.86	0.77	0.25
TR	EA	x		0.86	0.83	0.77	0.25
CED	EA	x	x	0.82	0.85	0.77	0.26

Πίνακας III 3 Δεδομένα διεργασιών που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της επαλήθευσης του των μοντέλων CC και CED

Variable	Abbreviation	DHA crude (biocatalytic), plant oil	DHA crude (biocatalytic), waste cooking oil	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	Lactic acid MFI-AT catalyst in water from DHA, plant oil	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	Lactic acid Sn-MFI catalyst in methanol from DHA (waste cooking oil feedstock)
Refer to the molecular structure of the study product							
		Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃	Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃	Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃	Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃	Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃	Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃
Molecular weight	MW	90	90	90	90	90	90
Number of oxygen atoms	Oxygen	1	0	0	0	0	0
Number of carbon atoms	Carbon	3	3	3	3	3	3
Carbon to hydrogen atoms ratio	CarbHydr R	3/6=0.5	3/6=0.5	3/6=0.5	3/6=0.5	3/6=0.5	3/6=0.5
Refer to the <u>biomass degradation process</u> (first process of the production path) which is mainly the non-conventional part of the paths							
Type of biomass degradation process	DegradProc	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Type of biomass degradation process
Presence of water at the reactor outlet, (Patel et al., 2012; Sugiyama et al., 2008)	WRO	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from waste cooking oil = 0 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from waste cooking oil = 0 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)
Refers to the entire production path							
Feedstock mass intensity	FMI	FMI =1.41kg Plant Oil /kg DHA* (Medium)	FMI= 1.43kg waste cooking oil/kg DHA (Medium)	FMI= 1.7 kg waste cooking oil/kg DHA (Medium)	FMI =1.551 kg Plant Oil /kg DHA (Medium)	FMI =1.537 kg Plant Oil /kg DHA (Medium)	FMI= 1.553 kg waste cooking oil/kg DHA (Medium)
Reaction mass efficiency, (Constable et al., 2002)	RME	RME=0.214 (Medium)	RME=0.213 (Medium)	RME=0.088 ** (Low)	RME=0.078 (Low)	RME=0.170 (Medium)	RME=0.169 (Medium)
Type of feedstock	Feedstock	Plant oil	Waste cooking oil	Waste cooking oil	Plant oil	Plant oil	Waste cooking oil
Number of processing steps	Steps	2	2	3	3	3	3

Variable	Abbreviation	DHA crude (biocatalytic), plant oil	DHA crude (biocatalytic), waste cooking oil	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	Lactic acid MFI-AT catalyst in water from DHA, plant oil	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	Lactic acid Sn-MFI catalyst in methanol from DHA (waste cooking oil feedstock)
Maximum temperature reaction in the production path	MaxT	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B) Fermentation (<313 K) (40C) MaxT=60C (Moder)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B) Fermentation (<313 K) (40C) MaxT=60C (Moder)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B) Fermentation (<313 K) (40C) C) Isomerization (140 C) MaxT=140 C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B) Fermentation (<313 K) (40C) C) Isomerization (140 C) MaxT=140 C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B) Fermentation (<313 K) (40C) C) Isomerization (140 C) MaxT=140 C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B) Fermentation (<313 K) (40C) C) Isomerization (140 C) MaxT=140 C (High)
Number of endothermic reactions in the production path	EndothReact	Two basic reaction steps: 1) Transesterification (60C) 2) Fermentation (<313 K) (40C) Both exothermic EndothReact = 0	Two basic reaction steps: 1) Transesterification (60C) 2) Fermentation (<313 K) (40C) Both exothermic EndothReact = 0	Three basic reaction steps: A) Transesterification (exothermic) B) Fermentation (exothermic) C) Isomerization (exothermic) D) Hydrolysis EndothReact = 0	Three basic reaction steps: A) Transesterification (exothermic) B) Fermentation (exothermic) C) Isomerization (exothermic) D) Hydrolysis EndothReact = 1	Three basic reaction steps: A) Transesterification (exothermic) B) Fermentation (exothermic) C) Isomerization (exothermic) D) Hydrolysis EndothReact = 1	Three basic reaction steps: A) Transesterification (exothermic) B) Fermentation (exothermic) C) Isomerization (exothermic) D) Hydrolysis EndothReact = 1
Reactant type	Reacts	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reacts=1 (methanol)) Glycerol → Bio → DHA Reacts=0 Reacts=1	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reacts=1 (methanol)) Glycerol → Bio → DHA Reacts=0 Reacts=1	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type)=1 (methanol)) Glycerol → Bio → DHA (Reactant Type=0) DHA → Isomerization → Lactic acid (Reactant Type=0) Reacts=1	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type)=1 (methanol)) Glycerol → Bio → DHA (Reactant Type=0) DHA → Isomerization → Lactic acid (Reactant Type=0) Reacts=1	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type)=1 (methanol)) Glycerol → Bio → DHA (Reactant Type=0) DHA → Isomerization → Lactic acid (Reactant Type=1) Reacts=2	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type)=1 (methanol)) Glycerol → Bio → DHA (Reactant Type=0) DHA → Isomerization → Lactic acid (Reactant Type=1) Reacts=2

Variable	Abbreviation	DHA crude (biocatalytic), plant oil	DHA crude (biocatalytic), waste cooking oil	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in water from DHA, plant oil	Lactic acid MFI-AT catalyst in water from DHA, plant oil	Lactic Acid (Sn-MFI catalyst) in methanol from DHA, plant oil	Lactic acid Sn-MFI catalyst in methanol from DHA (waste cooking oil feedstock)
% of processes of the path which uses air (oxygen) and water as reactants	WAreacts	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (WAreacts =No) Glycerol → Bio → DHA (Use of air in fermentation) (WAreacts =Yes) WAreacts =1/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (WAreacts =No) Glycerol → Bio → DHA (Use of air in fermentation) (WAreacts =Yes) WAreacts =1/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Bio → DHA (Use of water in fermentation) (Yes) DHA → Isomerization → Lactic acid (Yes) WAreacts =2/3=66.6%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (NO) Glycerol → Bio → DHA (Use of oxygen in fermentation) (Yes) DHA → Isomerization → Lactic acid (Yes) WAreacts =2/3=66.6%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Bio → DHA (Use of oxygen in fermentation) (Yes) DHA → Isomerization → Lactic acid (Yes) in methyl lactate hydrolysis WAreacts =2/3=66.6%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (NO) Glycerol → Bio → DHA (Use of oxygen in fermentation) (Yes) DHA → Isomerization → Lactic acid (Yes) WAreacts =2/3=66.6%
% of processes of the path which uses water as solvents	WSolv	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Yes) Glycerol → Bio → DHA (Use of water in fermentation) (Yes) WSolv =2/2=100%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Yes) Glycerol → Bio → DHA (Use of water in fermentation) (Yes) WSolv =2/2=100%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Bio → DHA (Use of water in fermentation) (Yes) DHA → Lactic acid (No) % WSolv =2/3=66%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Bio → DHA (Use of water in fermentation) (Yes) DHA → Lactic acid (No) WSolv =2/3=66%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Bio → DHA (Use of water in fermentation) (Yes) DHA → Lactic acid (No) WSolv =2/3=66%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Bio → DHA (Use of water in fermentation) (Yes) DHA → Lactic acid (No) WSolv =2/3=66%

Πίνακας III 4 Δεδομένα διεργασιών που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της επαλήθευσης του των μοντέλων CC και CED

Variable	Abbreviation	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Production of glucose from wood chips (steam explosion)	Production of glucose from wood chips (concentrated acid hydrolysis)	Production of succinic acid from wood chips
Refer to the molecular structure of the study product						
		Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃	Molecular form of the study product: C ₃ H ₆ O ₃	Molecular form of the study product	Molecular form of the study product (glucose): C ₆ H ₁₂ O ₆	Molecular form of the study product C ₄ H ₆ O ₄
Molecular weight	MW	90	90	180	180	118.088
Number of oxygen atoms (in	Oxygen	1	1	1	1	0
Number of carbon	Carbon	3	3	6	6	4

Variable	Abbreviation	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Production of glucose from wood chips (steam explosion)	Production of glucose from wood chips (concentrated acid hydrolysis)	Production of succinic acid from wood chips
Carbon to hydrogen atoms ratio	CarbHydrR	3/6=0.5	3/6=0.5	6/12=0.5	6/12=0.5	4/6=0.67
Refers to the <u>biomass degradation process</u> (first process of the production path) which is mainly the non-conventional part of the paths						
Type of biomass degradation process	DegradProc	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Steam explosion (thermochemical)	Concentrated acid hydrolysis (chemical)	Concentrated acid hydrolysis (chemical)
Presence of water at the reactor outlet, (Patel et al., 2012; Sugiyama et al., 2008)	WRO	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from waste cooking oil = 0 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	0.9 kg _{H2O} /kg _{glucose} (High)	0.4 kg _{H2O} /kg _{glucose} (High)	0.4 kg _{H2O} /kg _{glucose} (High)
Refers to the entire production path						
Feedstock mass intensity	FMI	FMI = 1.75 kg Plant Oil /kg DHA (Medium)	FMI = 1.76 kg waste cooking oil/kg DHA (Medium)	0.48 kg feedstock/kg glucose (Low)	0.5 kg feedstock/kg glucose (Low)	5.8 kg feedstock/kg succinic acid (High)
Reaction mass efficiency, (Constable et al., 2002)	RME	RME=0.077 (Low)	RME=0.077 (Low)	RME=0.211 (biomass + steam+ water for hydrolysis reaction)) (Medium)	RME=0.658 (High)	RME = 0.085 (Low)
Type of feedstock	Feedstock	Plant oil	Waste cooking oil	Wood chips	Wood chips	Wood chips
Number of processing steps	Steps	2	2	1	1	2
Maximum temperature reaction in the production path	MaxT	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K)) (350 C) MaxT=350C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K)) (350 C) MaxT=350C (High)	Two basic reaction steps: A) Steam explosion (235 C) B) Hydrolysis (52 C) MaxT=235C (High)	A) Hydrolysis (100 C) MaxT=100 C (Moder)	Two basic reaction steps: Hydrolysis (100 C) Sulphuric acid-mediated hydrolysis of calcium succinate 80°C-130°C MaxT=130 C (Moder)

Variable	Abbreviation	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), plant oil	DHA pure (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Production of glucose from wood chips (steam explosion)	Production of glucose from wood chips (concentrated acid hydrolysis)	Production of succinic acid from wood chips
Number of endothermic reactions in the production path	EndothReact	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K) (350 C) EndothReact = 0	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K) (350) EndothReact = 0	Two basic reaction steps: A) Steam explosion endothermic B) Hydrolysis (endothermic) EndothReact = 2	A) Hydrolysis (endothermic) EndothReact = 1	A) Hydrolysis 37°C B) Sulphuric acid-mediated hydrolysis of calcium succinate 80°C-130°C Both endothermic EndothReact = 2
Reactant type	Reacts	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type) =1 (methanol)) Glycerol → Oxidation → DHA (Reactant Type=0) Reacts=1	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type) =1 (methanol)) Glycerol → Oxidation → DHA (Reactant Type=0) Reacts=1	Reactants=0	Reactants=0	A) Hydrolysis B) Sulphuric acid mediated hydrolysis of calcium succinate (Ca(OH) ₂ , and H ₂ SO ₄) Reactants=2
% of processes of the path which uses air (oxygen) and water as reactants	WAreacts	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Oxidation → DHA (Yes) WAreacts =1/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Oxidation → DHA (Yes) WAreacts =1/2=50%	Water for steam explosion Water for cellulose hydrolysis WAreacts =1/1=100%	Water for cellulose hydrolysis % of processes of the path which uses air (oxygen) and water as reactants= 1/1=100%	Water for cellulose hydrolysis Water for mediated hydrolysis of calcium succinate WAreacts =2/2=100%
% of processes of the path which uses water as solvents	WSolv	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Oxidation → DHA (yes) WSolv =2/2=100%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Oxidation → DHA (yes) WSolv =2/2=100%	WSolv 1/1=100%	WSolv=1/1=100%	WSolv = 2/2=100%

Πίνακας III 5 Δεδομένα διεργασιών που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της επαλήθευσης του των μοντέλων CC και CED

Variable	Abbreviation	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen), plant oil	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	Isothermal Hydrogenolysis at High Pressure and in Situ Generated Hydrogen, plant oil
Refer to the molecular structure of the study product						
		Molecular form of the study product:	Molecular form of the study product:	Molecular form of the study product:	Molecular form of the study product:	Molecular form of the study product:
Molecular weight	MW	90	90	76.1	76.1	76.1
Number of oxygen atoms (in	Oxygen	1	1	0	0	0
Number of carbon atoms	Carbon	3	3	3	3	3
Carbon to hydrogen atoms ratio	CarbHydrR	3/6=0.5	3/6=0.5	3/8=0.38	3/8=0.38	3/8=0.38
Refers to the biomass degradation process (first process of the production path) which is mainly the non-conventional part of the paths						
Type of biomass degradation process	DegradProc	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)	Transesterification (Chemical)
Presence of water at the reactor outlet, (Patel et al., 2012; Sugiyama et al., 2008)	WRO	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from waste cooking oil = 0 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)	WRO of transesterification process from plant oil = 4.40292E-06 kg _{H2O} /kg _{biodiesel} (Low)
Refers to the entire production path						
Feedstock mass intensity	FMI	FMI = 1.70 kg Plant Oil /kg DHA (Medium)	FMI= 1.72 kg waste cooking oil/kg DHA (Medium)	FMI = 1.253 kg Plant Oil /kg DHA* (Medium)	FMI = 1.21 kg Plant Oil /kg DHA* (Low)	FMI = 3.28 kg Plant Oil /kg DHA* (High)
Reaction mass efficiency, (Constable et al., 2002)	RME	RME=0.092 (Low)	RME=0.092 (Low)	RME= 0.655 (High)	RME= 0.68 (High)	RME= 0.222 (Medium)
Type of feedstock	Feedstock	Plant oil	Waste cooking oil	Plant oil/ Soybean meal and crude oil production, chemical route United States	Plant oil/ Soybean meal and crude oil production, chemical route United States	Plant oil/ Soybean meal and crude oil production, chemical route United States
Number of processing	Steps	2	2	2	2	2

Variable	Abbreviation	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), plant oil	DHA crude (chemocatalytic, oxidation), waste cooking oil	Propylene glycol (isothermal hydrogenolysis at high pressure and external hydrogen), plant oil	Propylene glycol (nonisothermal hydrogenolysis at ambient pressure and external hydrogen), plant oil	Isothermal Hydrogenolysis at High Pressure and in Situ Generated Hydrogen, plant oil
Maximum temperature reaction in the production path	MaxT	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K)) (350 C) MaxT=350C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K)) (350 C) MaxT=350C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Hydrogenolysis (205 C) MaxT=205 C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Hydrogenolysis (230 C) MaxT=230 C (High)	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Hydrogenolysis (240 C) MaxT=240 C (High)
Number of endothermic reactions in the production path	EndothReact	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K)) (350 C) EndothReact = 0	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Oxidation (623 K)) (350 C) EndothReact = 0	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Hydrogenolysis (205 C) EndothReact = 0	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Hydrogenolysis (230 C) EndothReact = 0	Two basic reaction steps: A) Transesterification (60C) B Hydrogenolysis (240 C) EndothReact = 0
Reactant type	Reacts	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type) =1 (methanol)) Glycerol → Oxidation → DHA (Reactant Type=0) Reacts=1	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type) =1 (methanol)) Glycerol → Oxidation → DHA (Reactant Type=0) Reacts=1	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type) =1 (methanol)) B Hydrogenolysis (205 C) (Reactant Type=1 hydrogen) Reacts=2	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type) =1 (methanol)) B Hydrogenolysis (230 C) (Reactant Type=1 hydrogen) Reacts=2	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (Reactant Type) =1 (methanol)) B) Hydrogenolysis (240 C) (Reactant Type=1 hydrogen) Reacts=1 (not external source)
% of processes of the path which uses air (oxygen) and water as reactants	WAreacts	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Oxidation → DHA (Yes) WAreacts =1/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Oxidation → DHA (Yes) WAreacts =1/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Hydrogenolysis → PG (No) WAreacts =0=0%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Hydrogenolysis → PG (No) WAreacts =0=0%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (No) Glycerol → Hydrogenolysis → PG (Yes) WAreacts =0=0%
% of processes of the path which uses water as solvents	WSolv	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Oxidation → DHA (No) WSolv =1/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Oxidation → DHA (No) WSolv =2/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Hydrogenolysis → PG (Yes) WSolv =2/2=100%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Hydrogenolysis → PG (No) WSolv =1/2=50%	Biomass → Transesterification → Biodiesel, Glycerol (yes) Glycerol → Hydrogenolysis → PG (yes) WSolv =2/2=100%

