



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Προσομοίωση και τεχνοοικονομική
αξιολόγηση βιοχημικών διεργασιών δέσμευσης
και μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα
προερχόμενου από απαέρια βιομηχανίας προς
χημικές ενώσεις υψηλής αξίας*

Του Μεταπτυχιακού Φοιτητή

Γούμενος Αθανάσιος

Επιβλέπων

Εμμανουήλ Κακαράς, Καθηγητής,
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Κακαρά, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σωτήριο Καρέλλα και την υποψήφια διδάκτορα Δέσποινα Μαγκίρη-Σκουλούδη για την ευκαιρία που μου δόθηκε να συνεργαστώ μαζί τους στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας και φυσικά την οικογένεια και τους φίλους μου για την αδιάκοπη στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: «Προσομοίωση και τεχνοοικονομική αξιολόγηση βιοχημικών διεργασιών δέσμευσης και μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα προερχόμενου από απαέρια βιομηχανίας προς χημικές ενώσεις υψηλής αξίας»

ΦΟΙΤΗΤΗΣ: Γούμενος Αθανάσιος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Εμμανουήλ Κακαράς, Καθηγητής,

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ: 2018-2019

Σύνοψη

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η προσομοίωση με βάση το εμπορικό λογισμικό ASPEN Plus™, καθώς και η τεχνοοικονομική ανάλυση βιοχημικών διεργασιών μεγάλης κλίμακας για δέσμευση και μετατροπή CO₂ και CO, βασιζόμενων σε κυτταρικά συστήματα, για την παραλαβή χημικών ενώσεων (platform chemicals) χρήσιμων στη βιομηχανία. Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν αφορούν λειτουργία μόνιμης κατάστασης και περιλαμβάνουν το στάδιο καθαρισμού των αερίων από τοξικές για το κατάντη σύστημα ενώσεις, τη διεργασία δέσμευσης και μετατροπής των CO₂ και CO προς τις χημικές ενώσεις που ενδιαφέρουν τη μελέτη, καθώς και το στάδιο της απομόνωσης και παραλαβής των επιθυμητών προϊόντων. Τα τελικά προϊόντα που εξετάζονται είναι αλκοόλες και συγκριμένα βουτανόλη και εξανόλη, άμεσα αξιοποιήσιμες στη χημική βιομηχανία. Τέλος πραγματοποιείται οικονομική αξιολόγηση με βάση τις τιμές προϊόντων που ελήφθησαν και κρίνεται η οικονομική βιωσιμότητα μιας τέτοιας εγκατάστασης.

Περίληψη

Από την ευρωπαϊκή νομοθεσία (Οδηγία 2009/31/EK) προκύπτει η αναγκαιότητα της μείωσης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), θέτοντας ως στόχο την εμπορική εφαρμογή σχετικών τεχνολογιών έως το 2020. Η απευθείας καταλυτική μετατροπή σε χρήσιμες χημικές ενώσεις του CO₂ που εμπεριέχεται στα καυσαέρια βιομηχανικών μονάδων από την πηγή εκπομπής ήταν απαγορευτική έως τώρα, κυρίως λόγω του πολύ υψηλού κόστους της. Για το λόγο αυτό ερευνούνται τα τελευταία χρόνια οι βιολογικές μέθοδοι, με χρήση είτε αυτότροφων μικροοργανισμών, είτε ενζυμικών συστημάτων, οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερα λειτουργικά κόστη από τις συμβατικές καταλυτικές μεθόδους, αλλά και αξιόλογη αποτελεσματικότητα.

Στην παρούσα εργασία λοιπόν αρχικά πραγματοποιείται καθαρισμός απαερίων που ελήφθησαν από βιομηχανία παραγωγής χάλυβα και είναι πλούσια σε αέρια όπως CO₂, CO και H₂ και σε διαφορετικές συνθήκες θα εκπέμπονταν στην ατμόσφαιρα με μικρή επεξεργασία. Τα αέρια αυτά αρχικά επεξεργάζονται και καθαρίζονται από ρύπους και στη συνέχεια επεξεργάζονται προς παραγωγή χρήσιμων για τη βιομηχανία πρώτων υλών όπως αλκοόλες (στη συγκεκριμένη περίπτωση βουτανόλη και εξανόλη). Η βάση των υπολογισμών ήταν η επεξεργασία 1,4 Mton/year διοξειδίου του άνθρακα και με χρήση τυπικών συστάσεων απαερίων βιομηχανιών του συγκεκριμένου τύπου, υπολογίστηκε η συνολική ποσότητα αερίων προς επεξεργασία.

Μετά τον καθαρισμό από ρύπους, τα απαέρια εισάγονται στο σύστημα μετατροπής τους σε αλκοόλες. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε προσομοίωση σε περιβάλλον Aspen Plus. Στην προσομοίωση μοντελοποιήθηκε ο αντιδραστήρας που απαιτείται για τη μετατροπή αυτή με βάση τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του συστήματος διαχωρισμού των αλκοολών βελτιστοποιώντας κάθε στάδιο της διαδικασίας ξεχωριστά με στόχο την επίτευξη του καλύτερου δυνατού καθαρισμού αλλά και την παραλαβή του μεγαλύτερου μέρους των προϊόντων που παράχθηκε στο βιοαντιδραστήρα. Τελικά ήταν δυνατή η απομόνωση των δυο αλκοολών (βουτανόλης και εξανόλης) σε ξεχωριστά ρεύματα και με πολύ υψηλές καθαρότητες (άνω του 99%)

Τέλος πραγματοποιήθηκε τεχνοοικονομική αξιολόγηση της διεργασίας, αφού προηγήθηκε διαστασιολόγηση και κοστολόγηση όλων των επιμέρους εξαρτημάτων και εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε. Επιπλέον υπολογίστηκαν οι απαιτήσεις του συγκεκριμένου συστήματος, σε νερό, χημικά και ηλεκτρική ενέργεια και ελήφθησαν αποτελέσματα για την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας. Τελικά προέκυψε ότι μια τέτοια μονάδα θα είναι οικονομικά βιώσιμη, ωστόσο απαιτείται ακόμα έρευνα σε εργαστηριακό και πιλοτικό επίπεδο για τη λήψη όλο και πιο λεπτομερών και ακριβών υπολογισμών

POST-GRADUATE THESIS:

Simulation and techno economical evaluation of biochemical processes of capturing and converting carbon dioxide from industrial off gases towards the production of high valued chemical compounds

STUDENT:

Goumenos Athanasios

SUPERVISOR:

Kakaras Emmanouil, Professor

ACADEMIC YEAR:

2018-2019

Abstract

The aim for the present post graduate thesis, is the simulation and techno economical evaluation of large scale biochemical processes using ASPEN Plus TM for capturing and converting CO₂ and CO, based on cellular systems for acquiring platform chemicals useful in the industry. The models that were developed describe steady state operation and they include the off gases cleaning process from toxic pollutants for the biological system that follows, the process of capturing and converting CO₂ and CO and finally the stages of isolating and acquiring the final desired product. The final products are alcohols and in particular butanol and hexanol both of which are useful to the chemical industry. Finally a techno economical evaluation is conducted in order to judge the financial viability of this facility.

Summary

According to European legislation, there is a great need for reducing carbon dioxide (CO₂) emissions while aiming to commercially use relative technologies until 2020. Until now converting CO₂ contained in the off gases of industries catalytically, had been prohibitive mainly due to its very high cost. For this reason in the recent years there are many biological methods under investigation, either by using autotrophic microorganisms or enzymatic systems which have much less operating costs compared to conventional catalytic methods while showing remarkable effectiveness.

In this current thesis, firstly the off gases of steel industry are cleaned from pollutants. These gases contain high concentrations of CO₂, CO and H₂ and they would be released in the atmosphere after minimal or no treatment. After cleaning them, these gases are then used to produce useful chemical for the industry like alcohols (and particularly in this case butanol and hexanol). The basis for the calculations was processing 1.4 Mtons of CO₂ per year and the rest of the gases contained, were calculated according to typical compositions of these types of industrial off gases.

Then, the cleaned gas enters the system in which they are converted to alcohols. In particular, this process was simulated in ASPEN Plus by modeling the reactor needed for this kind of conversion using known chemical reactions. After that, a model was built for simulating the separation process of the alcohols. In this simulation, every stage of the separation was optimized separately in order to achieve the best possible separation while at the same time obtaining the majority of the alcohols produced in the bioreactor. In the end it was possible to isolate the product in two separate streams and in high purity (over 99%)

Finally, a techno economic evaluation of the process was conducted after sizing and costing every individual compartment and equipment used. Moreover, the demands in water, chemicals and electrical energy were calculated and were taken into consideration in the financial report. In the end it was found that such a facility is financially viable, although more research both in laboratory and pilot scale needs to be conducted in order to achieve more detailed and precise calculations.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Συμφωνία του Παρισιού.....	1
1.2 Δέσμευση και Απομόνωση (CCS) και Δέσμευση και Αξιοποίηση (CCU).....	2
Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό Μέρος.....	4
2.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	4
2.2 Ατμοσφαιρικοί ρύποι.....	4
2.2.1 Ενώσεις του άνθρακα.....	4
2.2.2 Ενώσεις του θείου.....	5
2.2.3 Ενώσεις του αζώτου.....	6
2.2.4 Μικροβιακή αξιοποίηση.....	7
2.2.5 Τρόποι επιλογής προϊόντος.....	12
2.2.6 Μικτή καλλιέργεια βακτηρίων.....	13
2.3 Βακτηριακή αξιοποίηση έναντι χημικής κατάλυσης.....	14
2.4 Προκλήσεις χρήσης βακτηρίων.....	16
2.4.1 Χαμηλοί ρυθμοί βακτηριακής κυτταρικής ανάπτυξης.....	17
2.4.2 Μεταφορά CO και H ₂ από την αέρια στην υγρή φάση.....	17
2.4.3 Χαμηλές συγκεντρώσεις προϊόντων.....	18
Κεφάλαιο 3 Σχεδιασμός και προσομοίωση εγκατάστασης.....	19
3.1 Δεδομένα μοντελοποίησης.....	19
3.1.1 Πύργοι απορρόφησης (Scrubbers).....	20
3.1.2 Αντιδραστήρας.....	22
3.1.3 Διαστασιολόγηση Αντιδραστήρα.....	25
3.1.4 Δοχείο διαχωρισμού φάσεων.....	25
3.1.5 Σύστημα καθαρισμού.....	31
3.1.5.1 Block C1.....	32
3.1.5.2 Block C2.....	34
3.1.5.3 Block C3.....	36
3.1.5.4 Block C4.....	37
3.1.5.5 Block D1.....	38
3.1.5.6 Block C5.....	40
3.1.5.7 Block D6.....	42

Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα	45
4.1 Σχεδιασμός Αποστακτικών Στηλών	45
4.2 Μεθοδολογία Οικονομικής Ανάλυσης	46
4.2.1 Άμεσα Κόστη	46
4.2.2 Έμμεσα Κόστη	47
4.2.3 Λοιπές Δαπάνες	47
4.2.4 Λειτουργικές Δαπάνες	48
4.2.4.1 Άμεσα λειτουργικά κόστη	49
4.2.4.2 Έμμεσα λειτουργικά έξοδα	50
4.2.5 Ετήσιο λειτουργικό κόστος και κόστος προϊόντος	51
4.3 Διαστασιολόγηση στηλών	52
4.4 Κοστολόγηση εξαρτημάτων	56
4.4.1 Κοστολόγηση στηλών	56
4.4.2 Κοστολόγηση Αντιδραστήρα	57
4.4.3 Κοστολόγηση πύργων απορρόφησης	57
4.4.4 Κοστολόγηση Decanter	58
4.4.5 Κοστολόγηση μεμβρανών	58
4.4.6 Κοστολόγηση πρώτων υλών και απαιτήσεις σε ενέργεια	59
4.4.7 Κοστολόγηση εργασίας	59
4.5 Αποτελέσματα κοστολόγησης	60
4.5.1 Ανάλυση ευαισθησίας	62
4.5.1.1 Επίδραση τιμής NaOH	62
4.5.1.2 Επίδραση τιμής θεικού οξέος	63
4.5.1.3 Επίδραση τιμής νερού	63
4.5.1.4 Επίδραση τιμής υδρογόνου	64
4.5.1.5 Επίδραση τιμής ηλεκτρικής ενέργειας	65
4.5.2 Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας	65
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	67
Κεφάλαιο 6 Βιβλιογραφία	69

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

Με την πάροδο των χρόνων και με την ολοένα και αυξανόμενη ρύπανση του περιβάλλοντος υπάρχει έντονη κινητοποίηση των οικονομικά αναπτυγμένων κρατών προς μια κατεύθυνση η οποία να μπορεί να περιορίσει το φαινόμενο αυτό. Ήδη τα πρώτα βήματα είχαν πραγματοποιηθεί με την υπογραφή του Πρωτοκόλλου του Κιότο το 1997 σύμφωνα με την οποία προβλεπόταν η μείωση των εκπομπών των κύριων αερίων του θερμοκηπίου (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC και SF₆). Σήμερα οι εκπομπές μερικών από αυτά τα αέρια όντως έχουν μειωθεί, ωστόσο για το CO₂ τα πράγματα είναι διαφορετικά. Για το λόγο αυτό 17 χρόνια μετά πραγματοποιήθηκε η συμφωνία του Παρισιού για την αντιμετώπιση των ίδιων καταστάσεων.

1.1 Συμφωνία του Παρισιού

Το Δεκέμβριο του 2015, η συμφωνία του Παρισιού [1](μια παγκόσμια συμφωνία για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής) υιοθετήθηκε από τη Συνεδρίαση των Ηνωμένων Εθνών για την κλιματική αλλαγή (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC). Στα πλαίσια αυτής της συνεδρία, οι χώρες κατέθεσαν τα εθνικά τους σχέδια με σκοπό την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής μετά το 2020 [2]. Αυτές οι Εθνικά καθορισμένες Συνεισφορές (Intended Nationally Determined Contributions, INDCs) αναφέρονται σε μια πληθώρα θεμάτων που σχετίζονται με την αντιμετώπιση, την προσαρμογή και την πρόληψη της κλιματικής αλλαγής μαζί με άλλα πράγματα. Ωστόσο στόχοι και δράσεις για τη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (greenhouse gas, GHG) απαρτίζουν τον πυρήνα της συμφωνίας αυτής.

Ο πρωταρχικός στόχος της είναι να συγκρατηθεί η αύξηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας κάτω από 2°C συγκριτικά με τα επίπεδα πριν τη βιομηχανική εποχή και επίσης να πραγματοποιηθούν απόπειρες για τον περιορισμό της αύξησης της θερμοκρασίας στον 1.5°C συγκριτικά με προβιομηχανικά επίπεδα. [1]. Ο κλιματικός αυτός στόχος αντιπροσωπεύει το επίπεδο της κλιματικής αλλαγής στο οποίο οι κυβερνήσεις συμφωνούν ότι θα αποφευχθούν επικίνδυνες παρεμβάσεις στο κλιματικό σύστημα ενώ ταυτόχρονα θα διασφαλιστεί βιώσιμη παραγωγή φαγητού και οικονομική ανάπτυξη[3, 4] και αποτελεί αποτέλεσμα διεθνών συζητήσεων σε διάρκεια πολλών δεκαετιών [5]. Ο περιορισμός της παγκόσμιας θέρμανσης υπονοεί ότι η συνολική ποσότητα του CO₂ που μπορεί να διοχετευθεί στην ατμόσφαιρα είναι πεπερασμένη [6]. Ήδη το μεγαλύτερο μέρος του διαθέσιμου προϋπολογισμού για τη διατήρηση της θερμοκρασίας κάτω των 2°C έχει χρησιμοποιηθεί αλλά οι τάσεις αύξησης του CO₂ μας δείχνουν ότι για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, πρέπει επειγόντως να επέλθει μείωση στις εκπομπές [7-9]. Το ενδεχόμενο να περιοριστεί η

παγκόσμια θέρμανση σε επίπεδα κάτω του 1,5°C φαίνεται αρκετά απίθανο[10]. Η συμφωνία του Παρισιού αναγνωρίζει τα προαναφερθέντα στοιχεία και στοχεύει στην ισοζύγιο μεταξύ ανθρωπογενούς εκπομπής και αφαίρεσης αερίων του θερμοκηπίου στο δεύτερο μισό αυτού του αιώνα. Ο στόχος αυτός εναρμονίζεται με τον στόχο που έχει τεθεί για τη παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας ωστόσο τίθεται το ερώτημα του αν οι παρούσες INDCs είναι ικανές να βάλουν τον κόσμο στο σωστό δρόμο για την επίτευξή του.

Εκτός της κλιματικής αλλαγής θέτονται κι άλλα ερωτήματα που σχετίζονται με τα INDCs. Αυτά τα ερωτήματα αφορούν το κατά πόσο αυτές οι προσπάθειες μοιράζονται ίσα μεταξύ των χωρών, κατά πόσο εφαρμόζονται σωστά και πόση προσαρμογή ενδέχεται να χρειαστούν, πως θα πραγματοποιηθεί η χρηματοδότηση αυτών και τέλος κατά πόσο θα συνεισφέρουν και στην επίτευξη των στόχων της UNFCCC. Τα παραπάνω θέματα απαιτούν αντιμετώπιση και έχουν υπάρξει και μπορούν να υπάρξουν αντικείμενο πάρα πολλών αναλύσεων, ερευνών και μελετών.

1.2 Δέσμευση και Απομόνωση (CCS) και Δέσμευση και Αξιοποίηση (CCU)

Για τη μείωση του ατμοσφαιρικού CO₂ υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι προσέγγισης ο καθένας αποτελούμενος από διαφορετικές τεχνικές εφαρμογής του. Αυτές είναι η δέσμευση και απομόνωση (Carbon Capture and Sequestration, CCS) και η δέσμευση και αξιοποίηση (Carbon Capture and Utilization, CCU).

Με την πρώτη τεχνική (CCS) το διοξείδιο του άνθρακα συλλέγεται, επεξεργάζεται και αποθηκεύεται σε υπόγειες και υποθαλάσσιες κοιλότητες. [11] Η τεχνική αυτή ωστόσο δε λαμβάνει θερμή υποδοχή από το κοινό σε όλα τα μέρη του κόσμου. Στην εναλλακτική προσέγγιση της CCU, το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση και αντιδρών για την παρασκευή τεχνητών καυσίμων και ποικίλων χημικών. Με αυτήν τη στρατηγική επιτυγχάνονται δύο στόχοι ταυτόχρονα: περιορισμός της χρήσης των ορυκτών καυσίμων αλλά και ταυτόχρονη μείωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Παρακάτω λοιπόν παρατίθενται οι μέθοδοι με τις οποίες αυτό μπορεί να γίνει δυνατό. [12],[13],[14],[15]

Από χημικής άποψης το CO₂ είναι ένα πολύ σταθερό μόριο με αριθμό οξείδωσης +4. Οποιαδήποτε αντίδραση που λαμβάνει χώρα το μετατρέπει σε κάποιο μόριο με μικρότερο αριθμό οξείδωσης απαιτεί ενέργεια. Τα ορυκτά καύσιμα εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία μορίων. [16] Επομένως για την παραγωγή τεχνητών καυσίμων απαιτείται ενέργεια και υδρογόνο. Η απαίτηση αυτή σε υδρογόνο περιπλέκει τα πράγματα, καθώς για να θεωρηθεί «πράσινη» η μέθοδος αυτή θα πρέπει το υδρογόνο αυτό να προέλθει από ηλεκτρόλυση νερού της οποίας η ενέργεια να προέρχεται από κάποια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (ΑΠΕ) όπως είναι η ηλιακή, αιολική, γεωθερμία και υδροηλεκτρική ενέργεια.

Οι ενέργειες που απαιτούνται για το σύνολο των διεργασιών (ηλεκτρόλυση και μετατροπή) είναι αρκετά μεγάλες και για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος χρειάζονται συνθήκες υψηλού δυναμικού και υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. [17]

Επιπλέον για να μειωθεί η ενέργεια ενεργοποίησης αυτών των αντιδράσεων πρέπει να πραγματοποιηθεί χρήση καταλυτών. [18]

Πέραν της παραγωγής των ορυκτών καυσίμων, το CO₂ μπορεί να αξιοποιηθεί και για την παραγωγή ενός εύρους αλκοολών. Συγκεκριμένα οι αλκοόλες με 1 ή 2 άνθρακες στο μόριό τους (μεθανόλη και αιθανόλη αντίστοιχα) αποτελούν προϊόντα ενδιαφέροντος καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Και οι αλκοόλες μεγαλύτερου μοριακού βάρους ωστόσο μπορούν να βρουν χρήση σε πολλές εφαρμογές τόσο ως καύσιμα γιατί παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με τη μεθανόλη και την αιθανόλη. [19]

alcohol	number of carbon atoms	energy released (kJ/mol)	energy released (kJ/g)
methanol	1	726	22.7
ethanol	2	1367	29.7
propanol	3	2021	33.6
butanol	4	2676	36.1
pentanol	5	3329	37.7
hexanol	6	3984	39.0
heptanol	7	4638	39.9
octanol	8	5294	40.6

Πίνακας 1.1: Ενέργεια που εκλύεται από την καύση αλκοολών [20]

Για τη χημική αναγωγή του CO₂ υπάρχουν αρκετές πιθανές προσεγγίσεις. Οι τρεις βασικότερες είναι: φωτοχημικές (δεργασίες που μιμούνται τη φωτοσύνθεση), ηλεκτροχημικές και βιολογικές (που πραγματοποιούνται με τη χρήση μικροβίων και χώνευσης). Οι μέθοδοι αυτές ωστόσο απαιτούν συνεχή προσθήκη ενέργειας στη διεργασία με τη μορφή ηλεκτρονίων. [21] Για το λόγο αυτό πολλά υλικά που χρησιμοποιούνται σε διάφορες προσομοιώσεις φωτοσύνθεσης ή άλλες βιολογικές δράσεις έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Συγκεκριμένα στις φωτοχημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους πραγματοποιείται χρήση ποικίλων οργανικών ή μεταλλο-οργανικών ενώσεων που δρουν σαν καταλύτες. [22, 23] Για τις διεργασίες μείωσης του CO₂ πάντως αυτό που προτιμάται είναι η βιοκατάλυση με χρήση μικροβίων ή μικροοργανισμών καθώς σε σχέση με τους τεχνητούς καταλύτες, τα μόρια αυτά παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα στα προϊόντα καθώς επίσης και μεγάλες αποδόσεις [24]. Επιπλέον εφόσον οι δράσεις που πραγματοποιούνται είναι βιολογικές, οι συνθήκες είναι συνθήκες περιβάλλοντος, γεγονός που καθιστά τη βιοκατάλυση πολύ ελκυστική για διεργασίες μεγάλης κλίμακας. [25]

Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό Μέρος

2.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Η ατμόσφαιρα της Γης αποτελεί ένα δυναμικό σύστημα το οποίο εξελίσσεται με την πάροδο του χρόνου. Οι χημικές και βιολογικές δράσεις που διαμόρφωσαν τη σύστασή της συνεχίζουν να επιδρούν ενώ προστίθενται συνεχώς νέες ποσότητες αερίων που οφείλονται στη δράση ηφαιστειών και θερμών πηγών. Το νέο στοιχείο είναι ότι ο άνθρωπος της βιομηχανικής εποχής έγινε και ο ίδιος παράγοντας με μεγάλη περιβαλλοντική βαρύτητα. Η αύξηση των ενεργειακών αναγκών οδήγησε ήδη από τις πρώτες δεκαετίες του 18^{ου} αιώνα στην αύξηση της χρήσης ορυκτών καυσίμων φαινόμενο το οποίο υπερπολλαπλασιάστηκε με την έλευση του 20^{ου} αιώνα. Οι ρύποι που εκλύονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα έρχονται να προστεθούν σε αυτούς που εκπέμπονται από φυσικές πηγές δημιουργώντας προϋποθέσεις για την αλλοίωση της ατμόσφαιρας. Παρά το γεγονός ότι η βασική σύσταση της σε άζωτο και οξυγόνο (τα οποία αποτελούν το 99% του ατμοσφαιρικού αέρα) παραμένει σταθερή, η αύξηση συγκεντρώσεων αερίων με μικρή συμμετοχή στη σύσταση καθιστούν τη διαβίωση στη Γη λιγότερο ευχάριστη στο πιο αισιόδοξο σενάριο. Η ανθρώπινη υγεία και ευεξία, η ευστάθεια του κλίματος, το φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον όλα αποδεικνύονται πολύ ευαίσθητα σε αέρια των οποίων η συγκέντρωση δεν υπερβαίνει το 0,04% [26, 27]

Ένας ορισμός για την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι:

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα. [26]

2.2 Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ταξινόμησης ρύπων είναι με βάση τη χημική τους σύνθεση

2.2.1 Ενώσεις του άνθρακα

- Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂): Αποτελεί ένα άχρωμο και άοσμο αέριο με πολύ σημαντική συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την παγκόσμια θέρμανση. Στις συνηθισμένες συγκεντρώσεις δεν εμφανίζει επιπτώσεις στην

υγεία και επίσης δε συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις οι οποίες μπορούν να παράγουν άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Για το λόγο αυτό δεν υπάρχουν σε καμία χώρα οριακές τιμές για τη συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο το CO₂ αποτελεί το σημαντικότερο αέριο του θερμοκηπίου και υπάρχουν περιορισμοί για τις εκπομπές του στην ατμόσφαιρα. Παράγεται κυρίως στις καύσεις, κατά τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου όπως επίσης και σε μια πληθώρα βιολογικών διεργασιών. [26]

- Μεθάνιο (CH₄) : Το μεθάνιο αποτελεί σταθερό αέριο που υπάρχει σε σχετική αφθονία στην ατμόσφαιρα. Παρά το γεγονός ότι αποτελεί 25 φορές πιο βλαβερό αέριο θερμοκηπίου σε σχέση με το CO₂ [28] εμφανίζει πολύ μικρότερη συνεισφορά λόγω της σημαντικά μικρότερης συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα. Παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση στις καλλιέργειες ρυζιού, στους χώρους απόθεσης απορριμμάτων και από το πεπτικό σύστημα των μηρυκαστικών ζώων. Τέλος μπορεί επίσης να παραχθεί στο έδαφος με την αποσύνθεση απολιθωμένου άνθρακα.[26]. Υπολογίζεται ότι το ένα τρίτο του μεθανίου της ατμόσφαιρας παράγεται από φυσικές πηγές ενώ τα δύο τρίτα από ανθρωπογενείς παράγοντες. [27]
- Μονοξειδίο του άνθρακα (CO) : Αποτελεί ένα άχρωμο άγευστο και άοσμο αέριο καθώς επίσης και μια σημαντική συνιστώσα τόσο της αστικής ρύπανσης όσο και της ρύπανσης εσωτερικών χώρων. Λόγω των επιβλαβών συνεπειών για την ανθρώπινη υγεία έχουν θεσμοθετηθεί οριακές τιμές για τη συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα. [26] Οι κυριότερες πηγές μονοξειδίου του άνθρακα είναι η οξείδωση του μεθανίου (σε ποσοστό περίπου 20%), η οξείδωση των οργανικών υδρογονανθράκων εκτός του μεθανίου (Non methane Hydrocarbons NMHC) (σε ποσοστό 25%) η ατελής καύση ορυκτών καυσίμων (σε ποσοστό 20%) και η ατελής καύση βιομάζας (σε ποσοστό 35%). [29]

2.2.2 Ενώσεις του θείου

Το θείο (S) βρίσκεται σε ποσότητα μικρότερη από 500 ppm κατά μάζα στο φλοιό της Γης ενώ στην ατμόσφαιρα δεν ξεπερνάει το 1 ppm κατ' όγκο. [27] Ωστόσο οι ενώσεις του εμφανίζουν πολύ μεγάλο αντίκτυπο τόσο στην ατμοσφαιρική ρύπανση όσο και στο κλίμα κατ' επέκταση.

- Υδρόθειο (H₂S): πρόκειται για ένα εύφλεκτο, άχρωμο και άοσμο αέριο το οποίο λόγω του όξινου χαρακτήρα του αντιδρά με αλκαλικά υλικά και μέταλλα. Για τον ίδιο λόγο θεωρείται δηλητήριο ευρέως φάσματος καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα σε ποικίλα όργανα του σώματος ανάλογα με το βαθμό έκθεσης σε αυτό. Συναντάται φυσικά στο αργό πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, τα ηφαιστειακά αέρια και τις ιαματικές πηγές. Επιπλέον μπορεί να παραχθεί αναερόβια ζύμωση είτε από βιομηχανικές δραστηριότητες όπως

η επεξεργασία τροφών, τα βυρσοδεψία, η παραγωγή χαρτιού και τα δυλιστήρια [26]

- Διμεθυλοσουλφίδιο (CH_3SCH_3): Το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS) αποτελεί την πιο σημαντική ανηγμένη μορφή θείου στον κύκλο του θείου καθώς σε αυτή τη μορφή πραγματοποιείται προσθήκη αυτού του στοιχείου στο ισοζύγιο μάζας του [29]. Η πηγή του είναι οι θαλάσσιοι μικροοργανισμοί όπως το φυτοπλαγκτόν οι οποίοι αποσυνθέτουν ενώσεις του θείου που βρίσκονται στους ωκεανούς σε DMS και στη συνέχεια αυτό λόγω διάχυσης διαρρέει στην ατμόσφαιρα[27]
- Διοξείδιο του θείου (SO_2): Είναι ένα άχρωμο αέριο ευδιάλυτο στο νερό, το οποίο σε μικρές συγκεντρώσεις (<300ppb κατ όγκο) είναι άοσμο ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (>500ppb κατ όγκο) εμφανίζει έντονη ερεθιστική οσμή[26]. Οι κύριες πηγές παραγωγής του είναι η καύση ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς επίσης και η παραγωγή μη σιδηρούχων υλικών οι οποίες αποτελούν το 80% των εκπομπών. Η υπόλοιπη ποσότητα οφείλεται στην οξείδωση του DMS προς διοξείδιο του θείου καθώς επίσης και σε εκρήξεις ηφαιστειών. Υπολογίζεται ότι το 85% του DMS οξειδώνεται προς SO_2 . [29] Το διοξείδιο του θείου προκαλεί σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα στον άνθρωπο και αλλοιώσεις στη χλωρίδα και στα μέταλλα και στα οικοδομικά υλικά. Παράλληλα αυξάνει την οξύτητα των λιμνών και ποταμών και μειώνει την ορατότητα της ατμόσφαιρας. Ωστόσο μια από τις σημαντικότερες επιπτώσεις του διοξειδίου του θείου είναι η συμβολή του στο φαινόμενο της όξινης βροχής.

2.2.3 Ενώσεις του αζώτου

Το άζωτο είναι το στοιχείο που απαρτίζει το 78.1% του ατμοσφαιρικού αέρα[29]. Η ύπαρξη ωστόσο του ισχυρού τριπλού δεσμού στο άτομο του αζώτου $\text{N}\equiv\text{N}$ το καθιστά πρακτικά αδρανές κι επομένως δεν συμμετέχει στη χημεία της στρατόσφαιρας και της τροπόσφαιρας. [27] Ωστόσο το άζωτο παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στη χημεία των έμβιων οργανισμών και η ενσωμάτωση του σε αυτούς είναι απαραίτητη. Αυτό πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροοργανισμών που δεσμεύουν το μοριακό άζωτο της ατμόσφαιρας μετατρέποντας το σε αμμωνία (NH_3), αμμώνιο (NH_4^+), οργανικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο ή και νιτρικά ιόντα.[27] Τα βακτήρια που επιτελούν αυτές τις διεργασίες ζουν συνήθως στις ρίζες συγκεκριμένων οσπριωδών φυτών και επιτρέπει την αξιοποίησή του. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται οι παρακάτω ενώσεις

- Υποξείδιο του αζώτου (N_2O) : είναι ένα άχρωμο υπόγλυκο και μη τοξικό αέριο που εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα σε συγκεντρώσεις της τάξης των 0,2ppm. [26] Παράγεται κυρίως από βιολογικές πηγές στο έδαφος και το

νερό. Παρά το γεγονός ότι βρίσκεται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το CO₂ και το H₂O, είναι ένα πολύ σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου μιας και εμφανίζει σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής (περίπου 100 χρόνια [29]) και μεγάλη ικανότητα απορρόφησης ακτινοβολίας ανά μόριο. Όλα αυτά συντελούν στο να έχει δείκτη GWP 300 φορές μεγαλύτερο από το CO₂. [27] Τέλος το N₂O εμφανίζει ενδιαφέρον στη χημεία της στρατόσφαιρας καθώς οξειδώνεται προς παραγωγή NO επηρεάζοντας έτσι το στρατοσφαιρικό όζον. [26]

- Αμμωνία (NH₃): είναι ένα άχρωμο αέριο με πολύ διαπεραστική οσμή που είναι τοξική σε υψηλές συγκεντρώσεις. Λόγω της τάσης της να δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου είναι πολύ ευδιάλυτη στο νερό [29]. Παράγεται τόσο σε βιολογικές δράσεις όσο και λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και πιο συγκεκριμένα στην κτηνοτροφία και τη γεωργία [26]. Πρόκειται για το μοναδικό βασικό αέριο και είναι υπεύθυνη για την εξουδετέρωση των οξέων που παράγονται στην ατμόσφαιρα λόγω της οξείδωσης των οξειδίων του θείου και του αζώτου[27]
- Μονοξείδιο του αζώτου (NO): είναι ένα άχρωμο άγευστο και άοσμο αέριο. Μια μικρή ποσότητα παράγεται από μικροβιακές δράσεις αλλά η κυριότερη πηγή του είναι η καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα (N₂+O₂→2NO) εξαρτάται πολύ ισχυρά από τη θερμοκρασία οπότε παράγονται ουσιαστικές ποσότητες μονοξειδίου του αζώτου από τους 1000°C[29]. Δεν παρουσιάζει σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία ωστόσο αποτελεί πρόδρομο ρύπο με επίδραση στο όζον, τη φωτοχημική ρύπανση αλλά και την όξινη βροχή.[26]
- Διοξείδιο του αζώτου (NO₂): είναι καφέ αέριο με ισχυρή οσμή και σχετικά τοξικό. Παράγεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης ωστόσο υπολογίζεται ότι από τις συνολικές ποσότητες NO_x ένα 10% αντιστοιχεί στο NO₂ επομένως η κύρια πηγή του είναι η οξείδωση του NO είτε μέσω φωτοκατάλυσης είτε με κάποιο ισχυρό οξειδωτικό όπως για παράδειγμα το όζον[26, 29]. Η κύρια καταβόθρα NO₂ είναι η φωτοκαταλυτική του διάσπαση σε NO.

2.2.4 Μικροβιακή αξιοποίηση

Στα πλαίσια της δέσμευσης και αξιοποίησης που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 1, για τον περιορισμό των εκπομπών CO₂ λαμβάνεται όλο και μεγαλύτερο έδαφος τα τελευταία χρόνια στην ιδέα της βακτηριακής ή ενζυμικής αξιοποίησης του με σκοπό την ταυτόχρονη παραγωγή χρήσιμων προϊόντων

Πιο συγκεκριμένα, έχει αποδειχτεί ότι βακτήρια που μεταβολίζουν αυτότροφα CO και H₂ μπορούν να παράγουν αιθανόλη, βουτανόλη, εξανόλη και άλλες αλκοόλες σαν παραπροϊόντα της βακτηριακής ανάπτυξης [30, 31]. Συγκεκριμένα το *Clostridium Carboxidivorans* παράγει ενέργεια και δεσμεύει άνθρακα για την ανάπτυξή του από το CO και H₂, παράγοντας παράλληλα αλκοόλες μέσω της αναγωγής οργανικών οξέων τα οποία προέρχονται από διάφορα στάδια της διαδικασίας της βακτηριακής ανάπτυξης.[32] Επιπλέον δυο στελέχη του παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι τα *Clostridium ljungdahlii* και *Clostridium autoethanogenum* τα οποία παράγουν αιθανόλη χρησιμοποιώντας CO ή H₂ και CO₂ ως υπόστρωμα[33].

Γενικά οι μικροοργανισμοί που είναι ικανοί να παράγουν χρήσιμα για τη βιομηχανία προϊόντα χρησιμοποιώντας CO και CO₂ ως υπόστρωμα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής κατηγορίες:

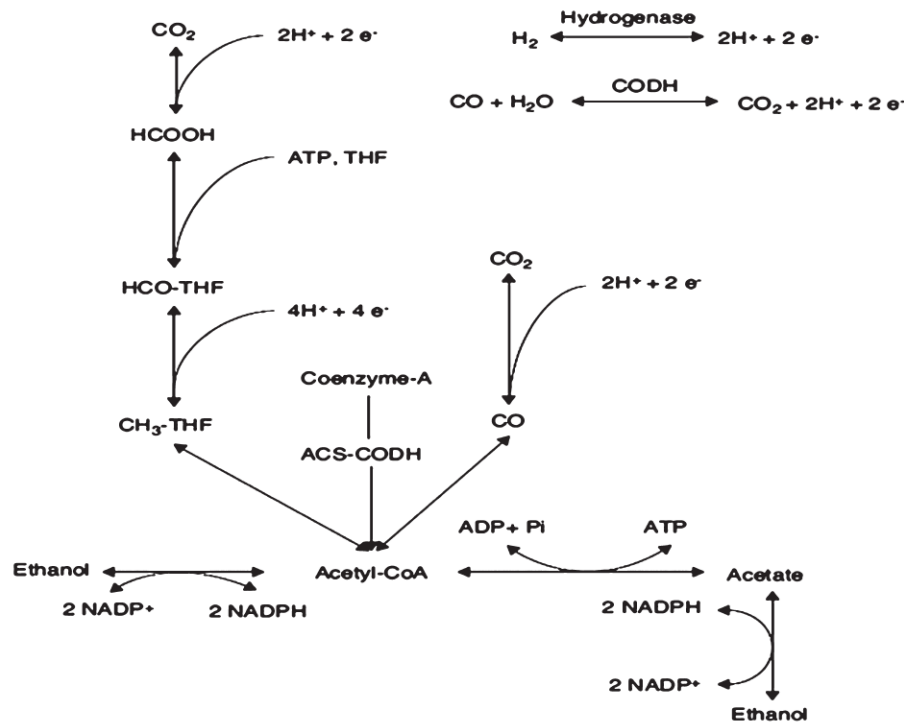
1. Αυτότροφα βακτήρια, τα οποία χρησιμοποιούν το συγκεκριμένο υπόστρωμα και επιπλέον απαιτούν H₂ ή φως ως πηγή ενέργειας.
2. Unicarbonotrophs (δεν έχει μεταφραστεί ο όρος στα Ελληνικά), τα οποία χρησιμοποιούν CO και CO₂ ως τη μοναδική πηγή ενέργειας τους

Η οξείδωση του CO για είναι συζευγμένη με ποικίλες βιολογικές διεργασίες όπως είναι η αποθείωση, η μεθανογένεση, υδρογονογένεση και ακετογένεση [34]. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες βακτηρίων που οξειδώνουν το CO. Αυτές είναι:

- a. **Τα φωτοτροφικά βακτήρια:** Τα βακτήρια αυτά είναι γνωστά και ως Purple non-sulfur bacteria (PNSB) ή α-πρωτεοβακτήρια του γένους *Rhodospirillaceae*. Έχουν μελετηθεί εκτενώς σε ότι έχει να κάνει με τη μοριακή δομή τους αλλά κι επίσης με τους μηχανισμούς φωτοσύνθεσης τους εξαιτίας της εξαιρετικής τους ευελιξίας και προσαρμοστικότητας. Λειτουργούν με τον κύκλο του Calvin-Benson-Bassham γνωστό απλά ως κύκλος του Calvin. Στο σκοτάδι τα βακτήρια αυτά είναι ικανά να δράσουν αερόβια και να αναπτυχθούν χημειοετρόφα μέσω αναπνοής. Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις ως πηγή άνθρακα και αντλούν την ενέργειά τους από οξειδοαναγωγικές δράσεις. Όταν το οξυγόνο όμως πέσει κάτω από κάποια συγκεκριμένα επίπεδα και υπάρχει διαθέσιμο φως τα προαιρετικά φωτοσυνθετικά αυτά βακτήρια αντιδρούν συνθέτοντας εντός του κυτταροπλάσματος τους ένα εκτενές σύστημα μεμβρανών που δεσμεύουν το φως. Στη συνέχεια έχουν τη δυνατότητα να αναπτυχθούν είτε φωτοετρόφα (χρησιμοποιώντας το φως και οργανικά υποστρώματα ως πηγή άνθρακα και ηλεκτρονίων) είτε φωτοαυτότροφα. Επιπλέον όμως μπορούν να αναπτυχθούν στο σκοτάδι ακόμα και χωρίς την παρουσία οξυγόνου μέσω χώνευσης και αναερόβιας αναπνοής. Η ικανότητα τους επίσης να χρησιμοποιούν μοριακό άζωτο (N₂) σαν πηγή για οργανικό άζωτο μέσω μιας νιτρογενάσης είναι άλλη μια επίδειξη του τεράστιου φάσματος μεταβολικών ικανοτήτων αυτών των μικροοργανισμών. Με την φωτοτροφική αναερόβια δράση τους είναι δυνατό να παραχθεί υδρογόνο από CO μέσω της

αντίδρασης μετατόπισης ατμού (water-gas shift) και με τη βοήθεια μιας αφυδρογονάσης που χρησιμοποιεί το CO (CODH) [35]. Συγκεκριμένα για το αέριο σύνθεσης αλλά και για άλλες εφαρμογές έχει μελετηθεί και τροποποιηθεί γενετικά για πάνω από 20 χρόνια το στέλεχος *Rhodospirillum rubrum* ([36-38]. Το *R. rubrum* φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην περίπτωση του αερίου σύνθεσης καθώς όταν βρεθεί CO στο περιβάλλον του, επάγεται η λειτουργία δυο αφυδρογονασών (μια CODH που χρησιμοποιεί το CO και άλλη μια που δεν το χρειάζεται για τη λειτουργία της). Με τον τρόπο αυτόν παράγεται H₂ και CO₂. Το CO₂ στη συνέχεια δεσμεύεται για την κυτταρική ανάπτυξη του ίδιου του μικροοργανισμού ενώ το υδρογόνο μπορεί να διαχωριστεί εύκολα καθώς παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στην υδατική φάση. Τέλος, το συγκεκριμένο στέλεχος έχει μελετηθεί και για την παραγωγή βιοπολυμερών, όπως είναι τα πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHAs) και ο πολυυδροξυβουτυρικός εστέρας (PHB). [36, 39]

- b. Τα ακετογενετικά βακτήρια:** Τα βακτήρια αυτά είναι ικανά να μεταβολίσουν CO και CO₂ παρουσία H₂ σε χρήσιμες χημικές ουσίες (συνήθως οξικό οξύ από το οποίο παίρνουν και το όνομά τους) μέσω του ακετυλο-συνένζυμο A (ακετυλο-CoA) και μεταβολικού μονοπατιού Wood-Ljungdahl. Το μονοπάτι αυτό μπορεί να χρησιμοποιήσει CO και H₂ ως πηγές ηλεκτρονίων αλλά και CO και CO₂ ως πηγές άνθρακα [34]. Συγκεκριμένα για την παραγωγή των ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται αφυδρογονάση και για το CO συγκεκριμένα η CODH σε αναερόβιες συνθήκες. Στη συνέχεια το ένζυμο συνθάση του ακετυλο-CoA συνδυάζει μια καρβοξυλομάδα η οποία μπορεί να προέρχεται είτε απευθείας από το CO είτε από την αναγωγή ενός μορίου CO₂, με μια μεθυλομάδα που προέρχεται ανάγοντας το CO₂ σε τρία στάδια και με ένα συνενζύμο A (CoA) παράγοντας το ακετυλο-CoA. Η ένωση αυτή στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε οξικό οξύ, αιθανόλη ή άλλα οργανικά οξέα και αλκοόλες [34]. Για παράδειγμα κάποια συγκεκριμένα βακτήρια όπως το *C. ljungdahlii* και *C. Ragsdalei* μπορούν να δράσουν ως βιοκαταλύτες για τη μετατροπή καρβοξυλικών οξέων μικρού μήκους όπως οξικό, προπιονικό, κ-βουτανικό, ισοβουτανικό, πεντανικό και εξανικό στις αντίστοιχες αλκοόλες τους χρησιμοποιώντας αέριο σύνθεσης για πηγή ενέργειας και ηλεκτρονίων και εμφανίζοντας αρκετά μεγάλες εκλεκτικότητες [40]. Παρακάτω δίνεται ένα σχήμα του μεταβολικού μονοπατιού Wood-Ljungdahl



Εικόνα 2.1: Μεταβολικό μονοπάτι Wood-Ljungdahl

- c. **Αερόβια καρβοξυδότροφα βακτήρια:** Πρόκειται για αερόβια βακτήρια που χρησιμοποιούν το CO σαν πηγή ενέργειας οξειδώνοντας το σε CO₂ χρησιμοποιώντας το O₂ σαν παραλήπτες ηλεκτρονίων με τη βοήθεια και πάλι του ενζύμου CODH. Τα βακτήρια αυτά είναι ικανά να αναπτυχθούν χημειολιθοτροφικά σε επίπεδα CO μεταξύ 1% και 90% κατ' όγκο στην αέρια φάση. Είναι πολύ συνηθισμένα στη φύση και μπορούν να αναπτυχθούν οργανοετεροτροφικά με μια ποικιλία οργανικών υποστρωμάτων. Όταν ωστόσο αναπτύσσονται αυτότροφα με CO συνήθως αφομοιώνουν το CO₂ με τον κύκλο του Calvin. Επίσης πρόσφατα ανακαλύφθηκε ότι υπάρχουν κάποια βακτήρια της κατηγορίας αυτής τα οποία δεν μπορούν να αναπτυχθούν σε τόσο μεγάλες συγκεντρώσεις CO και αντίθετα το χρησιμοποιούν μόνο συμπληρωματικά με την κύρια διατροφή τους που είναι τα οργανικά υποστρώματα. (131). Ο πιο καλά μελετημένος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι το βακτήριο *Oligotropha carboxidovorans* το οποίο απομονώνεται από το έδαφος κοντά σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Είναι ικανό να αναπτυχθεί χημειολιθοαυτότροφα σε ογκομετρικές συστάσεις έως 90% v/v CO αλλά επίσης μπορεί και να αναπτυχθεί αυτότροφα με CO₂ και H₂ χρησιμοποιώντας οργανικά υποστρώματα όπως πυροσταφυλικό οξύ, μεθανικό οξύ και γαλακτικό οξύ. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αυτό το βακτήριο και οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή λιπαρών οξέων μεγάλης αλυσίδας που μπορούν να εκμεταλλευτούν για την παραγωγή βιοντίζελ.(132)

Τέλος παρατίθεται ο πίνακας με τα προϊόντα που παράγονται ανάλογα με το στέλεχος του μικροοργανισμού που θα επιλεγεί.

Overview of some bacterial products synthesized via syngas fermentation

Microorganism(s)	Product(s)
<i>Acetobacterium woodii</i>	acetate
<i>Acetogenium kivui</i>	acetate
<i>Alkalibaculum bacchi</i>	ethanol
<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	acetate, butyrate, ethanol
<i>Carboxydotherrmus hydrogenoformans</i>	hydrogen, acetate, ethanol
<i>Citrobacter</i> sp. Y19	hydrogen
<i>Clostridium aceticum</i>	acetate
<i>Clostridium autoethanogenum</i>	acetate, ethanol
<i>Clostridium carboxidivorans</i>	acetate, ethanol, butyrate, butanol
<i>Clostridium coskatii</i>	ethanol
<i>Clostridium drakei</i>	acetate
<i>Clostridium ljungdahlii</i>	acetate, ethanol, 2,3-butanediol
<i>Clostridium ragsdalei</i>	acetate, ethanol, propanol, butanol
<i>Clostridium</i> sp. MTButOH1365	ethanol, butanol
<i>Clostridium</i> sp. MAceT113	acetone
<i>Clostridium</i> sp. MTEtOH550	ethanol
<i>Clostridium</i> sp. strain P11	ethanol
<i>Clostridium</i> sp. MT1243	mevalonate
<i>Eubacterium limosum</i>	acetate, ethanol, butyrate
<i>Moorella thermoacetica</i>	acetate
<i>Moorella</i> sp. HUC22-1	acetate, ethanol
<i>Oligotropha carboxidovorans</i>	fatty acids
<i>Peptostreptococcus productus</i>	acetate
<i>Ralstonia eutropha</i>	PHA
<i>Rhodopseudomonas palustris</i>	hydrogen
<i>Rhodospirillum rubrum</i>	hydrogen, PHA
<i>Thermococcus onnurineus</i>	hydrogen
Anaerobic mixed culture	ethanol, propanol, butanol
Anaerobic mixed culture TERI SA1	ethanol, acetic acid
Thermophilic anaerobic mixed culture	acetate
(Homo)acetogenic mixed cultures	acetate, ethanol, butyrate, butanol

Πίνακας 2.1: Πίνακας προϊόντων ανάλογα με το βακτήριο που χρησιμοποιείται (πηγή [41])

Το CO και H₂ απαντώνται επίσης ως συστατικά του αερίου σύνθεσης (syngas) (μαζί με το CO₂) τα οποία μπορούν να παραχθούν από τις διεργασίες αεριοποίησης βιομάζας, άνθρακα ή απορριμάτων, από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου και τέλος απαντώνται στα απαέρια βιομηχανιών, ιδιαίτερα κατά την παραγωγή χάλυβα. [42]. Η αξιοποίηση αυτών θα μπορούσε να συμβάλει στη μείωση των απαερίων που εκλύονται στο περιβάλλον καθώς και επίσης στη βοήθεια κάλυψης μέρους των ενεργειακών απαιτήσεων ή ακόμα και στην ανάγκη της χημικής βιομηχανίας για πρώτες ύλες

Η αιθανόλη από μόνη της αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μόριο που βρίσκει χρήσεις τόσο βιομηχανικές όσο και ενεργειακές [43]. Ωστόσο αλκοόλες μεγαλύτερου μοριακού βάρους όπως η βουτανόλη και η εξανόλη έχουν αρχίσει και προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον των ερευνητών. Αυτό συμβαίνει καθώς η

βουτανόλη μπορεί να ενσωματωθεί άμεσα στην υπάρχουσα υποδομή των καυσίμων. [44] Επιπλέον είναι δυνατή η ζύμωση ABE (Aceton-Butanol-Ethanol) κατά την οποία σάκχαρα ή άμυλο καλαμποκιού μπορούν να μετατραπούν σε προϊόν μίγμα ακετόνης, βουτανόλης και αιθανόλης από στελέχη του βακτηρίου *Clostridium*. [45] Το προϊόν αυτό στη συνέχεια αποτελεί εξαιρετικό διαλύτη καθώς αυτά τα τρία μόρια χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανιών [43]. Για τη χώνευση του αερίου σύνθεσης χρησιμοποιούνται συνήθως κλοστριδιακά βακτήρια και η έρευνα για την παραγωγή ABE έχουν συμβάλει καταλυτικά τόσο εμπειρικά όσο και θεωρητικά [46].

2.2.5 Τρόποι επιλογής προϊόντος

Με την πάροδο των χρόνων, λόγω των διαφορετικών απαιτήσεων σε ενέργεια και χημικά έχουν βρεθεί τρόποι επιλογής επιθυμητών προϊόντων της ζύμωσης αερίων. Οι τρόποι αυτοί είναι:

a. **Γενετική τροποποίηση σε μια καθαρή καλλιέργεια σε ένα μόνο βιολογικό βήμα**

Η γενετική μηχανική ήδη έχει δώσει αποτελέσματα αναφορικά με στελέχη τα οποία μπορούν να παράξουν βουτυρικό οξύ, κανονική βουτανόλη και ισοπροπανόλη και ακετόνη [47-50]. Με την ανάπτυξη όλο και πιο αποτελεσματικών και αξιόπιστων μεθοδών είναι πολύ πιθανό σύντομα να βρεθούν στελέχη με ακόμη πιο διευρυμένες δυνατότητες παραγωγής προϊόντων. [51, 52]

b. **Σύζευξη δύο ή περισσότερων βιολογικών βημάτων**

Τα παραγόμενα προϊόντα (αιθανόλη και οξικό οξύ) ενός βιοαντιδραστήρα που περιέχει μια καλλιέργεια *C. ljungdahlii* διοχετεύονται σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα ήπια όξινου pH. Σε αυτές τις συνθήκες παρεμποδίζεται η δράση των βακτηρίων που μεταβολίζουν την αιθανόλη και το οξικό οξύ προκαλώντας την ένωση και επιμήκυνση αυτών των μορίων παράγοντας κανονικό βουτανικό οξύ και κανονικό εξανικό οξύ. [53] Ο μηχανισμός αυτός της επιμήκυνσης της αλυσίδας είναι δυνατός λόγω του μονοπατιού αντίστροφης β-οξειδωσης και έχει μελετηθεί για το *Clostridium kluyveri*. [54]

c. **Συγκαλλιέργεια δύο ή παραπάνω στελεχών σε ένα βιολογικό βήμα**

Η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα παραγωγής αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων αλυσίδας έως 6 ατόμων άνθρακα σε αντιδραστήρα τύπου batch. [52] Η διαφορά με την προηγούμενη μέθοδο έγκειται στο γεγονός ότι λόγω της ύπαρξης παραπάνω στελεχών ένα μέρος της ποσότητας των καρβοξυλικών οξέων που παράγονται, ανάγονται σε αλκοόλη με το αντίστοιχο μήκος αλυσίδας.

d. Χρήση μικτής καλλιέργειας βακτηρίων

Η βασική ιδέα σε αυτήν την περίπτωση είναι η διοχέτευση της τροφοδοσίας απαερίου σε έναν αντιδραστήρα στον οποίο παράγονται μίγματα αλκοολών με ποικίλες συστάσεις αλλά αποτελούμενα από κανονική βουτανόλη, κανονική εξανόλη, κανονικό βουτανικό οξύ και κανονικό εξανικό οξύ. Στην περίπτωση αυτή, τα μεταβολικά μονοπάτια μοιάζουν αρκετά με το c. Ωστόσο οι ρυθμοί παραγωγής ήταν πρίπου κατά μια τάξη μεγέθους μικρότεροι. [55]. Ωστόσο λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει αξίζει να αναφερθεί ξεχωριστά.

2.2.6 Μικτή καλλιέργεια βακτηρίων

Πολλές φορές η χρήση μικτών καλλιεργειών βακτηρίων είναι προτιότερη στη βιομηχανία συγκριτικά με την καλλιέργεια ενός μόνο στελεχούς βακτηρίων. Τα πλεονεκτήματα είναι :

1. Δεν υπάρχει ανάγκη για αποστείρωση του εξοπλισμού της καλλιέργειας
2. Η παρουσία μεγάλου αριθμού μικροοργανισμών προσφέρει πολύ μεγαλύτερη ικανότητα προσαρμογής
3. Ικανότητα συγχώνευσης πολλαπλών υποστρωμάτων
4. Μεγαλύτερη διευκόλυνση στη χρήση συνεχών διεργασιών παραγωγής προϊόντων

Επιπλέον όπως έχει χρησιμοποιηθεί ήδη [56] είναι δυνατή η βελτίωση αποδόσεων παραγωγής αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων αφού βέβαια προηγηθεί βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα όπως για παράδειγμα το pH, η θερμοκρασία, η μερική πίεση του αερίου σύνθεσης και ταχύτητα ανάδευσης.

Οι μικτές καλλιέργειες 2 η παραπάνω μικροβιακών στελεχών μπορούν να προσφέρουν ενδιαφέροντα και πρωτοποριακά χαρακτηριστικά παραγωγής προϊόντων λόγω διαδραστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των βακτηρίων. Για παράδειγμα, υπάρχουν πολλοί μικροοργανισμοί που είναι ικανοί να παράξουν αιθανόλη χρησιμοποιώντας αέριο σύνθεσης ως υπόστρωμα αλλά είναι λιγότεροι αυτοί που μπορούν να δώσουν αλκοόλες μεγαλύτερου μοριακού βάρους από μόνοι τους. Μια τέτοια περίπτωση είναι αυτή της συγκαλλιέργειας *Alkalibaculum bacchi* CP15 και του *Clostridium propionicum*. [57]. Όταν το CP15 βρεθεί μόνο του μεταβολίζει το αέριο σύνθεσης παράγοντας αιθανόλη. Ωστόσο όταν βρεθούν τα δυο βακτήρια στο ίδιο περιβάλλον παρατηρήθηκε η παραγωγή αιθανόλης, κ-προπανόλης και κ-βουτανόλης. Η προσθήκη προπανικού, βουτανικού και εξανοϊκού οξέος μάλιστα

οδήγησε σε 50% αύξηση της παραγωγής των αντίστοιχων αλκοολών συγκριτικά με τη μονοκαλλιέργεια του CP15 [58].

Τα αποτελέσματα αυτά είναι ενδεικτικά των δυνατοτήτων που παρουσιάζουν οι μικτές καλλιέργειες ειδικά για την παραγωγή αλκοολών μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Μπορεί επομένως μελλοντικά να δοκιμαστούν αυτού του τύπου οι καλλιέργειες ακόμα και σε μη αποστειρωμένες συνθήκες για την παραγωγή πολλών ειδών χημικών προϊόντων χρησιμοποιώντας ακόμα και διαφορετικούς τύπους υποστρώματος. [59].

2.3 Βακτηριακή αξιοποίηση έναντι χημικής κατάλυσης

Σήμερα το αέριο σύνθεσης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό ενδιάμεσο στη χημική βιομηχανία για παραγωγή ποικίλων χημικών με χρήση ανόργανων καταλυτών σύμφωνα με τη μέθοδο Fischer-Tropsch. Οι κύριες χρήσεις που βρίσκει το αέριο σύνθεσης είναι η σύνθεση αμμωνίας, η παραγωγή υδρογόνου για τα διωλιστήρια και η παραγωγή μεθανόλης, με την πρώτη χρήση να αποτελεί το μεγαλύτερο κομμάτι της αγοράς [60]. Ωστόσο η χημική μετατροπή μεγαλύτερων και περισσότερο πολύπλοκων αλλά και πολύτιμων προϊόντων είναι πιο ακριβή και εμφανίζει μεγάλη δυσκολία λόγω κινδύνου δηλητηρίασης του καταλύτη γεγονός που περιορίζει σημαντικά τις αποδόσεις των χημικών [61].

Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον στρέφεται προς τη χρήση βιοκαταλυτών, δηλαδή μικροοργανισμών που δίνουν τη δυνατότητα μετατροπής του αερίου σύνθεσης σε πιο πολύπλοκα μόρια αποτελούμενα από μεγαλύτερες αλυσίδες άνθρακα όπως είναι η αιθανόλη, η βουτανόλη και βιοπολυμερή όπως τα πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHAs) και ο πολυυδροξυβουτυρικός εστέρας(PHB)[49, 62]. Άλλα μόρια που μπορούν να παραχθούν μέσω της χώνευσης του αερίου σύνθεσης είναι το H_2 , το μεθάνιο (CH_4), διάφορα καρβοξυλικά οξέα όπως το αιθανικό ή το βουτανικό οξύ, αλκοόλες όπως αιθανόλη, βουτανόλη, και επίσης εστέρες και λιπαρά οξέα[63]. Τέλος μέσω της χώνευσης του αερίου σύνθεσης είναι δυνατή η παραγωγή μονομερών όπως η βουτανοδιόλη, ηλεκτρικό οξύ και υδροξυβουτυρικό οξύ. Στον πίνακα 2.2 δίνονται τα δυνατά προϊόντα ανάλογα με τον τύπο της κατάλυσης που θα επιλεγεί.

Products from biological fermentation and chemical catalysis of syngas

chemical catalysis	biological fermentation
methanol	acetate
ethanol	butyrate
dimethylether (DME)	long chain fatty acids
diesel	ethanol
naphtha	propanol
ammonia (NH ₃)	butanol
methane (CH ₄)	2,3-butanediol (BDO)
	hydrogen
	acetone
	mevalonate
	polyhydroxy-butyrates and -valerates

Πίνακας 2.2: Πιθανά προϊόντα ανάλογα με τον τύπο κατάλυσης (πηγή [41])

Εκτός της μεγαλύτερης ποικιλίας προϊόντων που προσφέρει η βιολογική μέθοδος υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα.

1. Οι βιοκαταλύτες δρουν σε πολύ ηπιότερες συνθήκες σε σχέση με τους ανόργανους. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια αυτά λειτουργούν σε πιέσεις και θερμοκρασίες πολύ κοντά στις περιβαλλοντικές, σε αντίθεση με χημικούς καταλύτες που απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις άνω των 10bar.
2. Τα προϊόντα της βιοκατάλυσης είναι λιγότερο ευαίσθητα στις αναλογίες CO και H₂ σε αντίθεση με τους συμβατικούς καταλύτες που απαιτούν πολύ συγκεκριμένες αναλογίες για τη λειτουργία τους για να παραχθεί το επιθυμητό προϊόν.
3. Την αντίδραση μετατόπισης ατμού (water-gas shift) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) η οποία μπορεί να παράξει H₂ το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή ακόμα και από τους ίδια τα βακτήρια ως αντιδρών.
4. Οι βιοκαταλύτες εμφανίζουν μικρότερη ευαισθησία σε μικρές συγκεντρώσεις ρύπων στο αέριο σύνθεσης όπως για παράδειγμα πίσσες, τέφρα, χλώριο και θείο. Ιδιαίτερα το θείο προκαλεί σημαντική δηλητηρίαση στους συμβατικούς καταλύτες ενώ οι βιοκαταλύτες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανοχή σε αυτό.
5. Οι βιοκαταλύτες έχουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα έναντι των συμβατικών καταλυτών.
6. Η απευθείας παραγωγή πολυμερών ενώσεων από την επεξεργασία του αερίου σύνθεσης είναι πολύ δύσκολη και ασύμφορη χρησιμοποιώντας ανόργανους καταλύτες.

Για τους παραπάνω λόγους η έρευνα στην κατεύθυνση της βιοκατάλυσης του αερίου σύνθεσης έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια όσο

βελτιώνονται και γίνονται όλο και φθηνότερες οι μέθοδοι αποκωδικοποίησης γονιδιωμάτων γίνονται όλο και περισσότερο γνωστοί οι μηχανισμοί χώνευσης του αερίου σύνθεσης [64]. Ο συνδυασμός της γνώσης αυτής με τον αναπτυσσόμενο κλάδο της γενετικής μηχανικής μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση των αποδόσεων των αντιδράσεων παραγωγής χρήσιμων χημικών με υπόστρωμα το αέριο σύνθεσης μέσω γενετικών και μεταβολικών χειρισμών στους μικροοργανισμούς [49, 65]. Ταυτόχρονα πραγματοποιούνται βελτιστοποιήσεις στον τομέα του σχεδιασμού των αντιδραστήρων με σκοπό την περαιτέρω αύξηση της παραγωγικότητας των ήδη υπάρχοντων συστημάτων παραγωγής χημικών από μικροοργανισμούς που μεταβολίζουν CO και CO₂. Οι βελτιώσεις αυτές σε συνδυασμό με βελτιστοποίηση των μέσων χώνευσης αλλά και των συνθηκών λειτουργίας των αντιδραστήρων θα συνεχίσουν να καθιστούν τη χώνευση του αερίου σύνθεσης όλο και πιο ανταγωνιστική έναντι των υπόλοιπων μεθόδων[64].

2.4 Προκλήσεις χρήσης βακτηρίων

Από το ξεκίνημα του 21^{ου} αιώνα, έχουν ερευνηθεί πολλές τακτικές και στρατηγικές για την παραγωγή καυσίμων και χημικών ουσιών (61). Το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας αυτής έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη διεργασιών με μεταλλικούς καταλύτες μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch. Ωστόσο πρόσφατα έχει μετατεθεί το βάρος της έρευνας αυτής κυρίως προς τη βιοκαταλυτική μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε βιοκαύσιμα και βιοχημικά προϊόντα (91). Μέχρι τώρα υπάρχουν μάλιστα λίγες μεγάλες εταιρίες που παράγουν σε βιομηχανικό επίπεδο αιθανόλη μέσω χώνευσης αερίου σύνθεσης όπως πχ INEOS Bio, Coskata, LanzaTech.

Ωστόσο παρά το αυξανόμενο ενδιαφέρον υπάρχει ακόμα ένα πολύ μεγάλο μέρος εγκαταστάσεων βρίσκονται ακόμα μακριά από την εμπορική και βιομηχανική εφαρμογή λόγω πολλών τεχνικών και οικονομικών προκλήσεων που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Γενικά οι χαμηλοί ρυθμοί των αντιδράσεων και η ανάγκη για αποστειρωμένες συνθήκες για την αποφυγή επιμολύνσεων, είναι μερικά από τα μειονεκτήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη στη βιομηχανική παραγωγή των προς εξέταση ουσιών. Για τη χώνευση του αερίου σύνθεσης ωστόσο το αποστειρωμένο περιβάλλον δεν αποτελεί μεγάλο εμπόδιο καθώς το CO διασφαλίζει τις κατάλληλες συνθήκες ώντας τοξικό για τους περισσότερους μικροοργανισμούς. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα είναι ο περιορισμός στις ταχύτητες της αντίδρασης λόγω της μεταφοράς μάζας μιας και τα περισσότερα αέρια υποστρώματα (CO και H₂) εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό [66]. Μέχρι τώρα επομένως έχει παραχθεί ένα μικρό εύρος προϊόντων (κυρίως αιθανόλη και οξικό οξύ) ωστόσο η χρήση μικροοργανισμών μπορεί να γίνει δυνατή με χρήση γενετικής τροποποίησης των βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα αναλύονται παρακάτω οι προκλήσεις που παρουσιάζονται σε τέτοιου είδους εφαρμογές

2.4.1 Χαμηλοί ρυθμοί βακτηριακής κυτταρικής ανάπτυξης

Η σύσταση των αερίων που παρέχονται στους μικροοργανισμούς επηρεάζει το μεταβολισμό τους τόσο για θερμοδυναμικούς λόγους όσο και για λόγους παρεμπόδισης των ενζύμων. Επομένως μικρές συγκεντρώσεις σε ρύπους του αερίου σύνθεσης μπορεί να εμφανίσει σημαντικές επιδράσεις στη βακτηριακή ανάπτυξη και στα παραγόμενα προϊόντα κατά τη διάρκεια της χώνευσης του CO. Επιπλέον το CO είναι γνωστός παρεμποδιστής συγκεκριμένων υδρογονασών και επομένως μπορεί να παρεμποδίσουν τη χρήση του H₂ από τους μικροοργανισμούς. Επομένως οι συγκεντρώσεις και οι αναλογίες των CO και H₂ στους βιοαντιδραστήρες είναι πολύ σημαντικές για τη διεργασία της χώνευσης και απαιτούν μελέτη ανάλογα με το είδος του βακτηρίου προς χρήση [67-71]

2.4.2 Μεταφορά CO και H₂ από την αέρια στην υγρή φάση

Η επόμενη μεγάλη πρόκληση στη χώνευση του αερίου σύνθεσης έγκειται στο να ξεπεραστούν τα προβλήματα μεταφοράς μάζας από της αέρια στην υγρή φάση[72-74]. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος έχουν δοκιμαστεί διάφορες προσεγγίσεις όπως υψηλές ταχύτητες υγρού και αερίου, μεγάλες διεπιφάνειες υγρού-αερίου, αυξημένη πίεση, διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων[75], καινοτόμοι σχεδιασμοί φτερωτών[76], μεταβλητές ταχύτητες και χρόνοι ανάδευσης [77] και χρήση διασκορπιστών μικροφουσαλίδων [78]. Όλοι οι παραπάνω τρόποι στοχεύουν στη βελτίωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και την αύξηση της διαλυτότητας της υγρής φάσης. Πολλές από τις παραπάνω μεθόδους επίσης αυξάνουν τις απαιτήσεις σε ανάδευση με σκοπό τη διάσπαση των αέριων φυσαλίδων αυξάνοντας έτσι τη διαθέσιμη επιφάνεια για τη μεταφορά μάζας. Αυτή η προσέγγιση ωστόσο δεν είναι οικονομικά ελκυστική λόγω των μεγάλων απαιτήσεων σε ενέργεια αλλά και την πιθανότητα καταστροφής των μικροοργανισμών στο μέσο καλλιέργειας [79]. Για την επίτευξη βιώσιμης ενεργειακά μεταφοράς μάζας έχουν μελετηθεί εναλλακτικές διατάξεις βιοαντιδραστήρων όπως είναι οι διαβρεχόμενης κλίνης (trickling bed) και αερισμού (airlift) [75, 80]. Για τη μελέτη του ρυθμού μεταφοράς αυτών των συστημάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο συντελεστής μεταφοράς υγρού-αερίου (k_{La}) ως μια αξιόπιστη παράμετρος για τις υδροδυναμικές συνθήκες εντός του αντιδραστήρα. Για το υδρογόνο έχει βρεθεί [80] πως σε έναν αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης ταχύτητας 300rpm οι μέγιστες τιμές της k_{La} είναι 190 L/h με ψεκασμό μικροφουσαλίδων και 75L/h χωρίς. Για το CO έχει βρεθεί πως ο συντελεστής k_{La} παρουσιάζει διακύμανση από 0,4 έως 91L/h για 7 διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων [75].

Ένας άλλος τρόπος για τη βελτίωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας υγρού-αερίου είναι η χρήση πολλών στρωμάτων μεμβρανών φτιαγμένων από υδρόφοβο υλικό όπως για παράδειγμα πολυαιθυλένιο, μια τεχνική που βρίσκει εφαρμογή και στην επεξεργασία του νερού ή λυμάτων βελτιώνοντας τη μεταφορά μάζας οξυγόνου και

υδρογόνου στο υγρό [81] . Οι μεμβράνες αυτές αποτελούνται από μη πορώδες και πολύ λεπτό στρώμα (<1μm) και δεν επιτρέπει στην υγρή φάση να διαπεράσει στην πλευρά χαμηλής πίεσης. Στις διατάξεις αυτές τα επίπεδα κορεσμού της αέριας φάσης μπορούν να αυξηθούν αυξάνοντας την πίεση. [81]Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τη βελτίωση της μεταφοράς του CO στην υγρή φάση μέσω της πίεσης και της ανακυκλοφορίας του αερίου και έχουν δείξει βελτιώσεις συγκριτικά με παλαιότερα πειράματα [82]. Οι παραπάνω τρόποι αντιμετώπισης της μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού μας δείχνουν ότι στο κοντινό μέλλον μπορεί να επιτευχθεί περαιτέρω πρόοδος προς αυτήν την κατεύθυνση.

2.4.3 Χαμηλές συγκεντρώσεις προϊόντων

Αποτελεί κοινό τόπο ότι τα βακτήρια που λαμβάνονται από το περιβάλλον δεν παράγουν αρκετές ποσότητες χημικών προϊόντων ικανές για την εμπορευματοποίησή τους. Για την αύξηση των αποδόσεων είναι απαραίτητο να βελτιστοποιηθούν τόσο οι συνθήκες εντός του βιοαντιδραστήρα όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όσο και τα μεταβολικά μονοπάτια που οδηγούν στη σύνθεση των συγκεκριμένων προϊόντων. Ο κλάδος της μεταβολικής μηχανικής μπορεί να επέμβει σε μικροοργανισμούς δημιουργώντας τροποποιημένα βακτήρια ικανά να ξεπεράσουν μεταβολικούς φραγμούς. Αυτό επιτυγχάνεται με διαγραφή τμημάτων γονιδιώματος καταργώντας την έκφραση ανεπιθύμητων τμημάτων και ταυτόχρονα οδηγώντας σε υπερέκφραση άλλων τμημάτων. Οι μεταβολές αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας ενός επιθυμητού προϊόντος από το μικροοργανισμό. Ένα παράδειγμα τέτοιας μεταχείρισης βακτηρίου είναι σε ένα είδος *Clostridium* (*Clostridium* sp. MTButOH1365) το οποίο τροποποιήθηκε γενετικά ώστε να ακυρωθεί σε αυτό η παραγωγή αιθανόλης και οξικού οξέος και να ξεκινήσει η παραγωγή κ-βουτανόλης με παραγωγικότητα περίπου 300mmol/L [83] .Οι αλλαγές αυτές λοιπόν μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για τις τεχνολογίες παραγωγής χημικών μορίων στο μέλλον και είναι απαραίτητες για τη βελτιστοποίηση τόσο των ρυθμών παραγωγής των συστημάτων των όσο και για την εκλεκτικότητα των προϊόντων που λαμβάνονται.

Κεφάλαιο 3 Σχεδιασμός και προσομοίωση εγκατάστασης

3.1 Δεδομένα μοντελοποίησης

Με βάση τις παρουσιάσεις της συνάντησης στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου BIOCON-CO₂ που διεξήχθη στο Ισραήλ τον Ιανουάριο του 2019, η επιθυμητή αναλογία των αερίων πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα πρέπει να είναι 20% μονοξείδιο του άνθρακα (CO), 20% διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), 20% H₂ και 40% άζωτο (N₂). Οι αναλογίες αυτές είναι αναλογίες όγκου, ωστόσο με τη θεώρηση των ιδανικών αερίων, αυτές οι συστάσεις εκφράζουν επίσης αναλογίες γραμμομορίων (moles).

Η βάση των υπολογισμών ήταν η επεξεργασία 1,4 Mtons/year. Λαμβάνεται υπόψη ηθεώρηση ότι η εξεταζόμενη μονάδα θα λειτουργεί 8000h/year (λόγω πιθανών εργασιών συντήρησης ή επισκευής). Η παροχή διοξειδίου του άνθρακα ανηγμένη στην ώρα θα είναι λοιπόν:

$$1,4 \cdot 10^6 \frac{\text{tons}}{\text{year}} \frac{1}{8000} \frac{\text{year}}{\text{h}} = 175 \frac{\text{tons}}{\text{h}}$$

Στη συνέχεια απαιτείται να υπολογιστεί η συγκεκριμένη παροχή σε μονάδες γραμμομορίων. Αυτό πραγματοποιείται με τη χρήση των μοριακών μαζών για το εκάστοτε μόριο. Για το CO₂ ισχύει MW_{CO₂}=44 kg/kmol. Επομένως προκύπτει ότι:

$$\frac{175000 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{44 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 3977.27 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Εξάγεται το συμπέρασμα λοιπόν ότι οι απαραίτητες ποσότητες από τα υπόλοιπα 3 συστατικά θα είναι 3977.27 kmol/h CO, 3977.27 kmol/h H₂ και 7954.55 kmol/h N₂. Από τις ποσότητες αυτές υπολογίζονται στη συνέχεια οι μαζικές ροές των συστατικών αυτών χρησιμοποιώντας τα αντίστοιχα μοριακά βάρη. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παραάτω πίνακα:

Συστατικό	Μοριακό βάρος (kg/kmol)	Μαζική Παροχή (ton/h)
CO	28	111.36
H ₂	2	7.95
N ₂	28	222.73

Πίνακας 3.1: Πίνακας υπολογισμού μαζικών παροχών

Με χρήση του Aspen Plus για θερμοκρασία T=25°C και p=1 bar υπολογίζεται ότι η ογκομετρική ροή των αερίων αυτών είναι 403.48 km³/h. Με βάση την παροχή αυτή υπολογίζεται η ποσότητα υδροκυανίου (HCN), καρβονυλοσουλφιδίου (OCS), υδρόθειου (H₂S) και αμμωνίας (NH₃). Για απόβλητα τέτοιου τύπου οι τυπικές περιεκτικότητες σε μολυντές είναι:

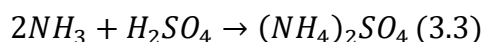
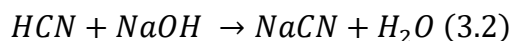
Συστατικό	Περιεκτικότητα	Μαζική παροχή (tn/h)
HCN	10.5 ppm	2.93
OCS	18.5 ppm	8.22
H ₂ S	6.6 ppm	4.67
NH ₃	40 mg/Nm ³	0.02

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις και παροχές ρύπων στα απαέρια

Για την απομάκρυνση των ουσιών αυτών θα γίνει χρήση 2 πύργων απορρόφησης (scrubbers), ενός όξινου κι ενός αλκαλικού.

3.1.1 Πύργοι απορρόφησης (Scrubbers)

Για την απομάκρυνση των HCN και H₂S επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί ένας πύργος απορρόφησης (scrubber) με χρήση NaOH με σκοπό την εξουδετέρωση αυτών των τοξικών για τους μικροοργανισμούς ουσιών. Για την απομάκρυνση της αμμωνίας επιλέγεται scrubber με θειικό οξύ (H₂SO₄) Οι scrubbers μοντελοποιούνται σε Excel λαμβάνοντας υπόψη τη χημική αντίδραση εξουδετέρωσης των δύο αυτών οξέων και της αμμωνίας. Συγκεκριμένα οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής



Με βάση τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων και υποθέτοντας αποδόσεις από 60% έως 90% υπολογίζονται οι απαιτήσεις σε NaOH αλλά και σε νερό που χρειάζονται οι πύργοι απορρόφησης.

Πιο συγκεκριμένα, για τη χημική αντίδραση 3.1:

Με βάση τα μοριακά βάρη αντιδρώντων και προϊόντων και μια αρχική υπόθεση 100% απόδοσης, βρίσκεται ότι για κάθε kg καταναλισκόμενου H_2S απαιτούνται 2,35 kg NaOH και ταυτόχρονα παράγονται 2,29 kg Na_2S και 1,06 kg νερό.

Για τη χημική αντίδραση 3.2:

Και πάλι υποθέτοντας αρχικά απόδοση αντίδρασης 100% υπολογίζεται πως για κάθε kg HCN που καταναλώνεται, απαιτούνται 1,48kg NaOH ενώ ταυτόχρονα παράγονται 1,81kg NaCN και 0,67 kg νερό.

Για τη χημική αντίδραση 3.3:

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει πως για κάθε kg NH_3 που καταναλώνεται, απαιτούνται 2,88kg H_2SO_4 ενώ παράλληλα παράγονται 3,89kg θειικού αμμωνίου $(NH_4)_2SO_4$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω αποδόσεις με τον πίνακα 3.2 μπορούμε να υπολογίσουμε τις απαιτήσεις σε NaOH και H_2SO_4 . Λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση της αντίδρασης οι απαιτήσεις μεταβάλλονται.

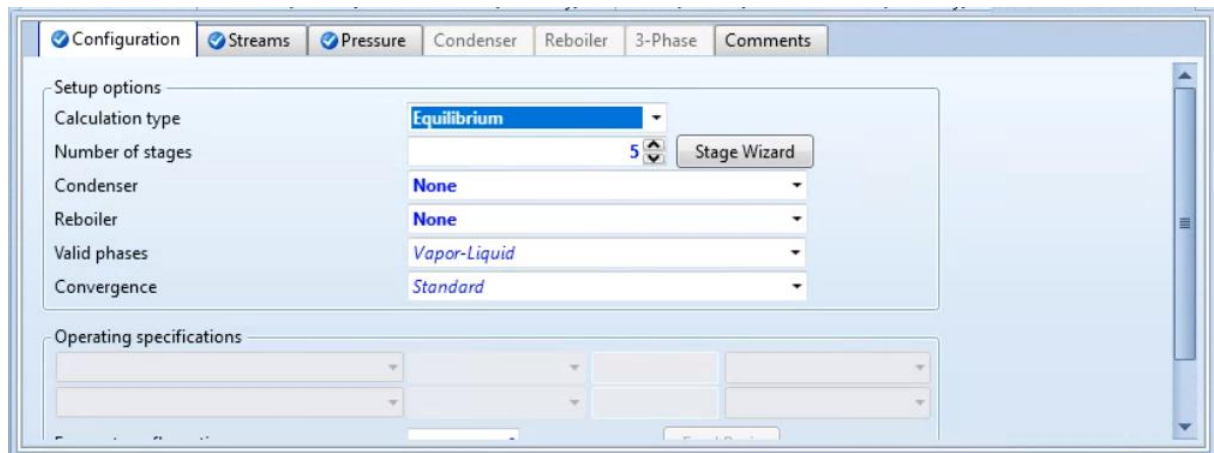
Τέλος οι απαιτήσεις σε νερό στο scrubber υπολογίζονται θεωρώντας ότι το διάλυμα που χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των οξέων έχει συγκέντρωση 1% w/v NaOH και αντίστοιχα για την εξουδετέρωση της αμμωνίας.

Συγκεντρωτικά δίνονται τα αποτελέσματα στον πίνακα 3.3 με βάση την απόδοση της χημικής αντίδρασης

Απόδοση	60%	70%	80%	90%
Απαίτηση σε NaOH (tn/h)	23.0	19.71	17.25	15.33
Απαίτηση σε H_2SO_4 (tn/h)	0.09	0.07	0.06	0.06
Απαίτηση σε νερό (tn/h)	152.69	130.87	114.51	101.79

Πίνακας 3.3: Απαιτήσεις σε νερό και χημικά για τους πύργους απορρόφησης ανάλογα με την απόδοση

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι στη συστοιχία των scrubbers και ιδιαίτερα στον αλκαλικό, αναμένεται να υπάρξει απώλεια CO_2 . Για να υπολογιστεί η απώλεια σε CO_2 καταστρώνεται μοντέλο στο Aspen Plus με σκοπό τον υπολογισμό της φυσικής απορρόφησης που πραγματοποιείται σε αυτόν. Πραγματοποιείται λοιπόν χρήση της Radfrac για στην οποία απενεργοποιούνται οι λειτουργίες του συμπυκνωτήρα και του αναβραστήρα για προσομοίωση της στήλης.



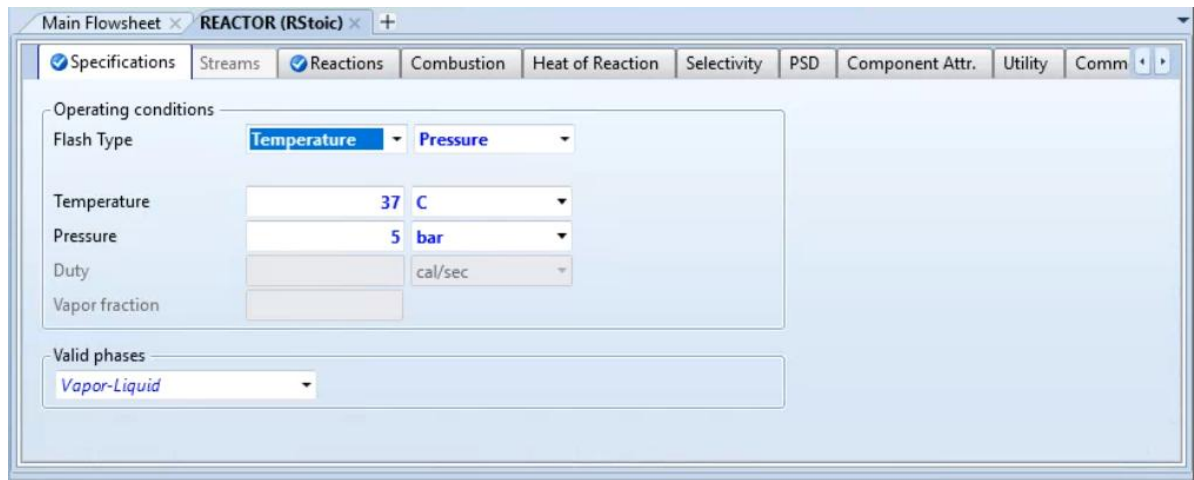
Εικόνα 3.1: Τρόπος προσομοίωσης των πύργων απορρόφησης στο Aspen Plus

Επιπλέον στις επιλογές προσομοίωσης, η είσοδος του ρεύματος του νερού/NaOH πραγματοποιείται στην πέμπτη και τελευταία βαθμίδα του scrubber σε αντιροή με το μίγμα τροφοδοσίας το οποίο εισάγεται από την πρώτη βαθμίδα. Η πίεση που επιλέγεται είναι ατμοσφαιρική.

Από την προσομοίωση αυτή προκύπτει ότι η φυσική απορρόφηση που πραγματοποιείται για τις δεδομένες συνθήκες $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $p=1\text{ bar}$, είναι μικρότερη του 1% της αρχικής ποσότητας επομένως μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Ωστόσο θα υπάρχει και χημική απορρόφηση του CO_2 η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψη έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι θα τηρηθούν σωστά οι αναλογίες 20:20:20:40.

3.1.2 Αντιδραστήρας

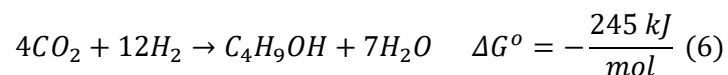
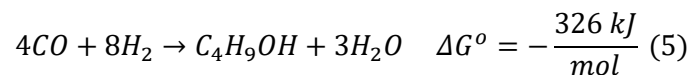
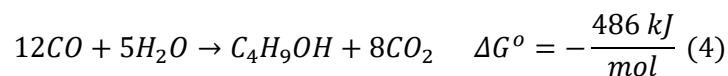
Για τη μοντελοποίηση του αντιδραστήρα πραγματοποιείται χρήση του block Rstois στο Aspen Plus. Οι συνθήκες της αντίδρασης δίνονται από τη βιβλιογραφία και φαίνονται παρακάτω



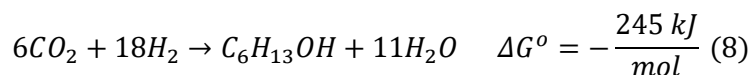
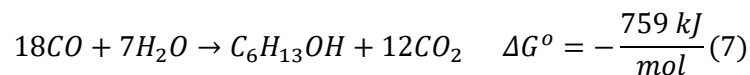
Εικόνα 3.2: Συνθήκες προσομοίωσης του αντιδραστήρα

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για την παραγωγή βουτανόλης και εξανόλης, ελήφθησαν από τα επίσημα κείμενα εργασίας του ερευνητικού έργου BIOCON-CO₂ και συνοψίζονται παρακάτω:

Για τη βουτανόλη:

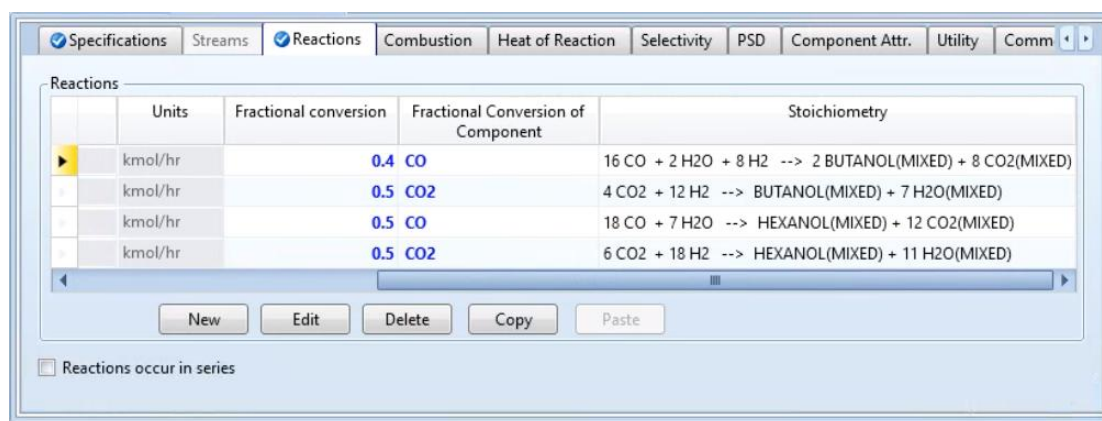


Για την εξανόλη:



Όπως παρατηρείται από τις ελεύθερες ενέργειες Gibbs της κάθε αντίδρασης, υπάρχει εκλεκτικότητα και συγκεκριμένη σειρά που πραγματοποιείται η κάθε μια. Όσο μικρότερη η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, τόσο πιο εύκολα πραγματοποιείται η κάθε αντίδραση και συνεπώς εμφανίζει προτεραιότητα έναντι κάποιας άλλης με μεγαλύτερη τιμή. Για να προσομοιωθεί αυτή η εκλεκτικότητα στο περιβάλλον του Aspen Plus πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία:

Οι αντιδράσεις 4 και 5 αθροίστηκαν και ενώθηκαν σε μια καθώς εμφανίζουν παρόμοιες τιμές. Στον Rstoic λοιπόν σε αυτές τις αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε βαθμός μετατροπής 40% ως προς το CO ενώ στην αντίδραση 7 ορίστηκε η μετατροπή 50% ως προς το CO λόγω της μικρότερης τιμής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και συνεπώς μεγαλύτερης προτίμησης των αντιδρώντων σε αυτή. Για τις αντιδράσεις 6 και 8 ορίστηκε μετατροπή 50% ως προς το CO₂. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται και η μοντελοποίηση της εκλεκτικότητας των αντιδράσεων αλλά και καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός των απαιτήσεων σε επιπλέον υδρογόνο.



Εικόνα 3.3: Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον αντιδραστήρα

Το επιπλέον υδρογόνο που απαιτείται προσδιορίστηκε με βάση το γεγονός ότι απαιτείται τριπλάσια γραμμομοριακή ποσότητα υδρογόνου σε σχέση με το CO και CO₂. Αυτή η απαίτηση υπάρχει για να μπορούν να προσομοιωθούν οι παραπάνω αντιδράσεις ως μονόδρομες και όχι ως αντιδράσεις ισορροπίας. Όπως παρατηρείται λοιπόν από τον πίνακα με τις παροχές τροφοδοσίας θα χρειαστεί επιπλέον παροχή 15,9tn/h H₂. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης του αντιδραστήρα δίνονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

Συστατικό	Παροχή εξόδου από τον αντιδραστήρα (tn/h)	Κλάσμα μάζας στην έξοδο του αντιδραστήρα
CO	1.14	0.0012
CO ₂	9.52	0.0103
H ₂	0.24	0.0003
N ₂	222.73	0.2414
H ₂ O	615.62	0.6673
Βουτανόλη	38.35	0.0379
Εξανόλη	35.01	0.0415

Πίνακας 3.4: Πίνακας παροχών και συστάσεων στην έξοδο του αντιδραστήρα

3.1.3 Διαστασιολόγηση Αντιδραστήρα

Για τη διαστασιολόγηση του αντιδραστήρα θεωρείται χρόνος παραμονής $\tau_{\text{reactor}}=1\text{h}$. Από τη μοντελοποίηση της διεργασίας που πραγματοποιήθηκε στο περιβάλλον του Aspen Plus, λαμβάνεται η τιμή $126157 \text{ m}^3/\text{hr}$ για το ρεύμα εισόδου των αερίων στον αντιδραστήρα. Οι τιμές αυτές ισχύουν για τις συνθήκες του αντιδραστήρα δηλαδή για θερμοκρασία $T=37^\circ\text{C}$ και πίεση $p=5 \text{ bar}$. Για το δεδομένο χρόνο παραμονής λοιπόν υπολογίζεται ότι απαιτείται όγκος $V=126157 \text{ m}^3$. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι ο όγκος αυτός αναφέρεται στη αέρια φάση μόνο. Επομένως αν υποτεθεί ότι το αέριο κλάσμα καταλαμβάνει το 30% του όγκου του αντιδραστήρα, είναι δυνατό να υπολογιστεί ο συνολικός όγκος αντιδραστήρα που απαιτείται

$$V_{\text{reactor}} = \frac{126157 \text{ m}^3}{0.3} = 420523 \text{ m}^3$$

Είναι προφανές ότι δεν είναι δυνατή η κατασκευή ενός μόνο αντιδραστήρα σε αυτές τις διαστάσεις, επομένως επιλέγεται η κατανομή του σε περισσότερους μικρότερους αντιδραστήρες. Βιβλιογραφικά [39] βρέθηκε ότι το βέλτιστο μέγεθος αντιδραστήρα με βάση τους συντελεστές μεταφοράς μάζας για το CO και την υδατική φάση είναι $V=2500 \text{ m}^3$. Επιλέγεται επομένως αυτή η τιμή και οι αντιδραστήρες αυτοί θα τοποθετηθούν παράλληλα. Υπολογίζεται λοιπόν ότι απαιτούνται 168 αντιδραστήρες αυτού του μεγέθους για να καλυφθούν οι απαιτήσεις σε ογκομετρικές παροχές.

Επομένως από τα παραπάνω μεγέθη υπολογίζεται ότι ο όγκος της υγρής φάσης θα πρέπει να είναι 294366 m^3 .

Για να είναι δυνατή η προσομοίωση του καθαρισμού κρίνεται απαραίτητη η τοποθέτηση υδρόφοβης μεμβράνης διαχωρισμού της υδατικής φάσης. Υπολογίζεται ότι για να είναι δυνατοί οι υπολογισμοί διαχωρισμού στο περιβάλλον του Aspen Plus, πρέπει ο κύριος όγκος νερού να κατακρατείται ή να ανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα. Ωστόσο για τους μετέπειτα υπολογισμούς γίνεται η θεώρηση ότι μαζί με το μίγμα των αλκοολών και αερίων που δεν αντέδρασαν, διαφεύγουν και 620 m^3 νερό/h από τη συστοιχία μεμβρανών.

3.1.4 Δοχείο διαχωρισμού φάσεων

Ως πρώτο βήμα διαχωρισμού των προϊόντων μετά τον αντιδραστήρα επιλέγεται ένα δοχείο ισορροπίας με σκοπό να διαχωριστούν τα αέρια που είτε παράχθηκαν είτε απέμειναν από τον αντιδραστήρα από τα υγρά συστατικά. Το δοχείο ισορροπίας μοντελοποιείται σε περιβάλλον Aspen plus και συγκεκριμένα με το μοντέλο Flash.

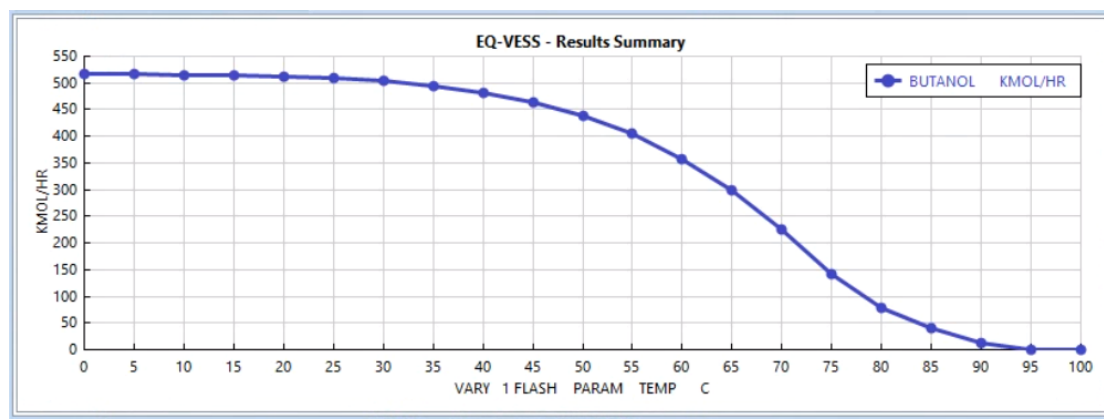
Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας. Συγκεκριμένα ελέγχεται η επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης εντός του δοχείου ισορροπίας στην ποιότητα του διαχωρισμού. Ένας δεύτερος παράγοντας που ελήφθη υπόψη ήταν η ελαχιστοποίηση της απώλειας αλκοολών στο αέριο ρεύμα.

Για την ανάλυση ευαισθησίας χρησιμοποιήθηκε το περιβάλλον του Aspen Plus. Συγκεκριμένα μελετήθηκε το διάστημα από 0°C έως και 90 °C με βήμα 5°C γιατί μετά από αυτό το σημείο εμφανίζονται προβλήματα λόγω εξάτμισης του νερού. Στον πίνακα 3.5 δίνονται οι γραμμομοριακές παροχές για τη βουτανόλη και την εξανόλη στην έξοδο του δοχείου ισορροπίας.

Συστατικό	Γραμμομοριακή παροχή (kmol/h)
Εξανόλη	342.64
Βουτανόλη	517.33

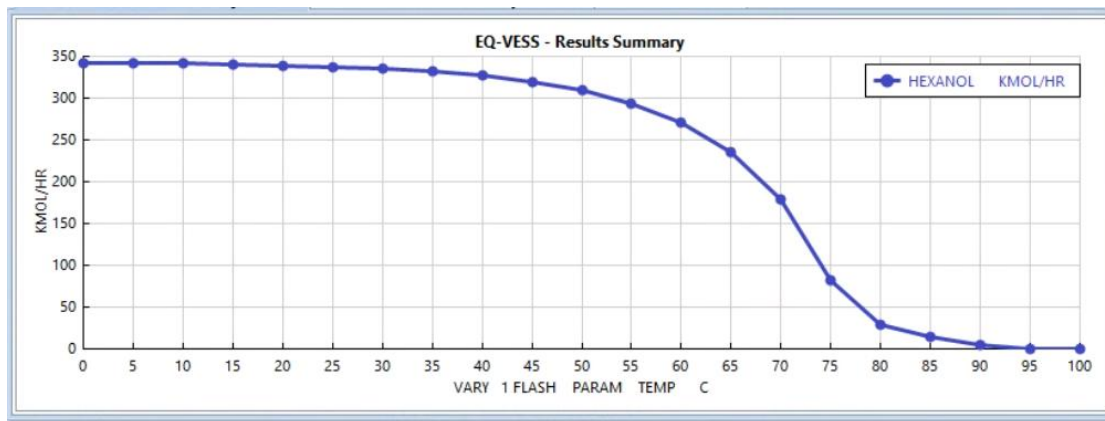
Πίνακας 3.5: Γραμμομοριακές παροχές στην έξοδο του δοχείου ισορροπίας

Τα διαγράμματα που δίνουν την επίδραση της θερμοκρασίας του δοχείου ισορροπίας στην ποσότητα της βουτανόλης αρχικά και έπειτα της εξανόλης στο υγρό ρεύμα εξόδου δίνονται παρακάτω:



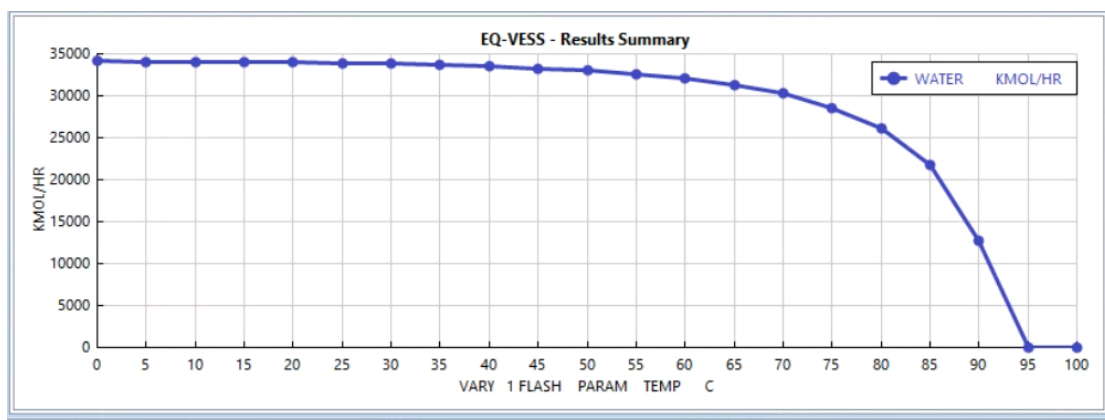
Εικόνα 3.4: Διάγραμμα επίδρασης της θερμοκρασίας στην παροχή της βουτανόλης στην υγρή φάση

Ομοίως για την εξανόλη:



Εικόνα 3.5: Διάγραμμα επίδρασης της θερμοκρασίας στην παροχή της βουτανόλης στην υγρή φάση

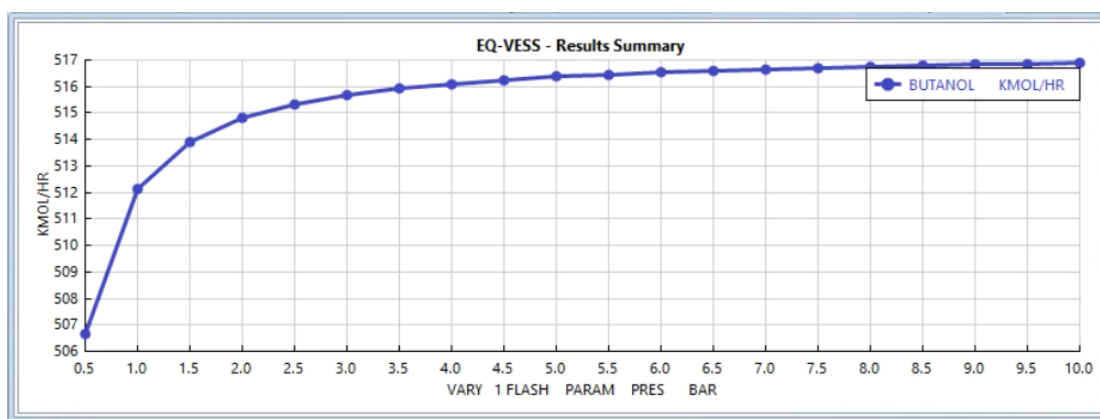
Παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται οι παροχές των αλκοολών στο υγρό ρεύμα, γεγονός που σημαίνει ότι αυξάνονται οι απώλειες του προϊόντος στην αέρια φάση. Το φαινόμενο αυτό δεν αποτελεί έκπληξη καθώς είναι λογικό όσο προσεγγίζεται το σημείο ζέσεως των αλκοολών να υπάρχει όλο και μεγαλύτερο κλάσμα των αλκοολών στην αέρια φάση. Η μελέτη αυτή λοιπόν δείχνει ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη ποσότητα αλκοολών μπορεί να ανακτηθεί από το σύστημα διαχωρισμού που ακολουθεί. Επιπλέον η χαμηλή θερμοκρασία συμφέρει και οικονομικά καθώς δεν απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας για θέρμανση ή ψύξη του συστήματος. Ωστόσο η επιλογή της χαμηλής θερμοκρασίας σημαίνει πως τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα εφαρμόζονται και για το νερό στην υγρή φάση όπως φαίνεται στην εικόνα 3.6. Το γεγονός αυτό όμως δεν αποτελεί αποτρεπτικό παράγοντα καθώς σε οποιαδήποτε περίπτωση υπάρχει απαίτηση για σύστημα διαχωρισμού του μίγματος για πλήρη αξιοποίηση των παραγόμενων αλκοολών.



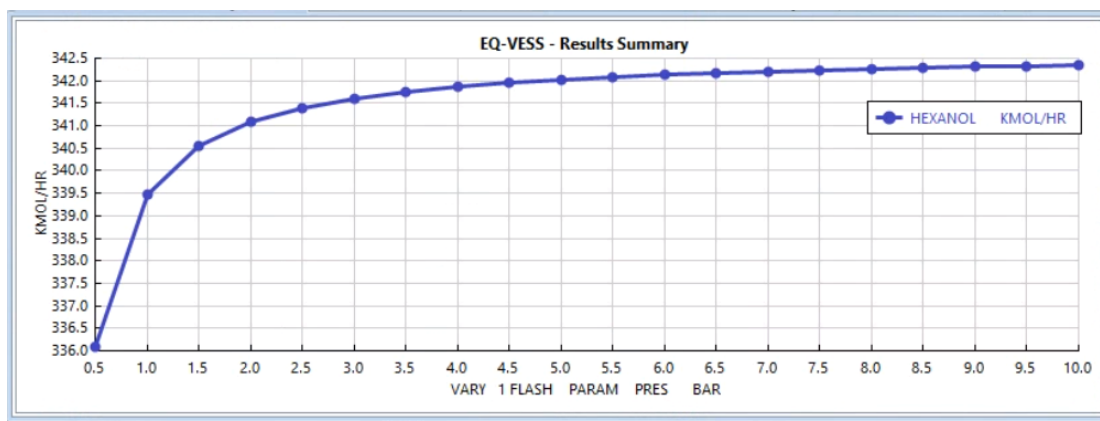
Εικόνα 3.6: Διάγραμμα επίδρασης της θερμοκρασίας στην παροχή του νερού στην υγρή φάση

Αντίστοιχα διαγράμματα κατασκευάζονται για να μελετηθεί η επίδραση της πίεσης στην ποιότητα του διαχωρισμού στο στάδιο αυτό. Οι πιέσεις που ελέγχονται ανήκουν στο διάστημα από 0,5 έως και 10 bar με βήμα 0,5bar

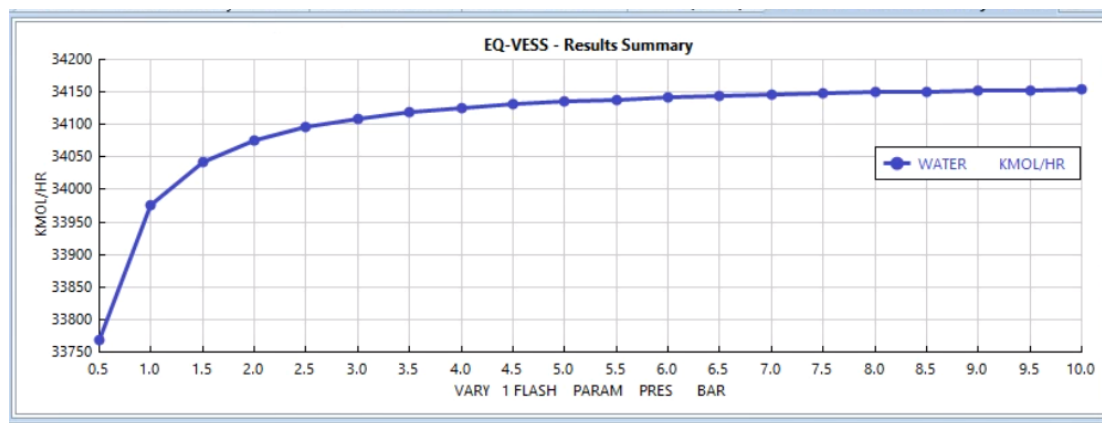
Παρακάτω δίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής:



Εικόνα 3.7: Διάγραμμα επίδρασης της πίεσης στην παροχή της βουτανόλης στην υγρή φάση



Εικόνα 3.8: Διάγραμμα επίδρασης της πίεσης στην παροχή της εξανόλης στην υγρή φάση



Εικόνα 3.9: Διάγραμμα επίδρασης της πίεσης στην παροχή της εξανόλης στην υγρή φάση

Όπως είναι αναμενόμενο λόγω παρόμοιας φυσικοχημικής συμπεριφοράς, τα τρία προφίλ μοιάζουν μεταξύ τους. Παρατηρείται από τα διαγράμματα ότι οι τιμές της πίεσης για την οποία σταθεροποιούνται οι παροχές βρίσκεται στα 4 bar κι έπειτα. Ωστόσο από τα αποτελέσματα του Aspen Plus προκύπτει ότι από τα 2,5bar κι έπειτα, η αύξηση στην ποσότητα των αλκοολών είναι μικρή ενώ ταυτόχρονα η ποσότητα του νερού που διέρχεται στην υγρή φάση ξεπερνάει κατά μια τάξη μεγέθους τη μάζα των αλκοολών γεγονός που δυσχεραίνει τους μετέπειτα διαχωρισμούς. Συγκεκριμένα η διαφορική αυτή ανάλυση εκφρασμένη σε tn/h αντί για kmol/h που παρουσιάζεται στα διαγράμματα, συνοψίζεται στον πίνακα 3.6

Μεταβολή στην πίεση (bar)	Μεταβολή στη μάζα της βουτανόλης (kg/h)	Μεταβολή στη μάζα της εξανόλης (kg/h)	Μεταβολή στη μάζα του νερού (kg/h)
2.5-2	38	32	354
3-2.5	25	21	235
3.5-3	18	15	167
4-3.5	13	11	126

Πίνακας 3.6: Πίνακας διαφορικής ανάλυσης για την επίδραση της πίεσης

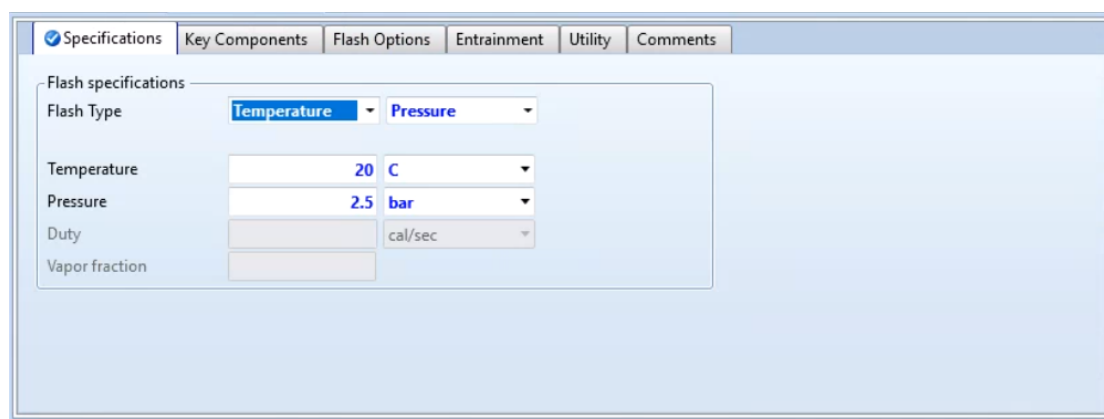
Συνολικά λοιπόν υπολογίζεται ότι από τα 2.5 bar έως τα 4 bar μπορούν να ανακτηθούν 162kg/h βουτανόλης και 136kg/h εξανόλης εισάγοντας όμως στο σύστημα διαχωρισμού επιπλέον 1.5 tn νερό/h.

Ο συνδυασμός των πληροφοριών που λαμβάνονται από τα παραπάνω διαγράμματα οδηγούν στην επιλογή των συνθηκών για το διαχωρισμό αυτό. Όπως ειπώθηκε παραπάνω, θα επιλεγθεί χαμηλή θερμοκρασία για δύο λόγους. Πρώτον για να πραγματοποιηθεί ανάκτηση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας και δεύτερον

για να ελαχιστοποιηθούν οι ενεργειακές ανάγκες. Η θερμοκρασία λοιπόν που επιλέγεται είναι $T=20^{\circ}\text{C}$

Η πίεση που θα επικρατεί στο δοχείο ισορροπίας επιλέγεται λοιπόν με βάση την παραπάνω ανάλυση να είναι $p=2.5\text{ bar}$

Οι προδιαγραφές του δοχείου ισορροπίας δίνονται στην εικόνα 3.10



Εικόνα 3.102: Συνθήκες μοντελοποίησης δοχείου διαχωρισμού φάσεων

Οι τιμές των ρευμάτων εξόδου που προκύπτουν στις συγκεκριμένες συνθήκες προκύπτουν από το Aspen Plus.

Συστατικά	Ρεύμα εισόδου (S2) kmol/h	Ρεύμα αερίου στην έξοδο (GAS) kmol/h	Ρεύμα υγρού στην έξοδο (S14) kmol/h
CO	40.6	40.0	0.6
CO ₂	216.4	179.1	37.3
H ₂	118.4	118.3	0.1
N ₂	7950.7	7851.6	99.1
H ₂ O	34172	76.1	34096
Εξανόλη	342.6	1.2	341.4
Βουτανόλη	517.3	2.0	515.3

Πίνακας 3.7: Πίνακας παροχών εισόδου και εξόδου του δοχείου ισορροπίας

Παρατηρείται ότι το δοχείο εκτόνωσης προκαλεί έναν πολύ καλό πρώτο διαχωρισμό της αέριας από την υγρή φάση επιτρέποντας τη λήψη ενός ρεύματος το οποίο αποτελείται σε πολύ μεγάλο βαθμό από νερό και τις επιθυμητές αλκοόλες.

Το ρεύμα του αερίου που προκύπτει μπορεί να ανατροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα δεδομένου ότι περιέχει σημαντικές ποσότητες αντιδρώντων και μικρότερες ποσότητες προϊόντων.

Επίσης για το σύστημα καθαρισμού γίνεται η παραδοχή ότι η σύσταση του ρεύματος που εισάγεται σε αυτό αποτελείται εξ' ολοκλήρου από νερό βουτανόλη και εξανόλη. Η παραδοχή αυτή δεν απέχει πάρα πολύ από την πραγματικότητα καθώς όπως υπολογίζεται από το Aspen Plus όντως η συντριπτική πλειοψηφία του ρεύματος αποτελείται από τις τρεις αυτές ενώσεις. Ο πίνακας που επαληθεύει την παραδοχή αυτή δίνεται παρακάτω:

Συστατικά	Κλάσμα μάζας
CO	0.000
CO ₂	0.002
H ₂	0.000
N ₂	0.004
H ₂ O	0.8879
Εξανόλη	0.0504
Βουτανόλη	0.0552

Πίνακας 3.8: Πίνακας κλασμάτων μάζας του ρεύματος εισαγωγής στο σύστημα καθαρισμού

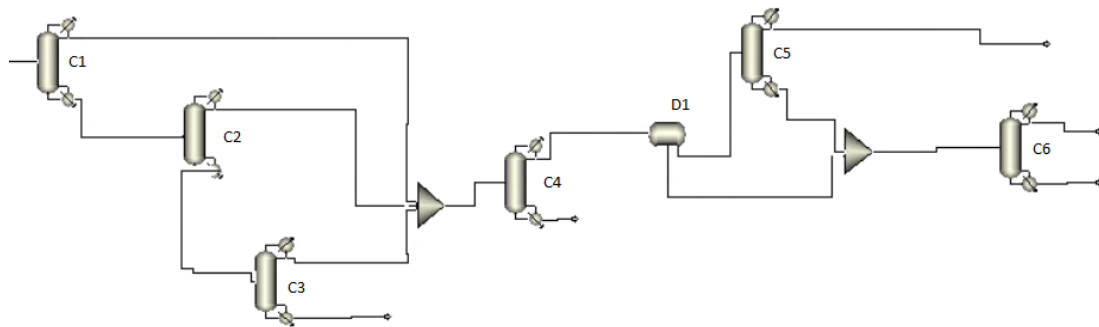
3.1.5 Σύστημα καθαρισμού

Εφόσον βιβλιογραφικά [84] προκύπτει ότι η απόσταξη είναι η πιο καθιερωμένη μέθοδος βιομηχανικής κλίμακας για το διαχωρισμό υδατικών διαλυμάτων αλκοολών, επιλέγεται αυτή για τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

Η μοντελοποίηση της απόσταξης στο Aspen Plus πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε το block DSTWU το οποίο χρησιμοποιεί τις εμπειρικές εξισώσεις των Winn-Underwood-Gilliland για την εξαγωγή αρχικών υπολογισμών που σχετίζονται με το λόγο αναρρόης και τον αριθμό των βαθμίδων της στήλης που απαιτείται για το διαχωρισμό.

Στο δεύτερο στάδιο, αντικαθίσταται το μοντέλο DSTWU με Radfrac το οποίο εκτελεί πιο ακριβείς υπολογισμούς και δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Τα δεδομένα που υπολογίστηκαν προηγουμένως εισάγονται σε αυτό το μοντέλο και εξάγονται τα αποτελέσματα των διαχωρισμών.

Η συνολική εικόνα της προσομοίωσης που καταστρώθηκε δίνεται στην εικόνα 3.11

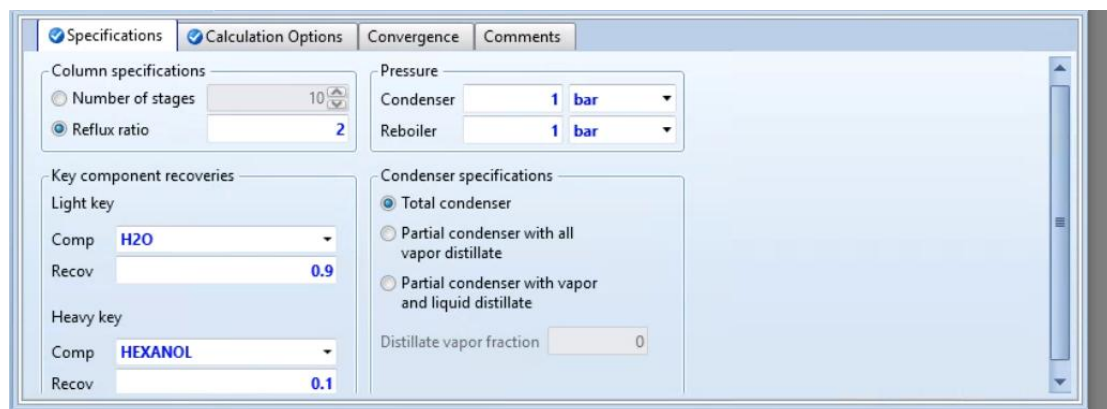


Εικόνα 3.113: Συνολική εικόνα του συστήματος καθαρισμού

Στο σημείο αυτό ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την προσομοίωση της μελετώμενης διεργασίας.

3.1.5.1 Block C1

Σε αυτό το block επιχειρείται ένας πρώτος διαχωρισμός του μίγματος αλκοολών-νερού. Τα στοιχεία του διαχωρισμού φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 3.12: Συνθήκες μοντελοποίησης στήλης C1 με το μοντέλο DSTWU

Να σημειωθεί επίσης ότι επιλέγεται να δημιουργηθεί ένας πίνακας που δίνει το λόγο αναρροής που απαιτείται συναρτήσει του αριθμού των βαθμίδων για να επιτευχθεί ο συγκεκριμένος διαχωρισμός. Ο λόγος αναρροής που εισάγεται αρχικά είναι μια πρώτη εκτίμηση. Ο πίνακας που δίνει το λόγο αναρροής συναρτήσει των βαθμίδων είναι ο εξής :

	Theoretical stages	Reflux ratio
▶	2	6.06098
▶	3	1.16933
▶	4	0.691448
▶	5	0.518877
▶	6	0.480438
▶	7	0.461066
▶	8	0.448924
▶	9	0.440493
▶	10	0.434251
▶	11	0.429421

Model Palette

Εικόνα 3.134: Προφίλ λόγου αναρροής συναρτήσει θεωρητικών βαθμίδων στη στήλη C1

Παρατηρείται ότι από τις 4 βαθμίδες και μετά η μείωση του λόγου αναρροής που επιτυγχάνεται με την προσθήκη μιας βαθμίδας είναι πολύ μικρή. Επομένως επιλέγεται N=4 βαθμίδες με λόγο αναρροής 0,69. Επίσης η στήλη DSTWU δίνει τη βέλτιστη βαθμίδα εισαγωγής του ρεύματος τροφοδοσίας να είναι η 2^η.

Στη συνέχεια λοιπόν εναλλάσσεται η DSTWU με Radfrac και χρησιμοποιούνται τα παραπάνω δεδομένα.

Εικόνα 3.14: Συνθήκες μοντελοποίησης στη στήλη C1 με το μοντέλο Radfrac

Ως σημείο εισαγωγής του ρεύματος τροφοδοσίας επιλέγεται η δεύτερη βαθμίδα και ως πίεση εισάγεται το $p=1\text{bar}$. Τα αποτελέσματα στην έξοδο της πρώτης στήλης δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

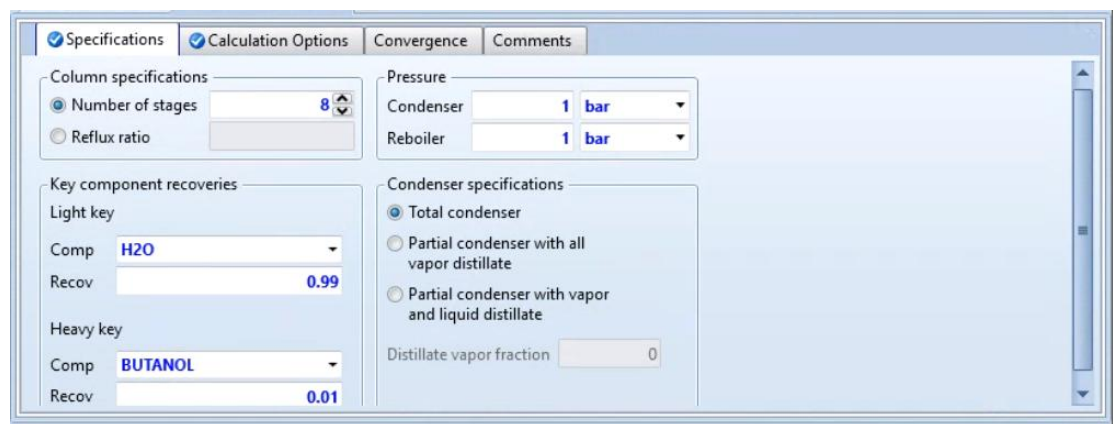
Συστατικό	Ρεύμα εισόδου S9 (tn/h)	Ρεύμα πυθμένα S11 (tn/h)	Ρεύμα κορυφής S10 (tn/h)
CO	0.00	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00	0.00
H ₂	0.00	0.00	0.00
N ₂	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	614.25	612.32	1.93
Hexanol	34.88	33.83	1.05
Butanol	38.20	36.79	1.41

Πίνακας 3.8: Αποτελέσματα διαχωρισμού στήλης C1

Όπως παρατηρείται το ρεύμα S11 περιέχει τον κύριο όγκο τους μίγματος αλκοολών και νερού οπότε είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός τους. Το ρεύμα S10 περιέχει επίσης μια σημαντική ποσότητα αλκοολών επομένως εισάγεται και αυτό σε μια αποστακτική στήλη σε μετέπειτα στάδιο της διεργασίας.

3.1.5.2 Block C2

Η στήλη αυτή χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του ρεύματος S11 στα επιμέρους στοιχεία του. Και πάλι χρησιμοποιείται το μοντέλο DSTWU αρχικά με σκοπό τον καθορισμό του λόγου αναρροής και των βαθμίδων.



Εικόνα 3.15: Συνθήκες προσομοίωσης στήλης C2 με το μοντέλο DSTWU

Και ο πίνακας του λόγου αναρροής συναρτήσει των βαθμίδων είναι:

	Theoretical stages	Reflux ratio
▶	7	207.298
▶	8	6.72953
▶	9	3.42643
▶	10	2.52837
▶	11	2.17887
▶	12	1.92834
▶	13	1.68534
▶	14	1.49544
▶	15	1.41699

Εικόνα 3.165: Προφίλ λόγου αναρροής συναρτήσει θεωρητικών βαθμίδων στη στήλη C2

Επομένως θα χρησιμοποιηθεί $N=10$ βαθμίδες και λόγος αναρροής $R=2.53$. Επιπλέον όπως προκύπτει από το DSTWU μοντέλο, το ρεύμα εισόδου στη στήλη θα πρέπει να εισαχθεί στην όγδοη βαθμίδα. Με χρήση αυτών των αποτελεσμάτων, καταστρώνεται το μοντέλο στη Radfrac.

Εικόνα 3.176: Συνθήκες προσομοίωσης της στήλης C2 με το μοντέλο Radfrac

Και πάλι επιλέγεται πίεση στη στήλη ίση με την ατμοσφαιρική. Τα δύο ρεύματα εξόδου από τη στήλη λοιπόν είναι:

Συστατικό	Ρεύμα εισόδου S18 (tn/h)	Ρεύμα κορυφής S16 (tn/h)	Ρεύμα πυθμένα S17 (tn/h)
CO	-	-	-
CO ₂	-	-	-

H ₂	-	-	-
N ₂	-	-	-
H ₂ O	612.32	6.05	606.26
Εξανόλη	33.83	0.71	33.13
Βουτανόλη	36.79	5.22	31.56

Πίνακας 3.9: Αποτελέσματα ρευμάτων της στήλης C2

Παρατηρείται ότι και στα δύο ρεύματα έχει απομείνει ποσότητα νερού. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι καθότι το νερό με τις αλκοόλες που παράγονται σχηματίζει αζεότροπο μίγμα που καθιστά το διαχωρισμό δύσκολο.

Το ρεύμα S17 θα περάσει από άλλον ένα διαχωρισμό για απομόνωση της εξανόλης ενώ το ρεύμα S16 θα συμμετέχει και αυτό σε επιπλέον διαχωρισμό σε επόμενο στάδιο της διεργασίας.

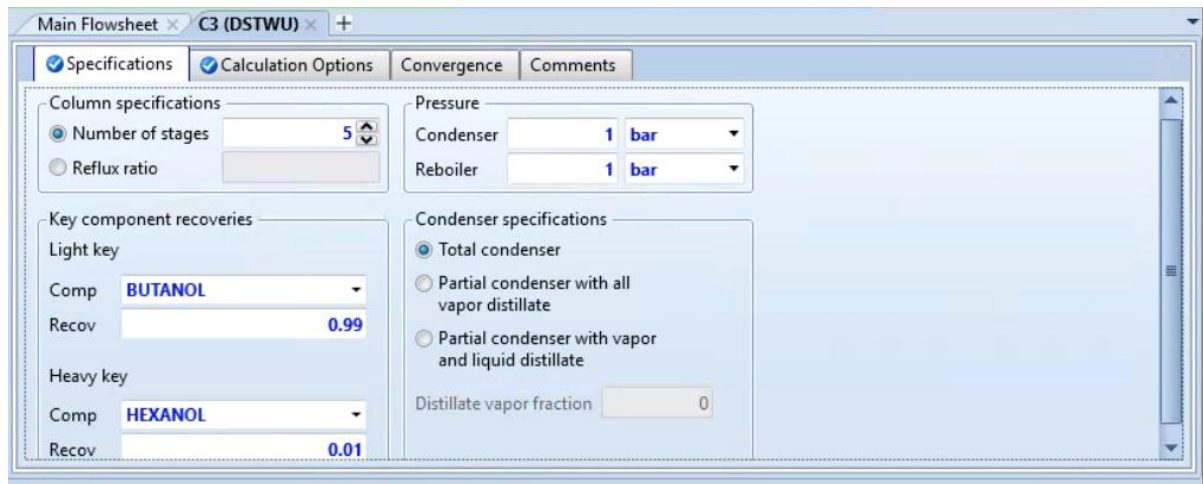
3.1.5.3 Block C3

Για το διαχωρισμό σε αυτό το σημείο θα πραγματοποιηθεί χρήση του μοντέλου DSTWU μιας και πρόκειται για την τελευταία στήλη διαχωρισμού της εξανόλης. Ο πίνακας που δίνει το λόγο αναρροής συναρτήσει των βαθμίδων για το διαχωρισμό αυτό είναι ο εξής:

Theoretical stages	Reflux ratio
5	0.743196
6	0.718868
7	0.70429
8	0.694454
9	0.687318
10	0.681879
11	0.6776
12	0.674135
13	0.671269
14	0.668858
15	0.666997

Εικόνα 3.18: Προφίλ λόγου αναρροής συναρτήσει θεωρητικών βαθμίδων στη στήλη C3

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι N=5 βαθμίδες και R=0.74. Οι προδιαγραφές που εισάγονται σε αυτήν την περίπτωση λοιπόν παρουσιάζονται παρακάτω :



Εικόνα 3.19: Συνθήκες μοντελοποίησης για τη στήλη C3

Οι τιμές που παρελήφθησαν από αυτήν τη στήλη συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Συστατικό	Ρεύμα εισόδου S18 (tn/h)	Ρεύμα κορυφής S5 (tn/h)	Ρεύμα πυθμένα S6 (tn/h)
H ₂ O	606.26	606.26	0.00
Εξανόλη	33.13	0.32	32.80
Βουτανόλη	31.561	31.25	0.32

Πίνακας 3.10: Αποτελέσματα ρευμάτων στήλης C3

Παρατηρείται ότι όντως στη στήλη καταφέρνει να διαχωριστεί η βουτανόλη από την εξανόλη. Το νερό λόγω του αζεοτρόπου μίγματος που σχηματίζει με τη βουτανόλη, παρασύρεται όπως φαίνεται στο ρεύμα της κορυφής. Το συγκεκριμένο ρεύμα επομένως απαιτεί επιπλέον επεξεργασία.

Συγκεκριμένα πραγματοποιείται χρήση ενός mixer στο Aspen Plus και ενώνονται τα τρία ρεύματα S5, S10 και S16 (τα ρεύματα κορυφής δηλαδή της παρούσας στήλης C3, της προηγούμενης C2 και της C1). Τα τρία αυτά ρεύματα εισάγονται στο σύστημα αντιμετώπισης του αζεοτρόπου μίγματος.

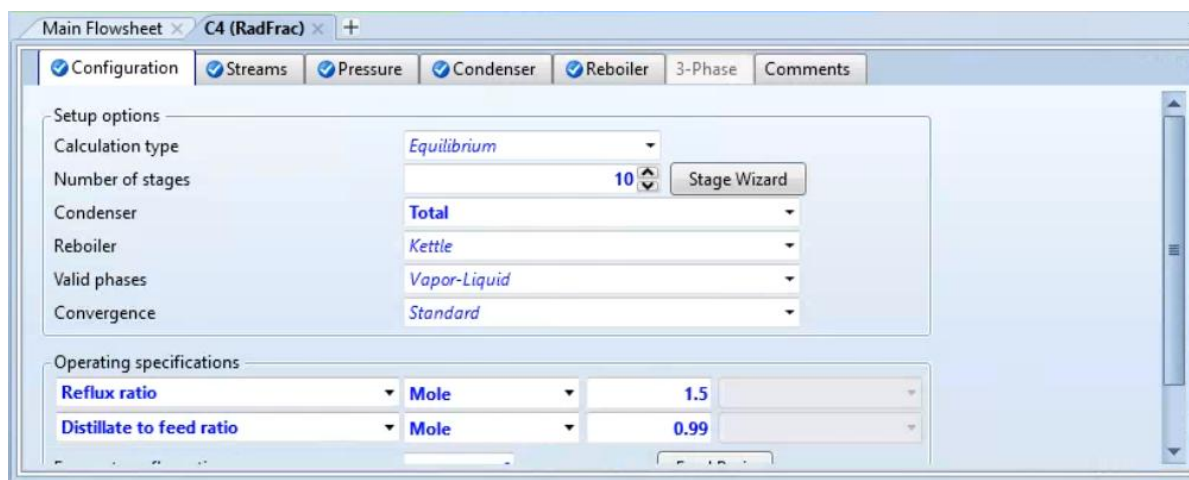
Το σύστημα αυτό αποτελείται από 1 αποστακτική στήλη (C4) και 1 decanter (D1).

3.1.5.4 Block C4

Στη στήλη αυτή εισάγονται το άθροισμα των ρευμάτων S16 και S5 που αποτελούν τα ρεύματα κορυφής των στηλών C2 και C3 αντίστοιχα. Επιπλέον εισάγεται το ρεύμα S10 που είναι το προϊόν κορυφής της στήλης C1.

Για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς έγινε χρήση και πάλι της Radfrac. Για τις στήλες αυτές πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας για την επίδραση του λόγου

αναρροής στη σύσταση του ρεύματος εξόδου και παρατηρήθηκε σχεδόν μηδενική εξάρτηση εντός των συνηθισμένων τιμών για λόγους αναρροής. Γίνεται λοιπόν η παραδοχή ότι $R=1.5$. Επίσης ο αριθμός των βαθμίδων επιλέγεται να είναι $N=10$ βαθμίδες καθώς αυτό βρέθηκε βιβλιογραφικά [85]. Οι προδιαγραφές λοιπόν για την προσομοίωση αυτή δίνονται παρακάτω



Εικόνα 3.20: Συνθήκες μοντελοποίησης στήλης C4

Τα αποτελέσματα αυτής της προσομοίωσης συνοψίζονται στον πίνακα 3.11

Συστατικά	Ρεύμα εισόδου tn/h	Ρεύμα κορυφής S22 tn/h	Ρεύμα υγρού S15 tn/h
H ₂ O	614.25	488.99	125.26
Εξανόλη	2.09	2.09	-
Βουτανόλη	37.88	37.88	-

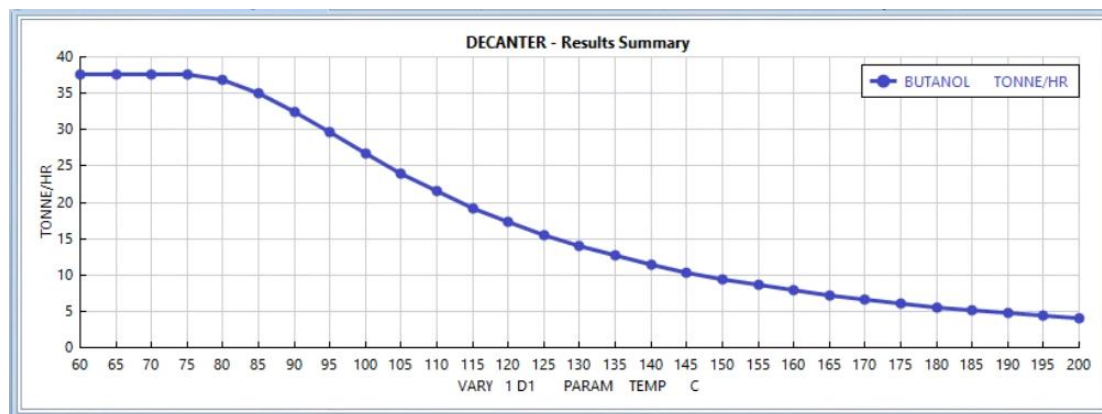
Πίνακας 3.11: Αποτελέσματα ρευμάτων στήλης C4

Και πάλι παρατηρείται δυσκολία στο διαχωρισμό των ρευμάτων βουτανόλης και νερού. Για το λόγο αυτό το ρεύμα του πυθμένα οδηγείται σε ένα decanter προς περαιτέρω διαχωρισμό.

3.1.5.5 Block D1

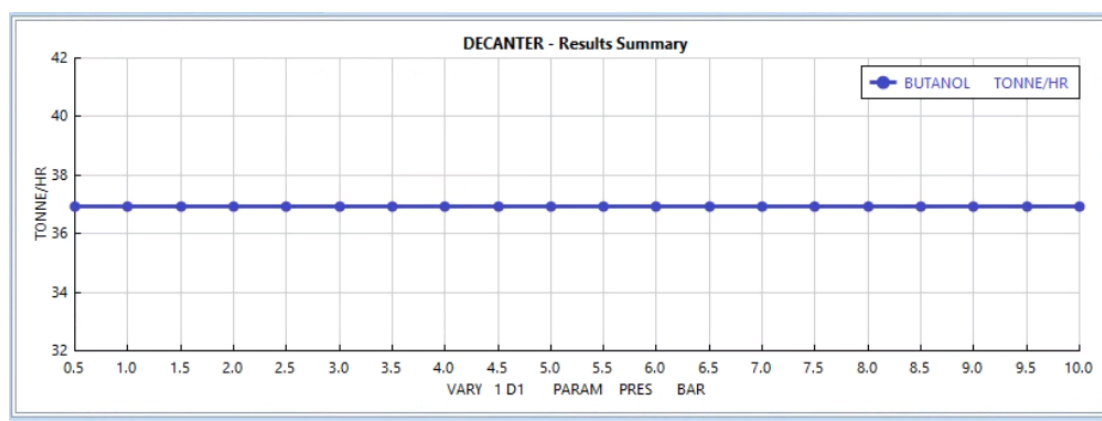
Για την προσομοίωση της διεργασίας αυτής γίνεται χρήση του block Decanter του Aspen Plus. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας του decanter πραγματοποιείται μια ανάλυση ευαισθησίας. Οι μεταβλητές οι οποίες μελετώνται είναι η πίεση και η θερμοκρασία στον decanter.

Αρχικά μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας στο κλάσμα μάζας στην έξοδο του decanter. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται το εργαλείο Model Analysis Tool του Aspen Plus. Ορίζεται ως ελεύθερη μεταβλητή η θερμοκρασία του decanter με και μελετάται το διάστημα από 60 °C έως 200 °C με βήμα 5 °C.



Εικόνα 3.217: Διάγραμμα επίδρασης θερμοκρασίας στο D1 στο διαχωρισμό της βουτανόλης

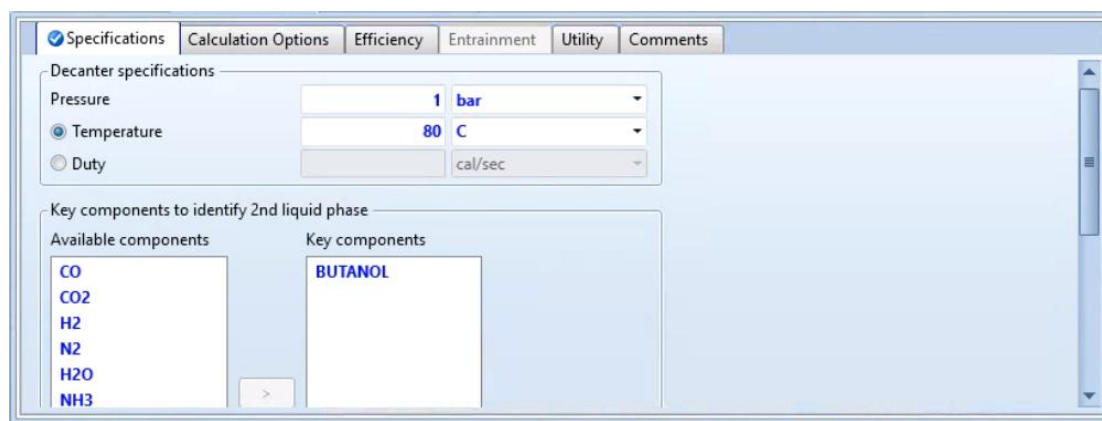
Η ίδια διαδικασία ακολουθείται με την πίεση του decanter. Συγκεκριμένα δοκιμάζεται η μεταβολή της πίεσης από πίεση 0.5 έως και 10 bar. Ωστόσο η επίδραση της πίεσης είναι μηδενική όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα



Εικόνα 3.22: Επίδραση πίεσης στο διαχωρισμό της βουτανόλης

Παρά το γεγονός ότι στο διάγραμμα επίδρασης της θερμοκρασίας παρατηρείται βέλτιστο σημείο λειτουργίας σε θερμοκρασίες κάτω των 80°C, στην πραγματικότητα για τις συνθήκες εκείνες δεν πραγματοποιείται καθόλου διαχωρισμός λόγω του κοντινού σημείου ζέσεως της βουτανόλης με το νερό. Ο διαχωρισμός αρχίζει να πραγματοποιείται από τους 80°C κι έπειτα. Όπως παρατηρείται όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται όλο και περισσότερο η ποσότητα του προϊόντος επομένως επιλέγεται ως σημείο λειτουργίας η θερμοκρασία των

80°C. Επιπλέον επιλέγεται ατμοσφαιρική πίεση εφόσον η επίδραση της είναι μηδενική στο αποτέλεσμα. Οι προδιαγραφές λοιπόν του decanter φαίνονται στην εικόνα 3.23



Εικόνα 3.23: Συνθήκες μοντελοποίησης decanter

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αυτής δίνονται στον πίνακα 3.11

Συστατικά	Ρεύμα εισόδου tn/h	Ρεύμα υγρού S29 tn/h	Ρεύμα αερίου S30 tn/h
H ₂ O	488.99	1.29	487.70
Εξανόλη	2.09	0.93	1.15
Βουτανόλη	37.88	5.77	32.12

Πίνακας 3.11: Πίνακας αποτελεσμάτων στο D1

Στη συνέχεια το ρεύμα S30 οδηγείται σε μια τελευταία αποστακτική στήλη με σκοπό το διαχωρισμό του ενώ το ρεύμα S29 εισάγεται σε μετέπειτα στήλη για τη λήψη της μέγιστης δυνατής ποσότητας προϊόντος.

3.1.5.6 Block C5

Για την προσομοίωση της απόσταξης αυτής για το διαχωρισμό βουτανόλης και νερού χρησιμοποιείται και πάλι το μοντέλο DSTWU. Το προφίλ του λόγου αναρροής συναρτήσει των βαθμίδων της στήλης δίνεται στην εικόνα 3.24.

Theoretical stages	Reflux ratio
7	3.13367
8	1.27515
9	0.871185
10	0.686206
11	0.536791
12	0.396023
13	0.336318
14	0.30891
15	0.2921

Εικόνα 3.24: Προφίλ λόγου αναρροής συναρτήσει των θεωρητικών βαθμίδων στη στήλη C5

Επομένως ο αριθμός των βαθμίδων που επιλέγεται είναι $N=8$ βαθμίδες και λόγος αναρροής $R=1.28$. Οι προδιαγραφές λοιπόν της μοντελοποίησης φαίνονται παρακάτω στην εικόνα 3.25.

Specifications window for C5 (DSTWU):

- Column specifications:
 - Number of stages: 8
 - Reflux ratio: (empty)
- Pressure:
 - Condenser: 1 bar
 - Reboiler: 1 bar
- Key component recoveries:
 - Light key (H₂O): Recov = 0.99
 - Heavy key (BUTANOL): Recov = 0.01
- Condenser specifications:
 - Total condenser (selected)
 - Partial condenser with all vapor distillate
 - Partial condenser with vapor and liquid distillate
 - Distillate vapor fraction: 0

Εικόνα 3.25: Συνθήκες μοντελοποίησης στήλης C5

Επιλέγεται ατμοσφαιρική πίεση για τη λειτουργία της στήλης και επιπλέον επιχειρείται πλήρης διαχωρισμός της βουτανόλης από το νερό. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής δίνονται στον πίνακα 3.12

Συστατικό	Ρεύμα εισόδου S30 (tn/h)	Ρεύμα πυθμένα S3 (tn/h)	Ρεύμα κορυφής S4 (tn/h)
H ₂ O	487.70	4.88	482.92
Εξάνολη	1.16	1.16	0.00
Βουτανόλη	32.12	31.80	0.32

Πίνακας 3.12: Αποτελέσματα ρευμάτων στήλης C5

Σε αυτό το στάδιο λοιπόν παρατηρείται ότι απομονώθηκε βουτανόλη 83% καθαρότητας κατά μάζα. Για τον πλήρη διαχωρισμό της βουτανόλης λοιπόν απαιτείται μια επιπλέον διάταξη στηλών.

3.1.5.7 Block D6

Το τελευταίο στάδιο απόσταξης μοντελοποιείται από δυο στήλες DSTWU σε σειρά. Για τα τεχνοοικονομικά δεδομένα η συστοιχία αυτή μπορεί να προσομοιωθεί με μια στήλη αθροίζοντας τον αριθμό των βαθμίδων που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός. Επιπλέον στο στάδιο αυτό εισάγεται και το δεύτερο ρεύμα από τον decanter δεδομένου του ότι περιέχει και αυτό περίπου 84% κατά μάζα αλκοόλες και κυρίως βουτανόλη.

Η πρώτη βαθμίδα διαχωρισμού υπολογίζεται ότι απαιτεί τουλάχιστον 7 στάδια για να πραγματοποιηθεί

▶	Minimum reflux ratio	0.0667869
▶	Actual reflux ratio	0.22802
▶	Minimum number of stages	6.78361

Εικόνα 3.26: Υπολογισμός αριθμού βαθμίδων πρώτου σταδίου διαχωρισμού

Στη δεύτερη βαθμίδα του διαχωρισμού υπολογίζεται και πάλι ο ελάχιστος απαιτούμενος αριθμός βαθμίδων με χρήση προσομοίωσης στο Aspen Plus. Στην περίπτωση αυτή, υπολογίζεται πως απαιτούνται τουλάχιστον 23 βαθμίδες για το διαχωρισμό.

▶	Minimum reflux ratio	0.0893417
▶	Actual reflux ratio	26.6268
▶	Minimum number of stages	22.3876

Εικόνα 3.27: Υπολογισμός αριθμού βαθμίδων δεύτερου σταδίου διαχωρισμού

Η πολύ μεγάλη τιμή του λόγου αναρροής που εμφανίζεται στην εικόνα 3.27 δεν είναι κάτι το οποίο πρέπει να ληφθεί υπόψη, καθώς αυτό θα επιστρέψει σε φυσιολογικές τιμές όταν επιλεγθεί η κατάλληλη τιμή για τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων.

Στη συνέχεια για να υπολογιστεί ο τελικός αριθμός των βαθμίδων, ελέγχεται το προφίλ του λόγου αναρροής συναρτήσεως των θεωρητικών βαθμίδων. Η ανάλυση αυτή παρουσιάζεται στην εικόνα 3.28

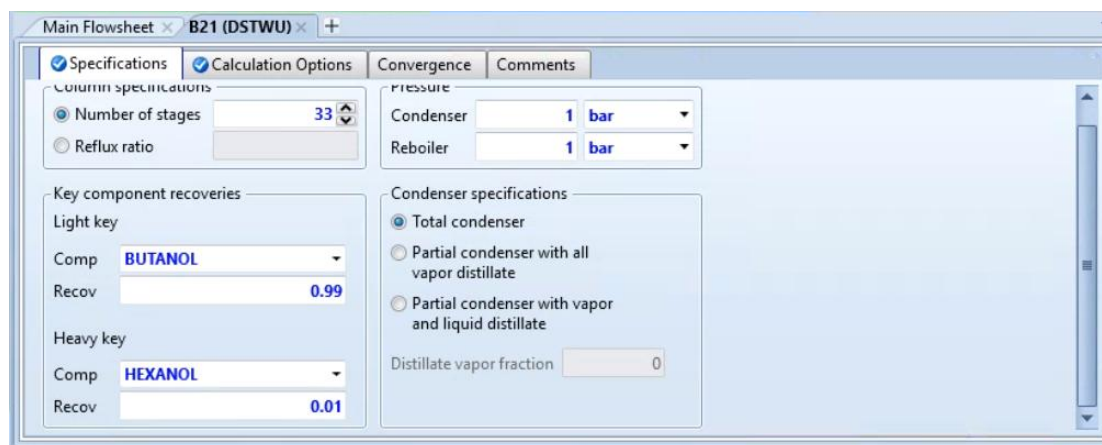
	Theoretical stages	Reflux ratio
▶	23	26.742
▶	24	4.46341
▶	25	3.22043
▶	26	2.49327
▶	27	1.9043
▶	28	1.3641

Εικόνα 3.28: Προφίλ λόγου αναρροής συναρτήσεως αριθμού θεωρητικών βαθμίδων

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα πως ο αριθμός των βαθμίδων θα πρέπει να είναι $N=26$ βαθμίδες.

Συνολικά λοιπόν για τον τελευταίο διαχωρισμό απαιτούνται $N=33$ βαθμίδες με λόγο αναρροής $R=2,49$. Η τιμή αυτή κρίνεται φυσιολογικό να είναι μεγάλη μιας και το αζεότροπο μίγμα βουτανόλης-νερού που προκύπτει, εμφανίζει δυσκολία στο διαχωρισμό του.

Οι τελικές προδιαγραφές της προσομοίωσης με το μοντέλο DSTWU παρατίθενται στην εικόνα 3.29



Εικόνα 3.29: Συνθήκες μοντελοποίησης στήλης D6

Τελικά οι συστάσεις των ρευμάτων πυθμένα και κορυφής που προκύπτουν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.13

Συστατικό	Ρεύμα εισόδου S25 (tn/h)	Ρεύμα κορυφής BUT (tn/h)	Ρεύμα πυθμένα S24 (tn/h)
H ₂ O	6.62	0.00	6.62
Εξανόλη	2.09	0.00	2.09
Βουτανόλη	37.566	36.81	0.74

Εικόνα 3.13: Αποτελέσματα ρευμάτων στήλης D6

Παρατηρείται λοιπόν ότι μετά την τελευταία αποστακτική στήλη είναι δυνατή η παραλαβή καθαρής βουτανόλης παροχής 36.81 tn/h

Αντίστοιχα από τον πυθμένα της στήλης C3 λαμβάνεται καθαρή εξανόλη με παροχή 32.80 tn/h. Αυτά τα δυο αποτελούν τα προϊόντα της διεργασίας

Με βάση λοιπόν τις τιμές εξόδου του αντιδραστήρα (πίνακας 3.4) υπολογίζεται ότι απομονώθηκε επιτυχώς το 96% της βουτανόλης και το 93,7% της εξανόλης

Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα

4.1 Σχεδιασμός Αποστακτικών Στηλών

Για το σχεδιασμό των αποστακτικών στηλών έγινε χρήση της μεθόδου και των σχέσεων από το βιβλίο «Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς» των Peters, Timmerhaus και West

Για να υπολογιστεί η διάμετρος της στήλης πρέπει προηγουμένως να βρεθεί η ταχύτητα του ατμού σε συνθήκες πλημμύρισης στη στήλη από την παρακάτω εξίσωση

$$V_{nf} = C_{sb} \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0,2} \left(\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v} \right)^{0,5} \quad (4.1)$$

Όπου:

C_{sb} : Συντελεστής Souders και Brown σε συνθήκες πλημμύρισης σε m/s

σ : η επιφανειακή τάση σε dyne/cm

ρ_v και ρ_L : οι πυκνότητες των ρευμάτων ατμού και υγρού αντίστοιχα

Ο συντελεστής Souders και Brown υπολογίζεται αφού θεωρηθεί μια μέση απόσταση μεταξύ των δίσκων της. Ως συνηθισμένη τιμή επιλέγεται η απόσταση 0,46 m ανάμεσα στους δίσκους. Επιπλέον γίνεται η παραδοχή ότι η πραγματική ταχύτητα του ατμού είναι το 80% της συνολικής ταχύτητας του ατμού σε συνθήκες πλημμύρισης. Στη συνέχεια, το εμβαδό θα δίνεται από τις σχέσεις:

$$A_n = \frac{\dot{m}_v}{V_n} \quad (4.2)$$

$$A_c = A_n + A_d \quad (4.3)$$

Όπου:

A_n : το συνολικό εμβαδό της επιφάνειας της στήλης που χρησιμοποιείται στη διεργασία διαχωρισμού

A_d : το εμβαδό της επιφάνειας του αγωγού καθόδου

A_c : το εμβαδό διατομής της στήλης

\dot{m}_v : ο ογκομετρικός ρυθμός ροής του ατμού

V_n : η πραγματική ταχύτητα του ατμού

Τέλος η διάμετρος της στήλης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$D = \left(\frac{4A_c}{\pi} \right) \quad (4.4)$$

Για τον προσδιορισμό του ύψους χρησιμοποιούνται οι εμπειρικοί κανόνες που προτείνει ο Kister. Το συνολικό ύψος της στήλης z θα δίνεται από τη σχέση :

$$z = (HETP)N \quad (4.5)$$

Όπου:

HETP : Το ύψος που είναι ισοδύναμο με μια θεωρητική βαθμίδα (Height Equivalent to a Theoretical Plate)

N: ο αριθμός των βαθμίδων ισορροπίας που απαιτούνται

Οι σχέσεις του Kister για τον υπολογισμό του HETP είναι:

$$HETP = \begin{cases} D & , \text{για } D \leq 0.5m \\ 0.5D^{0.3} & , \text{για } D > 0.5m \\ D^{0.3} & , \text{για στήλες απορρόφησης με } D > 0.5m \end{cases} \quad (4.6)$$

4.2 Μεθοδολογία Οικονομικής Ανάλυσης

4.2.1 Άμεσα Κόστη

Μετά τη συγκέντρωση του κόστους εξοπλισμού (C_P), των υλικών (C_M) και εργασίας (C_L) είναι δυνατό να υπολογιστεί το άμεσο κόστος του πρότζεκτ C_D .

$$C_D = C_P + C_M + C_L \quad (4.8)$$

Αυτά τα συνολικά κόστη λοιπόν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό όλων των άλλων κεφαλαιακών αναγκών για την κατασκευή της μονάδας.

4.2.2 Έμμεσα Κόστη

Αυτά τα έξοδα αναφέρονται στα λιγότερο εμφανή κόστη όπως για παράδειγμα φόροι, ασφάλεια και έξοδα μηχανικών. Για τη συγκεκριμένη ανάλυση αυτά υπολογίζονται ως ένα ποσοστό των άμεσων κοστών.

Το πρώτο από αυτά τα έξοδα αναφέρονται στη μεταφορά εμπορευμάτων, την ασφάλεια και τους φόρους (freight, insurance, taxes, C_{FIT}). Αυτά υπολογίζονται ως το 8% του κόστους εξοπλισμού

$$C_{FIT} = 0.08C_P \quad (4.9)$$

Το επόμενο κόστος που υπολογίζεται είναι τα γενικά έξοδα κατασκευής (construction overhead, C_O) το οποίο θεωρείται ότι είναι το 70% του κόστους εργασίας και απευθύνεται στην εγκατάσταση όλου του εξοπλισμού

$$C_O = 0.7 \cdot C_L \quad (4.10)$$

Το τρίτο και τελευταίο έμμεσο κόστος που υπολογίζεται είναι το κόστος μηχανικών (engineering, C_E) το οποίο υπολογίζεται ως το 15% του αθροίσματος κόστους εξοπλισμού και υλικών.

$$C_E = 0.15(C_P + C_M) \quad (4.11)$$

Το άθροισμα των 3 αυτών κοστών δίνει τα έμμεσα κόστη του πρότζεκτ και ολοκληρώνει τον υπολογισμό των έμμεσων δαπανών.

$$C_{ID} = C_{FIT} + C_O + C_E \quad (4.12)$$

4.2.3 Λοιπές Δαπάνες

Σε αυτήν την κατηγορία αρχικά υπολογίζεται το κόστος γυμνής εγκατάστασης (bare module, C_{BM}) το οποίο αποτελεί το άθροισμα άμεσων και έμμεσων δαπανών

$$C_{BM} = C_D + C_{ID} \quad (4.13)$$

Στη συνέχεια αυτό χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των απρόοπτων δαπανών (contingency and fee cost, C_{CF}). Θεωρείται ότι η δαπάνη αυτή είναι το 18% του C_{BM} . Η συγκεκριμένη δαπάνη αποτελεί κέρδος για την κατασκευαστική εταιρία η οποία θα

αναλάβει την κατασκευή του έργου. Αν η κατασκευή ολοκληρωθεί έγκαιρα και εντός προϋπολογισμού τότε η κατασκευαστική εταιρεία κρατάει τα χρήματα αυτά.

$$C_{CF} = 0.18C_{BM} \quad (4.14)$$

Η επόμενη δαπάνη που υπολογίζεται είναι το κόστος συνολικής μονάδας (total module, C_{TM}) η οποία αποτελεί το άθροισμα του C_{BM} και C_{CF}

$$C_{TM} = C_{BM} + C_{CF} \quad (4.15)$$

Μια άλλη δαπάνη που πρέπει να ληφθεί υπόψη στον υπολογισμό είναι το κόστος βοηθητικών παροχών (auxiliary facilities, C_{AF}). Ο υπολογισμός αυτός περιλαμβάνει το κόστος των επιπλέον κτηρίων που ενδεχομένως πρέπει να υπολογιστούν όπως τα διοικητικά κτήρια και οι αποθήκες. Στη συγκεκριμένη ανάλυση θεωρείται πως η δαπάνη αυτή είναι το 30% του κόστους της συνολικής μονάδας

$$C_{AF} = 0.3C_{TM} \quad (4.16)$$

Τέλος το κόστος πάγιου κεφαλαίου (grassroots capital ή fixed capital cost, C_{FC}) υπολογίζεται ως άθροισμα του κόστους συνολικής μονάδας

$$C_{FC} = C_{TM} + C_{AF} \quad (4.17)$$

Στη συνέχεια είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των λειτουργικών δαπανών μιας τέτοιας μονάδας.

4.2.4 Λειτουργικές Δαπάνες

Οι λειτουργικές δαπάνες της εγκατάστασης περιλαμβάνουν κόστη εργασίας, πρώτων υλών και φόρων και συνήθως υπολογίζονται σε ετήσια βάση σε δολάρια ανά έτος. Κάποιες από αυτές τις δαπάνες λαμβάνουν υπόψη τα κόστη κεφαλαίου και άλλες βασίζονται στις ανάγκες σε υλικά και ενέργεια. Η πρώτη λειτουργική δαπάνη που υπολογίζεται είναι το κεφάλαιο κίνησης (working capital, C_{WC}) το οποίο θεωρείται ότι αντιστοιχεί στο 13% του πάγιου κεφαλαίου και εκπροσωπεί τα χρήματα που είναι δεσμευμένα στη μορφή εμπορεύματος και πρώτων υλών

$$C_{WC} = 0.13C_{FC} \quad (4.17)$$

Οι δαπάνες αυτές προστίθενται στο κόστος πάγιου κεφαλαίου και δίνουν το συνολικό κόστος κεφαλαίου (total capital cost, C_{TC})

$$C_{TC} = C_{FC} + C_{WC} \quad (4.18)$$

Αυτό χρησιμοποιείται στη συνέχεια για τον υπολογισμό των ετήσιων κεφαλαιακών τελών (annual capital charges, C_{CC}). Η σχέση για τον υπολογισμό αυτών είναι

$$C_{CC} = \frac{C_D i (1+i)^n}{[(1+i)^n - 1]} \quad (4.19)$$

Όπου θεωρείται επιτόκιο 10% και διάρκεια αποπληρωμής δανείου $n=20$ έτη

4.2.4.1 Άμεσα λειτουργικά κόστη

Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν κυρίως κόστη πρώτων υλών, ενέργειας και εργασίας. Τα κόστη πρώτων υλών υπολογίζονται ως εξής: η μαζική παροχή τους \dot{m} πολλαπλασιάζεται με το κόστος ανηγμένο σε μονάδες μάζας C_B και με τις ετήσιες ώρες λειτουργίας A_H

$$C_R = C_B \cdot \dot{m} \cdot A_H \quad (4.20)$$

Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή σε όλα τα χημικά που απαιτούνται για τη διεργασία όπως είναι το νερό, το NaOH, το H₂SO₄ και το υδρογόνο. Η ίδια σχέση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των εσόδων από τα προϊόντα. Επιπλέον το κόστος λειτουργίας C_{OL} υπολογίστηκε με τον ίδιο τρόπο με αντικατάσταση της μαζικής παροχής \dot{m} με την ωριαία απαίτηση σε εργαζόμενους (0,65 εργαζόμενοι/ώρα) και το κόστος των υλικών αντικαταστάθηκε με το κόστος εργασίας των 16,1 €/εργατοώρα. Τέλος οι παροχές ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίστηκε με τον ίδιο τρόπο.

Το κόστος επιτήρησης της εργασίας (supervisory labour, C_{SL}) υπολογίστηκε σαν ένα ποσοστό 15% της λειτουργικής εργασίας για την παρούσα ανάλυση. Παρομοίως το κόστος συντήρησης και επισκευών (maintenance and repair, C_{MR}) υπολογίζεται να είναι το 6% του συνολικού σταθερού κόστους

$$C_{MR} = 0.06 C_{FC} \quad (4.21)$$

Στενά συνδεδεμένο με το κόστος συντήρησης κι επισκευών είναι το κόστος λειτουργικών προμηθειών (operating supplies cost, C_{OS}) το οποίο θεωρείται ότι είναι το 15% του C_{MR}

$$C_{OS} = 0.15C_{MR} \quad (4.22)$$

Μια ακόμη δαπάνη δαπάνη είναι τα κόστη του εργαστηρίου (laboratory expenses, C_{LE}) τα οποία καλύπτουν τον ποιοτικό έλεγχο για τις πρώτες ύλες και τα προϊόντα. Για την παρούσα ανάλυση θεωρείται ότι αυτά τα έξοδα είναι το 15% των λειτουργικών δαπανών εργασίας.

$$C_{LE} = 0.15C_{OL} \quad (4.23)$$

Το τελευταίο άμεσο λειτουργικό κόστος αναφέρεται στην ανάγκη για χρήση πατεντών για κάποιες τεχνολογίες (patents and royalties, C_{PR}). Το κόστος αυτό θεωρήθηκε ότι είναι το 3% όλων των παραπάνω άμεσων λειτουργικών δαπανών

$$C_{PR} = 0.03(C_R + C_{OL} + C_{SL} + C_{MR} + C_{OS} + C_{LE}) \quad (4.24)$$

Τέλος όλα τα άμεσα λειτουργικά κόστη αθροίζονται και προκύπτουν οι άμεσες λειτουργικές δαπάνες C_{DE}

$$C_{DE} = C_R + C_{OL} + C_{SL} + C_{MR} + C_{OS} + C_{LE} + C_{PR} \quad (4.25)$$

4.2.4.2 Έμμεσα λειτουργικά έξοδα

Στη συνέχεια είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των έμμεσων λειτουργικών δαπανών που περιλαμβάνουν φόρους, ασφάλεια και διοικητικές δαπάνες. Το πρώτο κόστος που υπολογίζεται είναι το γενικό (overhead, C_{OH}) που συμπεριλαμβάνει κόστη που σχετίζονται με την πρόσληψη των υπαλλήλων όπως για παράδειγμα έξοδα ασφάλισης, φόρους και συνταξιοδοτικά έξοδα. Αυτό υπολογίζεται ως ένα ποσοστό των C_{OL} , C_{SL} και C_{MR} . Τυπικές τιμές για το ποσοστό αυτό είναι 50-70% επομένως θεωρείται μέση τιμή 60%

$$C_{OH} = 0,60(C_{OL} + C_{SL} + C_{MR}) \quad (4.26)$$

Στη συνέχεια υπολογίζονται οι δαπάνες για τοπικούς φόρους (local taxes, C_{LT}) που θεωρείται ότι είναι το 1,5% του κόστους παγίου κεφαλαίου καθώς 1-2% είναι τυπικές τιμές

$$C_{LT} = 0.015C_{FC} \quad (4.27)$$

Παρομοίως υπολογίζονται τα έξοδα για την ασφάλεια της εγκατάστασης (insurance, C_{IN}) που υπολογίζεται ως το 0,7% του κόστους παγίου κεφαλαίου με το 0,4-1% να είναι τυπικές τιμές.

$$C_{IN} = 0.007C_{FC} \quad (4.28)$$

Τα τελευταία δύο κόστη εμπίπτουν στην κατηγορία των γενικών εξόδων. Το πρώτο είναι οι διοικητικές δαπάνες (administrative expenses, C_{AE}) που λαμβάνονται ως το 15% του κόστους λειτουργικής εργασίας

$$C_{AE} = 0.15C_{OL} \quad (4.29)$$

Το δεύτερο και τελευταίο γενικό κόστος καλύπτει τα έξοδα διανομής και διαφήμισης (distribution and marketing, C_{DM}) το οποίο θεωρείται ως το 7,5% των άμεσων λειτουργικών δαπανών

$$C_{DM} = 0.075C_{DE} \quad (4.30)$$

Τέλος όλα τα έμμεσα έξοδα αθροίζονται για να υπολογιστεί το έμμεσο λειτουργικό κόστος

$$C_{IE} = C_{LT} + C_{IN} + C_{AE} + C_{DM} + C_{OH} \quad (4.31)$$

4.2.5 Ετήσιο λειτουργικό κόστος και κόστος προϊόντος

Το ετήσιο κόστος λειτουργίας της μονάδας υπολογίζεται από τα ετήσια κόστη, τις κεφαλαιακές χρεώσεις και τα άμεσα και έμμεσα λειτουργικά κόστη

$$C_{OC} = C_{CC} + C_{DE} + C_{IE} \quad (4.32)$$

4.3 Διαστασιολόγηση στηλών

Συγκεκριμένα για τις έξι στήλες χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από τις προσομοιώσεις του Aspen Plus. Αρχικά για τον υπολογισμό του συντελεστή Souders και Brown (C_{sb}) δίνονται στον πίνακα 4.1 οι τιμές των γραμμομοριακών παροχών των ρευμάτων κορυφής και πυθμένα καθώς επίσης και οι αντίστοιχες πυκνότητες των ρευμάτων αυτών. Τέλος υπολογίζεται η τιμή του C_{sb} από το σχήμα 15.5 του βιβλίου «Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς» των Peters, Timmerhaus και West

	Στήλη C1	Στήλη C2	Στήλη C3	Στήλη C4	Στήλη C5	Στήλη C6
Ρεύμα πυθμένα L (kmol/h)	34611	34212	317	6913	677	406
Ρεύμα κορυφής V (kmol/h)	272	400	33895	27653	26752	495
Πυκνότητα ρεύματος πυθμένα ρ_L (kg/m ³)	904.5	905.9	703.9	919.0	773.5	562.0
Πυκνότητα ρεύματος κορυφής ρ_V (kg/m ³)	1.2	0.9	1.0	37.1	98.9	31.0
$\left(\frac{L}{V}\right) \left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.5}$	4.68	2.76	0.002	0.05	0.01	0.19
C_{sb}	0.005	0.009	0.09	0.035	0.08	0.05

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα για υπολογισμό συντελεστή Souders-Brown

Επιπλέον κρίνεται απαραίτητος ο υπολογισμός της επιφανειακής τάσης στα ρεύματα τροφοδοσίας. Για τον υπολογισμό αυτό λόγω της έλλειψης βιβλιογραφικών δεδομένων για το τριαδικό μίγμα νερού-βουτανόλης-εξανόλης, έγινε η θεώρηση πως το μίγμα αυτό συμπεριφέρεται ως ιδανικό και επομένως θα ισχύει η εξίσωση 4.7

$$\sigma_{mix} = \sum_{i=1}^3 \sigma_i \cdot x_i \quad (4.7)$$

Όπου:

σ_{mix} : η επιφανειακή τάση του μίγματος

σ_i : η επιφανειακή τάση των επιμέρους συστατικών στην αντίστοιχη θερμοκρασία

x_i : το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού στο ρεύμα τροφοδοσίας

Αξίζει να σημειωθεί πως ακόμα και στην πρώτη στήλη θεωρείται πως το μίγμα αποτελείται κυρίως από νερό-βουτανόλη-εξανόλη. Η θεώρηση αυτή είναι σωστή γιατί όπως αποδεικνύεται η γραμμομοριακή αναλογία των υπόλοιπων συστατικών είναι της τάξης του 1% ή και μικρότερη ανάλογα με το πόσο μεταγενέστερο στάδιο του διαχωρισμού εξετάζεται.

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας που δίνει τις επιφανειακές τάσεις των καθαρών συστατικών νερού, βουτανόλης και εξανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας.[86]

Temperature (°C)	Water	n-Butanol	n-Hexanol
	σ (mN/m)	σ (mN/m)	σ (mN/m)
25	71.53	25.71	26.14
30	70.79	25.30	25.27
35	70.44	24.49	25.02
40	69.20	24.31	24.58
45	68.25	23.79	24.08
50	67.99	23.36	23.44
55	67.08	22.12	23.12
60	66.41	21.32	22.73
65	65.40	20.86	22.39
70	64.70	20.59	21.73
75	63.70	20.05	21.13
80	62.34	19.49	20.12
85	60.97	19.11	20.05

Εικόνα 4.1: Πίνακας επιφανειακής τάσης συστατικών μίγματος

Με τη βοήθεια του πίνακα 4.1 υπολογίζονται οι τιμές της επιφανειακής τάσης στην κάθε στήλη. Τα υπόλοιπα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς αυτούς δίνονται παρακάτω:

	Στήλη C1	Στήλη C2	Στήλη C3	Στήλη C4	Στήλη C5	Στήλη C6
Γραμμομοριακό κλάσμα νερού x_w	0.974	0.893	0.900	0.928	0.981	0.437
Γραμμομοριακό κλάσμα εξανόλης x_{hex}	0.010	0.045	0.047	0.002	0.000	0.015
Γραμμομοριακό κλάσμα βουτανόλης x_{but}	0.016	0.062	0.053	0.068	0.019	0.545
Επιφανειακή τάση μίγματος (dyne/cm)	59.70	59.81	56.66	60.10	60.04	36.14

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα υπολογισμού επιφανειακής τάσης στις στήλες

Με χρήση των δεδομένων αυτών καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της ταχύτητας πλημμύρισης της κάθε στήλης με χρήση της εξίσωσης 4.1 . Επιπλέον χρησιμοποιείται η παραδοχή ότι λόγω απωλειών από τριβές στο εσωτερικό της στήλης, η πραγματική ταχύτητα πλημμύρισης θα είναι το 80% της υπολογισμένης

	Στήλη C1	Στήλη C2	Στήλη C3	Στήλη C4	Στήλη C5	Στήλη C6
Υπολογισμένη ταχύτητα πλημμύρισης V_{nf} (m/s)	0.17	0.35	0.61	0.21	0.26	0.23
Πραγματική ταχύτητα πλημμύρισης V_n (m/s)	0.14	0.28	0.49	0.17	0.21	0.19

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα ταχύτητας πλημμύρισης στις στήλες

Στη συνέχεια για τον υπολογισμό του εμβαδού της επιφάνειας της στήλης εξάγονται τα δεδομένα για τον ογκομετρικό ρυθμό παροχής της κάθε στήλης ξεχωριστά από τα αποτελέσματα των μοντελοποιήσεων στο περιβάλλον του Aspen Plus. Επιπλέον γίνεται η παραδοχή ότι ο αγωγός καθόδου καταλαμβάνει το 15% της επιφάνειας διατομής σε κάθε στήλη και επομένως το υπόλοιπο 85% είναι το εμβαδό της στήλης. Με χρήση λοιπόν των εξισώσεων 4.4 και 4.6 υπολογίζεται η διάμετρος της κάθε στήλης και το ύψος που είναι ισοδύναμο με μια θεωρητική βαθμίδα (HETP). Οι τιμές για τις ογκομετρικές παροχές του αερίου λαμβάνονται από την προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε στο Aspen Plus. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4

	Στήλη C1	Στήλη C2	Στήλη C3	Στήλη C4	Στήλη C5	Στήλη C6
Ογκομετρικός ρυθμός αερίου \dot{m}_V (m ³ /s)	2.05	3.40	7.91	3.98	1.36	0.02
Συνολικό εμβαδό επιφάνειας στήλης A_n (m ²)	15.16	12.25	16.12	23.36	6.53	0.11
Εμβαδό διατομής στήλης A_c (m ²)	17.84	14.42	18.97	27.49	7.68	0.13
Διάμετρος στήλης D (m)	4.8	4.3	4.9	5.9	3.1	0.4
HETP (m)	4.8	4.3	4.9	5.9	3.1	0.38

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα διαμέτρου και HETP στηλών

Τέλος για τον υπολογισμό του συνολικού ύψους της στήλης, λαμβάνονται τα δεδομένα για τον αριθμό των βαθμίδων από τις προσομοιώσεις του Aspen Plus. Αξίζει να σημειωθεί ότι στον τελικό αριθμό βαθμίδων πρέπει να προστεθεί άλλη μια για το σύστημα του αναβραστήρα. Τα τελικά αποτελέσματα για το ύψος, τη διάμετρο και τον αριθμό των βαθμίδων δίνονται στον πίνακα 4.5

	Στήλη C1	Στήλη C2	Στήλη C3	Στήλη C4	Στήλη C5	Στήλη C6
Αριθμός βαθμίδων N+1	5	11	6	11	9	34
Διάμετρος D (m)	4.8	4.3	4.9	5.9	3.1	0.4
Ύψος στήλης (m)	23.8	47.1	29.5	65.1	28.1	12.9

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ύψους στηλών

4.4 Κοστολόγηση εξαρτημάτων

4.4.1 Κοστολόγηση στηλών

Για την κοστολόγηση των στηλών εξήχθησαν δεδομένα από το βιβλίο «Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς» των Peters, Timmerhaus και West. Για όλες τις κοστολογήσεις θεωρείται ότι το υλικό κατασκευής των στηλών είναι ανοξείδωτος χάλυβας. Ο πίνακας 15-15 από το συγκεκριμένο βιβλίο δίνει το κόστος αγοράς των αποστακτικών στηλών συμπεριλαμβανομένης της εγκατάστασης και των βοηθητικών συναρτήσεων της διαμέτρου που υπολογίστηκε παραπάνω. Να τονιστεί ότι τα δολλάρια που υπολογίζονται αντιστοιχούν σε τιμές 2002 επομένως θα χρειαστεί μετατροπή για την εύρεση της τωρινής αξίας τους. Επειδή όμως στο συγκεκριμένο διάγραμμα δεν υπάρχουν οι τιμές των διαμέτρων που υπολογίστηκαν ότι απαιτούνται, θα πραγματοποιηθεί χρήση του «κανόνα του συντελεστή των έξι δεκάτων». Συγκεκριμένα από τον πίνακα του 15-15 βρίσκεται ότι σε διάμετρο 20 μέτρων αντιστοιχεί τιμή αγοράς αποστακτικής στήλης 3900\$/δίσκο χρησιμοποιώντας ανοξείδωτο χάλυβα για την κατασκευή του. Χρησιμοποιώντας αυτό ως αναφορά υπολογίζονται τα κόστη με χρήση της σχέσης:

$$Cost_D = 3900 \left(\frac{D}{20} \right)^{0.6} \text{ σε } \frac{\$}{\text{δίσκο}} \quad (4.33)$$

	Στήλη C1	Στήλη C2	Στήλη C3	Στήλη C4	Στήλη C5	Στήλη C6
Διάμετρος στήλης D (m)	4.8	4.3	4.9	5.9	3.1	0.4
Κόστος σε \$/δίσκο	1649	1547	1680	1878	1281	362
Αριθμός βαθμίδων	5	11	6	11	9	34
Κόστος σε \$	8247	17020	10080	20656	11530	12299

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα κοστολόγησης στηλών

Για τη μετατροπή των τιμών αυτών σε σημερινά χρήματα θα πραγματοποιηθεί χρήση του δείκτη CEPSI. Για το 2002 για το οποίο ισχύουν οι παραπάνω υπολογισμοί βρέθηκε βιβλιογραφικά ότι $CEPSI_{2002}=395.6$. Για το 2018 βρέθηκε ότι $CEPSI_{2018}=603.1$. Σε σημερινά δεδομένα λοιπόν υπολογίζεται ότι:

$$Cost_{2018} = Cost_{2002} \frac{CEPSI_{2018}}{CEPSI_{2002}} \quad (4.34)$$

	Στήλη C1	Στήλη C2	Στήλη C3	Στήλη C4	Στήλη C5	Στήλη C6
Κόστος σε \$ (2002)	8247	17020	10080	20656	11530	12299
Κόστος σε \$ (2018)	12573	25948	15367	31491	17578	18750

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα κοστολόγησης στηλών σε τιμές 2017

Το συνολικό κόστος των στηλών επομένως σε δολάρια για το έτος 2018 θα είναι 121707\$

4.4.2 Κοστολόγηση Αντιδραστήρα

Όπως αναφέρεται παραπάνω, το μέγεθος του κάθε αντιδραστήρα πρέπει να είναι 2500m³. Ανατρέχοντας στο βιβλίο «Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς» των Peters, Timmerhaus και West, βρίσκεται ότι για αντιδραστήρα αυτού του μεγέθους φτιαγμένο από ανοξείδωτο χάλυβα 316 το κόστος αγοράς ανέρχεται στα 200000\$. Δεδομένου ότι για τη συγκεκριμένη εφαρμογή απαιτούνται 168 αντιδραστήρες αυτού του μεγέθους, υπολογίζεται ότι το κόστος εγκατάστασης και αγοράς της συγκεκριμένης συστοιχίας ανέρχεται στα 32.4·10⁶ \$. Και πάλι οι τιμές αυτές αναφέρονται στο έτος 2002 επομένως απαιτείται μετατροπή σε αξία χρημάτων του 2018. Γίνεται λοιπόν και πάλι χρήση των δεικτών CEPSI για το 2002 και για το 2018. Υπολογίζεται λοιπόν:

$$\begin{aligned} Cost_{reactor,2017} &= Cost_{reactor,2002} \cdot \frac{CEPSI_{2018}}{CEPSI_{2002}} = 14.4 \cdot 10^6 \$ \cdot \frac{603.1}{395.6} \\ &= 49.39 \cdot 10^6 \$ \end{aligned}$$

4.4.3 Κοστολόγηση πύργων απορρόφησης

Για την κοστολόγηση των πύργων απορρόφησης χρησιμοποιούνται δεδομένα από το βιβλίο «Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς» των Peters, Timmerhaus και West. Αρχικά απαιτείται η διαστασιολόγηση των πύργων

αυτών. Για τον κάθε πύργο ξεχωριστά υποτίθεται ένας χρόνος παραμονής της τάξεως των δευτερολέπτων μιας και οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι αρκετά ταχείς μιας και λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις. Με βάση την παροχή των απαερίων που υπολογίστηκε παραπάνω ($403,48\text{km}^3/\text{hr}$) και με ένα χρόνο παραμονής της τάξης των 5 sec, υπολογίζεται πως ο απαιτούμενος όγκος της μιας στήλης είναι 560m^3 . Στη συνέχεια για την κοστολόγηση των στηλών αυτών πραγματοποιείται χρήση του κανόνα του συντελεστή των έξι δεκάτων. Τελικά λοιπόν προκύπτει ότι σε αξία χρημάτων 2002 το κόστος της κάθε στήλης από ανοξείδωτο χάλυβα θα είναι $659287\$$ και επομένως για τις 2 στήλες απαιτούνται $1,319 \cdot 10^6 \$$. Με αναγωγή αυτών των χρημάτων σε αξία 2018 προκύπτει ότι για τους δύο πύργους απαιτούνται $2,010 \cdot 10^6 \$$

4.4.4 Κοστολόγηση Decanter

Και πάλι αρχικά απαιτείται η διαστασιολόγηση του decanter. Για τους υπολογισμούς αυτούς βρίσκεται μέσω του προγράμματος Aspen Plus ότι η ογκομετρική παροχή εισόδου στο δοχείο είναι $496,1 \text{ m}^3/\text{h}$. Για τη δεξαμενή αυτή θεωρείται χρόνος παραμονής μία ώρα για να προλάβει να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός. Και πάλι από το βιβλίο του «Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς» των Peters, Timmerhaus και West υπολογίζεται πως για την κατασκευή μιας τέτοιας δεξαμενής από ανοξείδωτο χάλυβα απαιτούνται $210000 \$$ σε τιμές 2002. Με αναγωγή σε αξία 2018 προκύπτει ότι το κόστος για μια τέτοια δεξαμενή ανέρχεται στα $320149\$$

4.4.5 Κοστολόγηση μεμβρανών

Για τη διαστασιολόγηση των μεμβρανών που απαιτούνται, αρχικά υπολογίζεται η διάμετρος σωλήνωσης που απαιτείται με βάση την υδατική φάση του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα θεωρώντας παροχή $294366 \text{ m}^3/\text{h}$ είναι δυνατό να υπολογιστεί η διάμετρος του σωλήνα που απαιτείται. Από το βιβλίο «Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς» των Peters, Timmerhaus και West λαμβάνεται η εξίσωση

$$D_i = 0.363(\dot{m}_v)^{0.45} \rho^{0.13} \quad (4.35)$$

Όπου

D_i η διάμετρος της σωλήνωσης σε m

\dot{m}_v η ογκομετρική παροχή του υγρού σε m^3/s

ρ η πυκνότητα του υγρού σε kg/m^3

Με την εισαγωγή των τιμών στις κατάλληλες μονάδες, προκύπτει ότι η διάμετρος που προκύπτει είναι 342m. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε 92070m^2 διατομής και με μέση τιμή $20\$/\text{m}^2$ για υδρόφοβες μεμβράνες ptfe, προκύπτει ότι απαιτούνται $1,84 \cdot 10^6$ \$ για την αγορά μιας τέτοιας μεμβράνης. Επειδή όπως βρέθηκε βιβλιογραφικά [87] μια τέτοια μεμβράνη έχει συντελεστή διαχωρισμού 10, θεωρείται ότι για να πραγματοποιηθεί ο επιθυμητός διαχωρισμός απαιτείται μια συστοιχία 10 τέτοιων μεμβρανών. Επομένως το συνολικό κόστος αυτών υπολογίζεται στα $18,41 \cdot 10^6$ \$

4.4.6 Κοστολόγηση πρώτων υλών και απαιτήσεις σε ενέργεια

Για το σύνολο της διεργασίας όπως περιγράφηκε παραπάνω υπάρχουν οι εξής απαιτήσεις σε χημικά και νερό

	Ποσότητες (tn/h)	Τιμή (\$/kg)
Πύργοι απορρόφησης		
Νερό	101.79	0.265
NaOH	15.33	0.36
H ₂ SO ₄	0.06	0.24
Αντιδραστήρας		
H ₂	15.9	3.16

Πίνακας 4.7.: Πίνακας αξίας χημικών που απαιτούνται

Αξίζει να σημειωθεί ότι όπου χρειάστηκε πραγματοποιήθηκε μετατροπή από € σε \$ με βάση τη μέση τιμή ισοτιμίας για το μήνα Σεπτέμβριο 2019. Η τιμή αυτή είναι 1,1030 \$/€. Επιπλέον, οι τιμές που φαίνονται στον πίνακα 4.7 αποτελούν τη μέση τιμή για τα προϊόντα αυτά

Επιπλέον από το περιβάλλον προσομοίωσης Aspen Plus υπολογίστηκαν οι ενεργειακές απαιτήσεις των αποστακτικών στηλών. Υπολογίστηκε λοιπόν ότι για το σύνολο των 6 στηλών απαιτούνται 227MW ενέργειας

4.4.7 Κοστολόγηση εργασίας

Για το Βέλγιο βρέθηκε [88] ότι για το έτος 2018 η τιμή της εργατοώρας κοστίζει 39,7 €/εργατοώρα. Από τον Timmerhaus υπολογίστηκε ότι για το δεδομένο εξοπλισμό της διεργασίας απαιτούνται περίπου 5 εργαζόμενοι/ βάρδια. Θεωρώντας λοιπόν ότι η βάρδια αποτελείται από 8 ώρες, υπολογίζεται ότι απαιτούνται 0,625 εργαζόμενοι/ώρα

4.5 Αποτελέσματα κοστολόγησης

Τα παραπάνω αποτελέσματα συγκεντρώνονται και προκύπτουν οι 3 πάγιες δαπάνες με βάση τις οποίες υπολογίζονται οι υπόλοιπες τιμές. Οι τιμές αυτές (εκτός του κόστους εξοπλισμού) αναφέρονται σε ένα έτος λειτουργίας. Συγκεκριμένα δίνονται το κόστος εξοπλισμού $C_P=48.670.216 \text{ €}$, κόστος ηλεκτρικής ενέργειας και πρώτων υλών $C_R=517.347.440\text{€}$ και κόστος λειτουργικής εργασίας $C_{OL}=198.500\text{€}$

Όλες οι δαπάνες που αναφέρθηκαν παραπάνω υπολογίστηκαν στο Microsoft Office Excel και τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής δίνονται στον πίνακα 4.8

Κόστη	Κόστος σε €
Άμεσες Δαπάνες	
C_D	566.216.157
Έμμεσες Δαπάνες	
C_{FIT}	3.893.617
C_O	138.950
C_E	68.013.848
C_{ID}	72.046.416
Λοιπές Δαπάνες	
C_{BM}	638.262.573
C_{CF}	114.887.263
C_{TM}	753.149.836
C_{AF}	225.944.951
C_{FC}	979.094.787
Λειτουργικές Δαπάνες	
C_{WC}	127.282.322
C_{TC}	1.106.377.109
C_{CC}	66.507.537
Άμεσες Λειτουργικές Δαπάνες	
C_{SL}	29.775
C_{MR}	58.745.687
C_{OS}	8.811.853
C_{LE}	29.775
C_{PR}	17.554.891
C_{DE}	602.717.922
Έμμεσες Λειτουργικές Δαπάνες	
C_{OH}	35.384.377
C_{LT}	14.686.421

C _{IN}	6.853.663
C _{AE}	29.775
C _{DM}	45.203.844
C _{IE}	102.158.082
<hr/>	
Ετήσιο Λειτουργικό Κόστος	
C _{OC}	771.383.541

Πίνακας 4.8: Συγκεντρωτικός πίνακας οικονομικών αποτελεσμάτων

Λόγω της ύπαρξης δύο προϊόντων πρέπει να ληφθούν και τα δύο υπόψη για τον υπολογισμό του κόστους παραγωγής. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό αυτό είναι η μέθοδος φυσικών μεγεθών. Με τη μέθοδο αυτή προκύπτει μια τιμή κόστους παραγωγής που είναι ίση και για τα δύο προϊόντα. Αρχικά με βάση τις παραγωγικότητες των προϊόντων υπολογίζονται τα ποσοστά που αντιστοιχούν σε κάθε αλκοόλη. Όπως υπολογίστηκε από την προσομοίωση στο Aspen Plus, η μονάδα παράγει 36,81 tn/h βουτανόλης και 32,80 tn/h εξανόλης. Επομένως υπολογίζονται οι αναλογίες της κάθε αλκοόλης και το κάθε ποσοστό πολλαπλασιάζεται με το συνολικό ετήσιο κόστος παραγωγής. Τέλος αφού βρεθεί το ποσοστό κάθε προϊόντος στο κόστος παραγωγής, η τιμή αυτή διαιρείται με την ετήσια παραγωγή βουτανόλης και εξανόλης για να προκύψει η τιμή του κόστους παραγωγής. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής παρουσιάζονται παρακάτω:

Προϊόν	Παραγωγικότητα (tn/h)	Αναλογία	Κατανεμημένο κόστος παραγωγής (€)	Κόστος παραγωγής προϊόντος (€/kg)
Βουτανόλη	36,81	0,5289	407.955.153	1,3852
Εξανόλη	32,80	0,4711	363.428.388	1,3852

Πίνακας 4.9: Πίνακας υπολογισμού κόστους προϊόντος

Όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της μεθόδου που επιλέχτηκε για τον υπολογισμό, οι τιμές παραγωγής είναι ίδιες και για τα δύο προϊόντα. Με σύγκριση αυτών των τιμών με τις τιμές πώλησης της αγοράς, μπορεί να υπολογιστεί το περιθώριο κέρδους της μονάδας.

Η σχέση υπολογισμού του ετήσιου κέρδους είναι η εξής:

$$\Pi = (P_{But} - C_{But}) \cdot \dot{m}_{But} + (P_{Hex} - C_{Hex}) \cdot \dot{m}_{Hex} \quad (4.36)$$

Όπου:

C_i: το κόστος παραγωγής της κάθε αλκοόλης

P_i: η τιμή πώλησης κάθε αλκοόλης

\dot{m}_i : η ετήσια παραγωγή της κάθε αλκοόλης

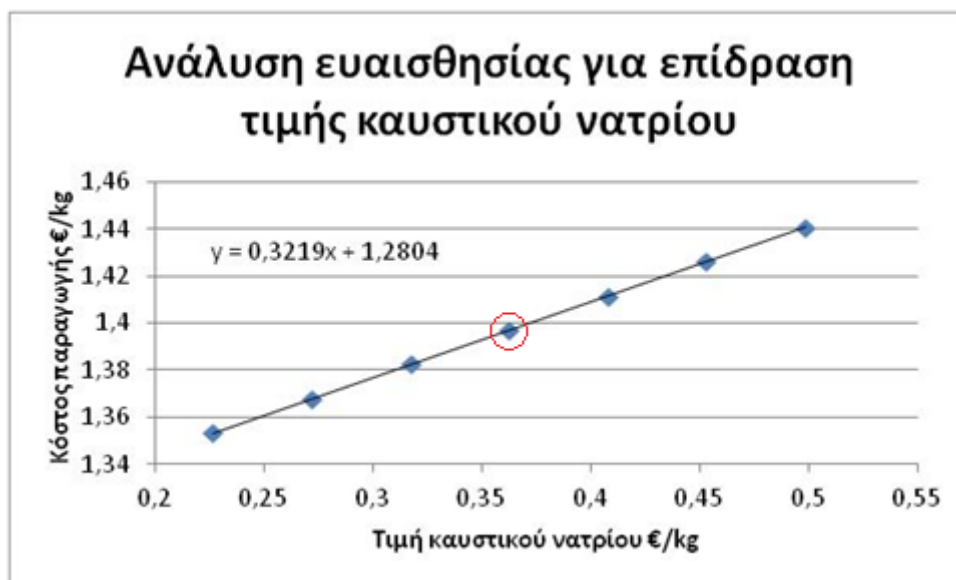
Για των υπολογισμό αυτό λοιπόν θεωρείται τιμή βουτανόλης 1,015 €/kg και εξανόλης 4 €/kg. Με αυτές τις τιμές λοιπόν υπολογίζεται ότι το κέρδος της διεργασίας αυτής θα είναι 576.978.019 €/έτος

4.5.1 Ανάλυση ευαισθησίας

Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας για να μελετηθεί η επίδραση της τιμής των πρώτων υλών στο κόστος παραγωγής των προϊόντων. Συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση της τιμής αγοράς για το NaOH, για το H₂SO₄, για το νερό, για το υδρογόνο και τέλος για την τιμή αγοράς της ηλεκτρικής ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί πως η τιμή που έχει επιλεγεί για την παραπάνω τεχνοοικονομική αξιολόγηση σημειώνεται στο διάγραμμα με έναν κόκκινο κύκλο

4.5.1.1 Επίδραση τιμής NaOH

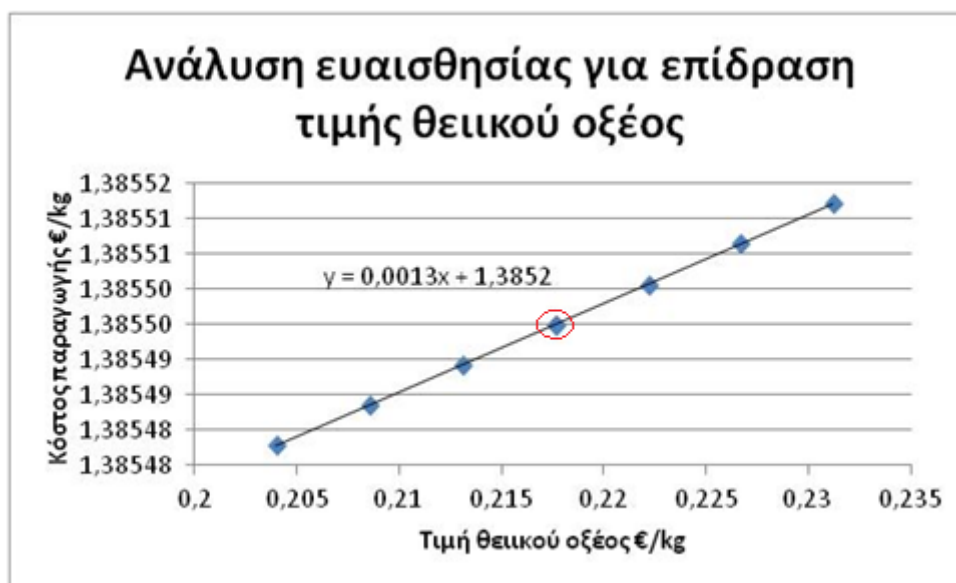
Για το καυστικό νάτριο θεωρήθηκε τιμή αγοράς 0,326 €/kg. Ωστόσο αυτό αποτελεί μια μέση τιμή και το εύρος που εξετάστηκε είναι από 0,226-0,500 €/kg. Τα αποτελέσματα για αυτή την ανάλυση ευαισθησίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.1



Διάγραμμα 4.1: Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την τιμή του NaOH

4.5.1.2 Επίδραση τιμής θειικού οξέος

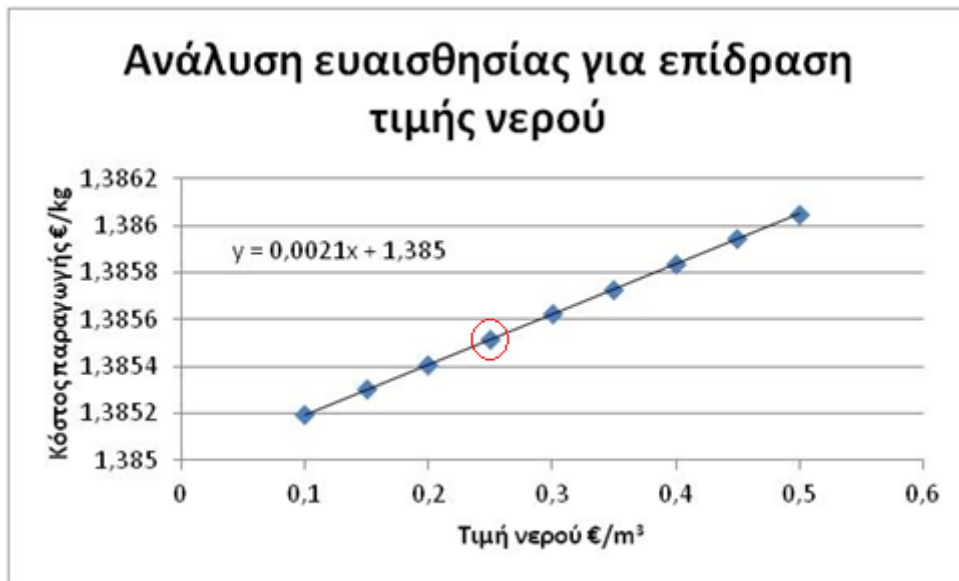
Για το θειικό οξύ θεωρήθηκε μέση τιμή αγοράς 0,218 €/kg. Η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε για τιμές αγοράς 0,217-0,230 €/kg. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.2



Διάγραμμα 4.2 Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την τιμή του H₂SO₄

4.5.1.3 Επίδραση τιμής νερού

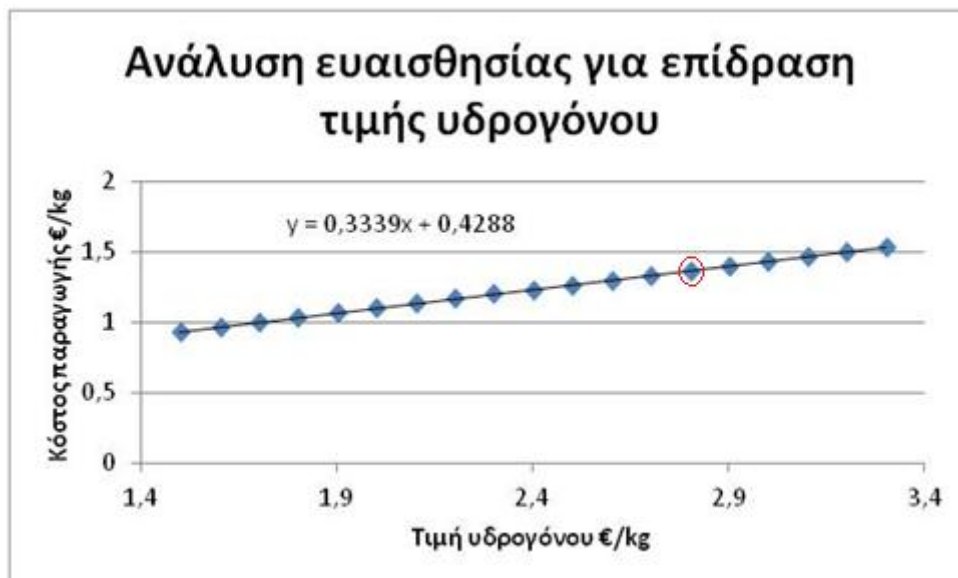
Για το νερό επιλέχθηκε μέση τιμή αγοράς 0,24 €/m³. Το εύρος τιμών που ελέγχθηκε είναι 0,1-0,5 €/m³. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης δίνονται στο διάγραμμα 4.3



Διάγραμμα 4.3: Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την τιμή του νερού

4.5.1.4 Επίδραση τιμής υδρογόνου

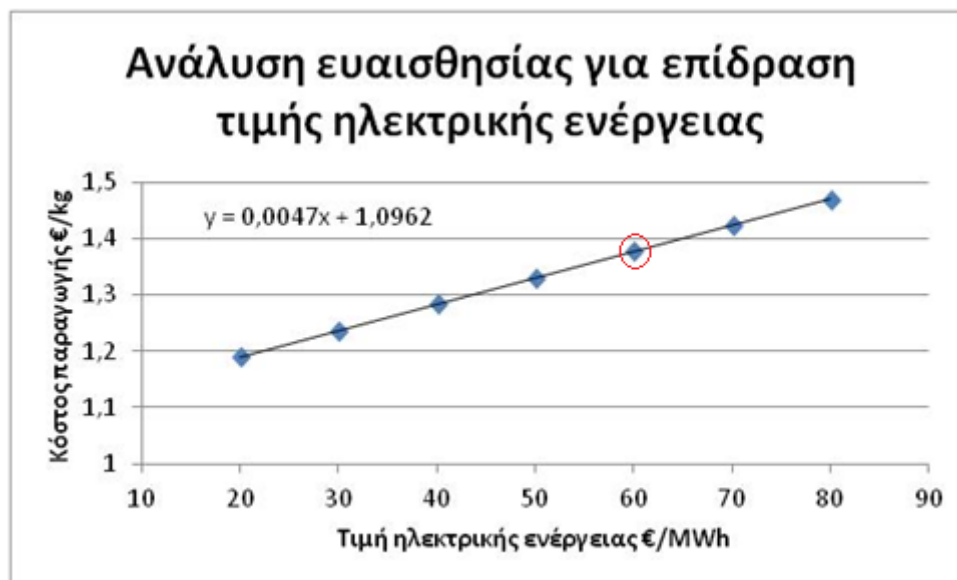
Η τιμή υδρογόνου που επιλέχθηκε είναι 2,87 €/kg. Η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε για τιμές από 1,5-3,3 €/kg. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω στο διάγραμμα 4.4



Διάγραμμα 4.4: Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την τιμή του H₂

4.5.1.5 Επίδραση τιμής ηλεκτρικής ενέργειας

Τέλος η τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας θεωρήθηκε ίση με 62 €/MWh και πραγματοποιήθηκε ανάλυση για το διάστημα 20-80 €/MWh. Το διάγραμμα 4.5 δίνει τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης.



Διάγραμμα 4.5: Ανάλυση ευαισθησίας ως προς την τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας

4.5.2 Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα από τις κλίσεις των γραμμών τάσης, τη μεγαλύτερη επίδραση στο κόστος παραγωγής την εμφανίζει πρωταρχικά η τιμή του υδρογόνου και δευτερευόντως η τιμή του καυστικού νατρίου. Αυτό είναι λογικό μιας και τόσο το υδρογόνο όσο και το καυστικό νάτριο απαιτούνται σε μεγάλες ποσότητες και επομένως αποτελούν σημαντική λειτουργική δαπάνη της μονάδας.

Επιπλέον παρατηρείται ότι τη μικρότερη επίδραση στην κόστος παραγωγής του προϊόντος την εμφανίζει το θειικό οξύ. Η παρατήρηση αυτή δεν αποτελεί έκπληξη ωστόσο καθώς η ποσότητα του συγκεκριμένου αντιδραστηρίου που χρησιμοποιείται είναι πολύ μικρή.

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για το νερό ωστόσο σε αυτήν την περίπτωση η μικρή εξάρτηση δεν προκύπτει λόγω της μικρής ποσότητας που χρησιμοποιείται αλλά λόγω της χαμηλής τιμής που έχει. Αν αναχθεί η τιμή του νερού σε €/kg παρατηρείται ότι η διαφορά του στην τιμή με τα υπόλοιπα υλικά είναι τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη. Για το λόγο αυτό παρατηρείται η μικρότερη εξάρτηση που παρουσιάζει σε σχέση με το κόστος του υδρογόνου, του καυστικού νατρίου και ακόμα και την τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας.

Συνοψίζοντας λοιπόν προκύπτει ότι ο καλύτερος τρόπος να μειωθεί το κόστος παραγωγής είναι να υπάρχει προμήθεια υδρογόνου χαμηλής τιμής και σαν δεύτερη προτεραιότητα ποσότητα καυστικού νατρίου. Αξίζει να σημειωθεί πως αν η τιμή του υδρογόνου πέσει χαμηλότερα από 2 €/kg όπως προβλέπεται για τα επόμενα 10 χρόνια [89], η τιμή του κόστους παραγωγής μπορεί να μειωθεί αρκετά και να προσεγγίσει το 1 €/kg. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται ότι μπορεί να υπάρξει αύξηση του κέρδους κατά 27,8%.

Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με βάση τα οικονομικά δεδομένα που υπολογίστηκαν παραπάνω, θεωρείται πως η λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας είναι βιώσιμη και μάλιστα ικανή να αποδώσει αρκετά έσοδα. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί πως οι παραγωγικότητες που υπολογίζονται μέσω της προσομοίωσης είναι αυξημένες και για το λόγο αυτό προκύπτουν τα αντίστοιχα αποτελέσματα

Για την εξαγωγή πιο ακριβών αποτελεσμάτων που σχετίζονται τόσο με τα οικονομικά όσο και με τις παραγωγικότητες των προϊόντων είναι απαραίτητη η προσκόμιση περαιτέρω πειραματικών δεδομένων.

Πιο συγκεκριμένα, θα πρέπει να διεξαχθούν πειράματα ώστε να μελετηθούν εκτενώς τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας εντός του αντιδραστήρα και η επίδρασή τους στην παραγωγικότητα των κυττάρων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, υπάρχουν πολλοί περιορισμοί αναφορικά με τη διαλυτοποίηση της αέριας φάσης εντός της υδατικής φάσης και οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και pH παίζουν καθοριστικό ρόλο. Οι υπολογισμοί αυτοί θα επιτρέψουν τον υπολογισμό του απαιτούμενου χρόνου παραμονής της διεργασίας, το οποίο με τη σειρά του θα δώσει τη δυνατότητα για ένα πιο λεπτομερή και ακριβή σχεδιασμό ενός τέτοιου συστήματος. Οι μεταβλητές αυτές επηρεάζουν άμεσα τις παραγωγικότητες του κάθε προϊόντος καθορίζοντας παράλληλα και τη δυνατότητα απομάκρυνσης μεγαλύτερης ποσότητας CO και CO₂. Συνεπώς μια τέτοια μελέτη θα έχει και αντίκτυπο στην τεχνοοικονομική ανάλυση του συστήματος αυτού μεταβάλλοντας το κόστος κατασκευής του αντιδραστήρα καθώς στην προσπάθεια για βελτιστοποίηση των φαινομένων μεταφοράς το κόστος μπορεί να ανέβει αρκετά λόγω των συστημάτων που θα χρησιμοποιηθούν.

Επιπλέον θα πρέπει να μελετηθούν πειραματικά διάφοροι τύποι αντιδραστήρα και πάλι με σκοπό τη βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής των αλκοολών αλλά και για την επίλυση των προβλημάτων που προκύπτουν. Ένα τέτοιο πρόβλημα είναι οι πολύ μεγάλοι όγκοι υδατικής φάσης που προκύπτουν από την ανάγκη για επεξεργασία τόσο μεγάλων όγκων αερίων. Το πρόβλημα αυτό προκύπτει επειδή για τεχνικούς λόγους πρέπει μόνο το 20-30% του όγκου του αντιδραστήρα να αποτελείται από το αέριο και σε περιπτώσεις που τα αντιδρώντα βρίσκονται στην αέρια φάση, το γεγονός αυτό οδηγεί σε ανάγκες για πολύ μεγάλους όγκους αντιδραστήρων αλλά και νερού (δεδομένου ότι οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε υδατικό περιβάλλον) επηρεάζοντας άμεσα το τεχνοοικονομικό κομμάτι. Αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με καινοτόμους σχεδιασμούς βιοαντιδραστήρων, λαμβάνοντας υπόψη πάντα και το ζήτημα των φαινομένων μεταφοράς. Οι σχεδιασμοί αυτοί πρέπει να δοκιμαστούν σε εργαστηριακό ή πιλοτικό επίπεδο για τη συλλογή των απαραίτητων δεδομένων και στη συνέχεια να βρουν εφαρμογή στις διαστάσεις οι οποίες απαιτούνται στην παρούσα προσομοίωση.

Ίσως το σημαντικότερο προαπαιτούμενο για την περαιτέρω ανάπτυξη της υπό μελέτη διεργασίας είναι το να αναπτυχθούν εργαστηριακά, με αξιοποίηση των τεχνικών της σύγχρονης βιοτεχνολογίας, νέοι μικροοργανισμοί με αυξημένη παραγωγικότητα προς τα επιθυμητά προϊόντα και με πολύ μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυτιμών για τον άνθρωπο ουσιών, που ωστόσο αποτελούν τοξίνες

για τα περισσότερα βακτήρια (π.χ. αιθανόλη, βουτανόλη). Με τον τρόπο αυτό θα μειωθεί η απαίτηση για συνεχή απομάκρυνση υγρού από τον αντιδραστήρα προς απομόνωση των προϊόντων, οδηγώντας σε μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και νερού για το σύστημα. Επίσης θα επιμηκυνθεί και ο μέσος χρόνος ζωής των κυττάρων, μειώνοντας περαιτέρω το κόστος λειτουργίας και συντήρησης της μονάδας.

Τέλος, με την πάροδο των χρόνων είναι πιθανό το ενδιαφέρον για το διαχωρισμό μιγμάτων αλκοολών με νερό να στραφεί προς νέα συστήματα μεμβρανών, ή άλλα καινοτόμα συστήματα διαχωρισμού υγρών ενώσεων (ιοντικά ρευστά – ionic liquids, προσρόφηση μεταβαλλόμενης πίεσης – pressure swing adsorption κλπ.) έναντι των καθιερωμένων τεχνικών απόσταξης. Ο λόγος έγκειται κυρίως στις μεγάλες απαιτήσεις της διαδικασίας αυτής σε ενέργεια θέτοντας έτσι περιβαλλοντολογικά ερωτήματα καθώς για τον καθαρισμό βλαβερών για την ατμόσφαιρα αερίων απαιτείται η παροχή μεγάλων ποσών ενέργειας η οποία παράγεται με κόστος την παραγωγή περισσότερων αερίων αυτού του τύπου. Για να λυθεί το πρόβλημα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ενέργεια που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές. Ωστόσο είναι πολύ πιθανό με την ανάπτυξη νέων υλικών για μεμβράνες και συστημάτων που τις αξιοποιούν πιο αποδοτικά, το ενδιαφέρον να στραφεί προς αυτήν την κατεύθυνση στο μέλλον.

Συνοψίζοντας, η δημιουργία μιας τέτοιας μονάδας με τα υπάρχοντα δεδομένα δεν είναι απαγορευτική οικονομικά, ωστόσο υπάρχουν ακόμα αρκετές μεταβλητές οι οποίες χρειάζονται βελτιστοποίηση για να είναι δυνατός ένας πιο ακριβής υπολογισμός των οικονομικών παραμέτρων.

Κεφάλαιο 6 Βιβλιογραφία

1. UNFCCC, *Adoption of the Paris Agreement*. 2015.
2. UNFCCC, *INDCs as communicated by Parties*. 2015.
3. Knutti, R., et al., *A scientific critique of the two-degree climate change target*. Nature Geoscience, 2015. **9**: p. 13.
4. UNFCCC, *United Nations Framework Convention on Climate Change*. 1992.
5. Randalls, S., *History of the 2°C climate target*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change, 2010. **1**(4): p. 598-605.
6. Collins, M.e.a., *The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2013.
7. Friedlingstein, P., et al., *Persistent growth of CO₂ emissions and implications for reaching climate targets*. Nature Geoscience, 2014. **7**: p. 709.
8. IPCC, *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I,II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014.
9. Meinshausen, M., et al., *Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 °C*. Nature, 2009. **458**(7242): p. 1158-1162.
10. Rogelj, J.e.a., *Energy system transformations for limiting end-of-century warming to below 1.5 °C*. 2015.
11. Haszeldine, R.S., *Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be?*, in *Science*. 2009.
12. Aresta, M., Forti, G, *Carbon Dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical uses*, ed. M. Aresta, Forti, G. 1987.
13. Aresta, M., *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. 2007.
14. Prakash, P.D.G.A.O.D.A.G.P.D.G.K.S., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, Second Edition*. 2009.
15. Chang-jun Liu, R.G.M., Michele Aresta, *Utilization of Greenhouse Gases*. 2003.
16. Liodakis, S., *Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία*. 2005.
17. A. Bandia, M.S., T. Weimer, K. Schaber, *CO₂ recycling for hydrogen storage and transportation —Electrochemical CO₂ removal and fixation*. Energy Conversion and Management, 1995.
18. J. Qiao, Y.L., F. Hong, J. Zhang, *A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels* Chemical Society Reviews, 2015.
19. Huei-Ru “Molly” Jhong, S.M., P. JA Kenis, *Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013. **2**(2).
20. *Creative Chemistry*. 2019; Available from: www.creative-chemistry.org.uk.
21. G. A. Olah, A.G., G. K. Surya Prakash, *Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons*. 2009.
22. B. Kumar, M.L., J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, *Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂*. Annual Review of Physical Chemistry 2013.
23. B. Mondal, J.S., F. Neese, S.Ye, *Bio-inspired mechanistic insights into CO₂ reduction*. Current Opinion in Chemical Biology, 2015. **25**.
24. M. O. Adebajo, R.L.F., *Recent Advances in Catalytic/Biocatalytic Conversion of Greenhouse Methane and Carbon Dioxide to Methanol and Other Oxygenates*. Greenhouse Gases: Capturing, Utilization and Reduction, 2012.

25. N. Ran, L.Z., Z. Chenb, J. Tao, *Recent applications of biocatalysis in developing green chemistry for chemical synthesis at the industrial scale* Green Chemistry, 2008.
26. Ζιώμας, Γ., *Ατμόσφαιρα- Ατμοσφαιρική Ρύπανση*. 2007, Αθήνα.
27. John H. Seinfeld, S.N.P., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2016.
28. Forestry, U.A.a., *Greenhouse Gas Inventory 1990-2013*. 2016.
29. Warneck, P., *Tropospheric Chemistry*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology* R.A. Meyers, Editor. 2001.
30. Jack S.-C. Liou, D.L.B., Gwendolyn R. Drake, Ralph S. Tanner, *Clostridium carboxidivorans sp. nov., a solvent-producing clostridium isolated from an agricultural settling lagoon, and reclassification of the acetogen Clostridium scatologenes strain SL1 as Clostridium drakei sp. nov.* International Journal of Systematic And Evolutionary Microbiology, 2005. **55**(5).
31. K. Liu, H.K.A., B. S.Stevenson, R. S.Tanner, M.R.Wilkins, R. L.Huhnke, *Continuous syngas fermentation for the production of ethanol, n-propanol and n-butanol*. Bioresource Technology, 2014. **151**.
32. K. Liu, H.K.A., B. S.Stevenson, R. S.Tanner, M. R.Wilkins, R. L.Huhnkea, *Mixed culture syngas fermentation and conversion of carboxylic acids into alcohols*. Bioresource Technology, 2014. **152**.
33. Mock, J., et al., *Energy Conservation Associated with Ethanol Formation from H₂ and CO₂ in Clostridium autoethanogenum Involving Electron Bifurcation*. J Bacteriol, 2015. **197**(18): p. 2965-80.
34. Oelgeschlager, E. and M. Rother, *Carbon monoxide-dependent energy metabolism in anaerobic bacteria and archaea*. Arch Microbiol, 2008. **190**(3): p. 257-69.
35. Ferry, J.G., *CO dehydrogenase*. Annu Rev Microbiol, 1995. **49**: p. 305-33.
36. Do, Y.S., et al., *Growth of Rhodospirillum rubrum on synthesis gas: conversion of CO to H₂ and poly-beta-hydroxyalkanoate*. Biotechnol Bioeng, 2007. **97**(2): p. 279-86.
37. Fitzmaurice, W.P. and G.P. Roberts, *Artificial DNA-mediated genetic transformation of the photosynthetic nitrogen-fixing bacterium Rhodospirillum rubrum*. Archives of Microbiology, 1991. **156**(2): p. 142-144.
38. Munk, A.C., et al., *Complete genome sequence of Rhodospirillum rubrum type strain (S1)*. Stand Genomic Sci, 2011. **4**(3): p. 293-302.
39. Choi, D., et al., *A techno-economic analysis of polyhydroxyalkanoate and hydrogen production from syngas fermentation of gasified biomass*. Appl Biochem Biotechnol, 2010. **160**(4): p. 1032-46.
40. Perez, J.M., et al., *Biocatalytic reduction of short-chain carboxylic acids into their corresponding alcohols with syngas fermentation*. Biotechnol Bioeng, 2013. **110**(4): p. 1066-77.
41. Drzyzga, O., et al., *New challenges for syngas fermentation: towards production of biopolymers*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015. **90**(10): p. 1735-1751.
42. John R. Phillips , H.K.A., Ralph S. Tanner, Juan R. Torres, Jyotisna Saxena, Mark R. Wilkins, Raymond L. Huhnke, *Butanol and hexanol production in Clostridium carboxidivorans syngas fermentation: Medium development and culture techniques*.
43. Tran, H.T.M., et al., *Potential use of Bacillus subtilis in a co-culture with Clostridium butylicum for acetone-butanol-ethanol production from cassava starch*. Biochemical Engineering Journal, 2010. **48**(2): p. 260-267.
44. Algayyim, S.J.M., et al., *Impact of butanol-acetone mixture as a fuel additive on diesel engine performance and emissions*. Fuel, 2018. **227**: p. 118-126.

45. Rogers, P., J.-S. Chen, and M.J. Zidwick, *Organic Acid and Solvent Production*, in *The Prokaryotes: Volume 1: Symbiotic associations, Biotechnology, Applied Microbiology*, M. Dworkin, et al., Editors. 2006, Springer New York: New York, NY. p. 511-755.
46. Wilkins, M.R. and H.K. Atiyeh, *Microbial production of ethanol from carbon monoxide*. *Current Opinion in Biotechnology*, 2011. **22**(3): p. 326-330.
47. Ueki, T., et al., *Converting Carbon Dioxide to Butyrate with an Engineered Strain of *Clostridium ljungdahlii**. *mBio*, 2014. **5**(5): p. e01636-14.
48. Michael Koepke, S.S., Fungmin Liew, Wendy Chen *Fermentation process for producing isopropanol using a recombinant microorganism*. 2012.
49. Köpke, M., et al., *Clostridium ljungdahlii* represents a microbial production platform based on syngas. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010. **107**(29): p. 13087.
50. Banerjee, A., et al., *Lactose-inducible system for metabolic engineering of Clostridium ljungdahlii*. *Applied and environmental microbiology*, 2014. **80**(8): p. 2410-2416.
51. Huang, H., et al., *CRISPR/Cas9-Based Efficient Genome Editing in Clostridium ljungdahlii, an Autotrophic Gas-Fermenting Bacterium*. *ACS Synth Biol*, 2016. **5**(12): p. 1355-1361.
52. Diender, M., A.J.M. Stams, and D.Z. Sousa, *Production of medium-chain fatty acids and higher alcohols by a synthetic co-culture grown on carbon monoxide or syngas*. *Biotechnology for Biofuels*, 2016. **9**(1): p. 82.
53. D., V., *Upgrading dilute ethanol from syngas fermentation to n-caproate with reactor microbiomes*. *Bioresource Technology*, 2014.
54. Spirito, C.M., et al., *Chain elongation in anaerobic reactor microbiomes to recover resources from waste*. *Curr Opin Biotechnol*, 2014. **27**: p. 115-22.
55. Ganigue, R., et al., *Low Fermentation pH Is a Trigger to Alcohol Production, but a Killer to Chain Elongation*. *Front Microbiol*, 2016. **7**: p. 702.
56. Singla, A., et al., *Enrichment and optimization of anaerobic bacterial mixed culture for conversion of syngas to ethanol*. *Bioresour Technol*, 2014. **172**: p. 41-49.
57. Liu, K., et al., *Continuous syngas fermentation for the production of ethanol, n-propanol and n-butanol*. *Bioresour Technol*, 2014. **151**: p. 69-77.
58. Liu, K., et al., *Mixed culture syngas fermentation and conversion of carboxylic acids into alcohols*. *Bioresour Technol*, 2014. **152**: p. 337-46.
59. Fradinho, J.C., A. Oehmen, and M.A. Reis, *Photosynthetic mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from individual and mixed volatile fatty acids (VFAs): substrate preferences and co-substrate uptake*. *J Biotechnol*, 2014. **185**: p. 19-27.
60. Drift, B. and H. Boerrigter, *Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals*. 2006.
61. Tirado-Acevedo, O., M.S. Chinn, and A.M. Grunden, *Production of biofuels from synthesis gas using microbial catalysts*. *Adv Appl Microbiol*, 2010. **70**: p. 57-92.
62. Mohammadi, M., et al., *Sustainable ethanol fermentation from synthesis gas by Clostridium ljungdahlii in a continuous stirred tank bioreactor*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012. **87**.
63. Köpke, M., et al., *Fermentative production of ethanol from carbon monoxide*. *Curr Opin Biotechnol*, 2011. **22**(3): p. 320-5.
64. Wilkins, M.R. and H.K. Atiyeh, *Microbial production of ethanol from carbon monoxide*. *Curr Opin Biotechnol*, 2011. **22**(3): p. 326-30.
65. Latif, H., et al., *Trash to treasure: production of biofuels and commodity chemicals via syngas fermenting microorganisms*. *Curr Opin Biotechnol*, 2014. **27**: p. 79-87.

66. Kapic, A., S.T. Jones, and T.J. Heindel, *Carbon Monoxide Mass Transfer in a Syngas Mixture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(26): p. 9150-9155.
67. Ahmed, A. and R.S. Lewis, *Fermentation of biomass-generated synthesis gas: effects of nitric oxide*. Biotechnol Bioeng, 2007. **97**(5): p. 1080-6.
68. Bengelsdorf, F., M. Straub, and P. Dürre, *Bacterial synthesis gas (syngas) fermentation*. Environmental Technology, 2013. **34**: p. 1639-1651.
69. Kundiyana, D.K., R.L. Huhnke, and M.R. Wilkins, *Effect of nutrient limitation and two-stage continuous fermentor design on productivities during "Clostridium ragsdalei" syngas fermentation*. Bioresour Technol, 2011. **102**(10): p. 6058-64.
70. Kundiyana, D.K., et al., *Effect of temperature, pH and buffer presence on ethanol production from synthesis gas by "Clostridium ragsdalei"*. Bioresour Technol, 2011. **102**(10): p. 5794-9.
71. Saxena, J. and R.S. Tanner, *Optimization of a corn steep medium for production of ethanol from synthesis gas fermentation by Clostridium ragsdalei*. World J Microbiol Biotechnol, 2012. **28**(4): p. 1553-61.
72. Ragauskas, A.J., et al., *The Path Forward for Biofuels and Biomaterials*. Science, 2006. **311**(5760): p. 484.
73. Yasin, M., et al., *Microbial synthesis gas utilization and ways to resolve kinetic and mass-transfer limitations*. Bioresour Technol, 2015. **177**: p. 361-74.
74. Yasin, M., et al., *Effect of internal pressure and gas/liquid interface area on the CO mass transfer coefficient using hollow fibre membranes as a high mass transfer gas diffusing system for microbial syngas fermentation*. Bioresour Technol, 2014. **169**: p. 637-643.
75. Munasinghe, P.C. and S.K. Khanal, *Syngas fermentation to biofuel: evaluation of carbon monoxide mass transfer coefficient (kLa) in different reactor configurations*. Biotechnol Prog, 2010. **26**(6): p. 1616-21.
76. Ungerman, A.J. and T.J. Heindel, *Carbon monoxide mass transfer for syngas fermentation in a stirred tank reactor with dual impeller configurations*. Biotechnol Prog, 2007. **23**(3): p. 613-20.
77. Birch, D. and N. Ahmed, *Gas sparging in vessels agitated by mixed flow impellers*. Powder Technology, 1996. **88**(1): p. 33-38.
78. Hensirisak, P., et al., *Scale-up of microbubble dispersion generator for aerobic fermentation*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2002. **101**(3): p. 211-227.
79. Bredwell, M.D. and R.M. Worden, *Mass-transfer properties of microbubbles. 1. Experimental studies*. Biotechnol Prog, 1998. **14**(1): p. 31-8.
80. Bredwell, M.D., P. Srivastava, and R.M. Worden, *Reactor Design Issues for Synthesis-Gas Fermentations*. Biotechnol Prog, 1999. **15**(5): p. 834-844.
81. Zhang, Y., et al., *Autohydrogenotrophic Denitrification Using the Membrane Biofilm Reactor for Removing Nitrate from High Sulfate Concentration of Water*. Archaea (Vancouver, B.C.), 2018. **2018**: p. 9719580-9719580.
82. Munasinghe, P.C. and S.K. Khanal, *Syngas fermentation to biofuel: evaluation of carbon monoxide mass transfer and analytical modeling using a composite hollow fiber (CHF) membrane bioreactor*. Bioresour Technol, 2012. **122**: p. 130-6.
83. Berzin, V., M. Tyurin, and M. Kiriukhin, *Selective n-butanol production by Clostridium sp. MTButOH1365 during continuous synthesis gas fermentation due to expression of synthetic thiolase, 3-hydroxy butyryl-CoA dehydrogenase, crotonase, butyryl-CoA dehydrogenase, butyraldehyde dehydrogenase, and NAD-dependent butanol dehydrogenase*. Appl Biochem Biotechnol, 2013. **169**(3): p. 950-9.
84. Daniell, J., et al., *Low-Carbon Fuel and Chemical Production by Anaerobic Gas Fermentation*. Adv Biochem Eng Biotechnol, 2016. **156**: p. 293-321.

85. Luyben, W.L., *Control of the Heterogeneous Azeotropic n-Butanol/Water Distillation System*. Energy & Fuels, 2008. **22**(6): p. 4249-4258.
86. Cheng, K.K. and C. Park, *Surface tension of dilute alcohol-aqueous binary fluids: n-Butanol/water, n-Pentanol/water, and n-Hexanol/water solutions*. Heat and Mass Transfer, 2017. **53**(7): p. 2255-2263.
87. Liu, G., et al., *Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011. **19**(1): p. 40-44.
88. Eurostat, *Hourly Labour Costs*.
89. Glenk, G. and S. Reichelstein, *Economics of converting renewable power to hydrogen*. Nature Energy, 2019. **4**(3): p. 216-222.