



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Τμήμα
Χημικών
Μηχανικών

ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΦΕ



ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΑΝΟΥΣΟΠΟΥΛΟΣ

Φεβρουάριος 2021



ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ – ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΦΕ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΠΑΝΟΥΣΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΙΩΑΝΝΗΣ Κ. ΚΟΥΚΟΣ

ΠΑΤΡΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Επιβλέπων της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο Δρ. Ιωάννης Κ. Κούκος, Καθηγητής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών, ο οποίος με τις πολύτιμες γνώσεις και εμπειρίες του συνεισέφερε καθοριστικά στην εκπόνησή της. Θέλω να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες για την καθοδήγησή του και την αρμονική μας συνεργασία. Ιδιαίτερη συμμετοχή για την ολοκλήρωση αυτή της εργασίας είχε επίσης ο διδακτορικός φοιτητής Dheskali Entrit, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη βοήθεια του.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αξιοποίηση και επεξεργασία του μεγάλου όγκου αποβλήτων που παράγεται αποτελεί κρίσιμο πρόβλημα του 21^{ου} αιώνα. Η άμεση απόρριψη των αποβλήτων σε χώρους εκταφής είναι επιβλαβής για το περιβάλλον, εφόσον τα περισσότερα είναι τοξικά για το οικοσύστημα. Ένα από αυτά τα απόβλητα, που παράγεται κυρίως στις χώρες που καταναλώνουν καφέ, είναι το υπόλειμμα έπειτα την παραγωγή του ροφήματος εσπρέσο, το οποίο ονομάζεται «κατακάθι» ή Spent Coffee Grounds (SCG). Ο καφές εσπρέσο είναι ο πιο διαδεδομένος και έχει τη υψηλότερη κατανάλωση. Το κατακάθι που παράγεται από τον εσπρέσο πρέπει να επεξεργάζεται, όχι μόνο λόγω της υψηλής κατανάλωσης του αλλά και επειδή έχει σημαντική περιεκτικότητα σε οργανικές ενώσεις, που προκαλούν αύξηση της οικοτοξικότητας με την απόρριψή τους. Η αύξηση της παγκόσμιας περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης, οι αυστηρότερες κανονιστική ρυθμίσεις σχετικά με τη διάθεση αποβλήτων και την προβλεπόμενη μείωση των ορυκτών πόρων στο προσεχές μέλλον, έχουν οδηγήσει την έρευνα προς την εφαρμογή βιώσιμων στρατηγικών στη βιομηχανία. Η έρευνα έχει στραφεί στην επεξεργασία και τους τρόπους αξιοποίησης των SCGs, τον παραγόμενο όγκο ανά τον κόσμο, μεθόδους εναπόθεσης και την πιθανή συμμετοχή των καφετεριών σε ένα εγχείρημα ανακύκλωσης των SCGs. Η ανακύκλωση των αποβλήτων σε ενέργεια και προϊόντα προστιθέμενης αξίας είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος επίλυσης του προβλήματος πολλών χωρών που αντιμετωπίζουν σοβαρή πρόκληση στην αντιμετώπιση τεράστιων αποβλήτων που παράγονται καθημερινά λόγω της αύξησης του πληθυσμού, της βιομηχανικής ανάπτυξης και της ανθρώπινης κατανάλωσης. Η ανακύκλωση αποβλήτων προσφέρει πολλά περιβαλλοντικά, κοινωνικά και οικονομικά οφέλη.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται ο σχεδιασμός μονάδας επεξεργασίας του κατακαθίου από τον καφέ εσπρέσο (Spent Coffee Grounds), που έχει ως βάση την πόλη της Πάτρας, Ελλάδα. Η μονάδα παράγει προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, βιοκαύσιμα και ενέργεια για την κάλυψη των αναγκών της. Τα παραγόμενα προϊόντα είναι αντιοξειδωτικά, βιοντίζελ και βιοπολυμερή (PHAs). Ο σχεδιασμός του συνολικού έργου γίνεται με βάση την ετήσια παραγωγή SCGs της πρωτεύουσας πόλης της Αχαΐας, την Πάτρα. Τα στοιχεία για την κατανάλωση καφέ λαμβάνονται για το έτος 2018. Η μέση ετήσια κατά κεφαλή κατανάλωση καφέ βρέθηκε να είναι 5.4 κιλά ανά καταναλωτή για την Ελλάδα [1]. Ο εκτιμώμενος πληθυσμός του Δήμου Πατρέων υπολογίζεται σε 217,000 μόνιμους κατοίκους. Συνεπώς, η ετήσια κατανάλωση καφέ για τον Δήμο της Πάτρας υπολογίζεται να είναι 1,171,800 kg/y. Η αναλογία καφέ - υπολείμματος στη διεργασία παραγωγής του καφέ είναι 1:1, με αποτέλεσμα η παραπάνω καταναλισκόμενη ποσότητα καφέ να αντιστοιχεί και στην παραγόμενη ποσότητα υπολείμματος καφέ (SCGs) για τον Δήμο Πατρέων. Λόγω της μικρής δυναμικότητας, η παραγωγή θα λαμβάνει μέρος μία φορά την εβδομάδα. Υποθέτουμε πως το 5% δεν δύναται να περισυλλεχθεί, λόγω οικιακής χρήσης. Οπότε η δυναμικότητα ορίζεται να είναι περίπου το 95% της συνολικής παραγόμενης ποσότητας κατακαθίου, δηλαδή 1.11 kt/y.

Η μονάδα αποτελείται από πέντε τμήματα με βάση την παραγωγική διαδικασία του κάθε προϊόντος. Σε πρώτο στάδιο γίνεται επεξεργασία του κατακαθίου, όπου εξάγονται τα αντιοξειδωτικά με παραγωγή 15 t/y. Από το στερεό υπόλειμμα που απομένει, σε δεύτερο στάδιο, εξάγεται το έλαιο. Το έλαιο, σε τρίτο στάδιο μετατρέπεται σε βιοντίζελ με παραγωγή 157 t/y. Το στερεό απολιπομένο κατακάθι (Defatted SCG) σε τέταρτο στάδιο χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα σε βιοδιεργασία για την παραγωγή βιοπολυμερών (PHBs), με παραγωγή 151 t/y. Τα στερεά που απομένουν στην τέταρτη μονάδα χρησιμοποιούνται ως καύσιμη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού. Το κόστος πάγιου κεφαλαίου βρίσκεται να είναι 45.56 M\$ και το κόστος παραγωγής 12.92 M\$. Με τις τιμές πώλησης των προϊόντων, για τα αντιοξειδωτικά 40,000 \$/t, για το βιοντίζελ 937 \$/t και για τα PHB 3,000 \$/t κρίνεται ασύμφορο το έργο.

SUMMARY

Utilization and treatment of the large volume of the generated waste is a critical problem of the 21st century. Immediate dumping of waste at landfills is harmful to the environment, as most are toxic to the ecosystem. One of these wastes, which is mainly produced in the consuming countries, is the residue after the production of the espresso drink, which is called "sediment" or Spent Coffee Grounds (SCG). Espresso coffee is the most common and has the highest consumption. The espresso produced from espresso must be processed, not only because of its high consumption but also because it has a significant content of organic compounds, which cause an increase in ecotoxicity caused by their disposal. Increasing global environmental awareness, stricter regulations on waste disposal and the projected reduction of mineral resources shortly, have led researchers to implement sustainable strategies in the coffee industry. The research is focused on the processing and utilization of SCGs, the volume produced worldwide, deposition methods and the possible involvement of cafes in an SCGs recycling project. Recycling waste into energy and value-added products is an effective way to solve the problem of many countries facing serious challenges in dealing with the waste generated daily due to population growth, industrial development and human consumption. Waste recycling offers many environmental, social and economic benefits.

In the present diploma thesis, the design of a spent coffee processing unit, based in the city of Patras, Greece, is studied. The unit produces high value-added products, biofuels and energy to meet its needs. The products are antioxidants, biodiesel and biopolymers (PHAs). The design of the overall project is based on the annual production of SCGs in the capital city of Achaia, Patras. The data on coffee consumption are obtained for the year 2018. The average annual per capita coffee consumption was found to be 5.4 kg per consumer for Greece [1]. The estimated population of the Municipality of Patras is estimated at 217,000 permanent residents. Therefore, the annual coffee consumption for the Municipality of Patras is estimated to be 1,171,800 kg/y. The coffee - residue ratio in the beverage production process is 1:1, with the result that the above amount of coffee consumed corresponds to the amount of coffee residue produced (SCGs) for the Municipality of Patras. Due to the small capacity, the production will take place once a week. Assume that 5% cannot be collected due to home use. So, the capacity is set to be about 95% of the total amount of sediment produced, ie 1.11 kt/y.

The unit consists of five parts based on the production process of each product. In the first stage, the sediment is processed, where the antioxidants are extracted with a production of 15 t/y. From the remaining solid residue, in the second stage, the oil is extracted. The oil, in the third stage, is converted into biodiesel with a production of 157 t/y. Defatted SCG in the fourth stage is used as a source of carbon in bioprocessing for the production of biopolymers (PHBs), with a production of 151 t/y. The solids remaining in the fourth unit are used as fuel for the production of electricity and steam. The cost of fixed capital is found to be 45.56 M\$ and the cost of production 12.92 M\$. With the selling prices of the products, for the antioxidants 40,000 \$/t, for the biodiesel 937 \$/t and the PHB 3,000 \$/t, the project is considered unprofitable.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
SUMMARY	3
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
2. ΚΑΦΕΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΕΣΠΡΕΣΣΟ (SCG).....	8
2.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΦΕ.....	8
2.1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΚΑΦΕ	8
2.1.2 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΤΟΥ ΚΑΡΠΟΥ	8
2.1.3 ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	10
2.1.4 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΕΞΑΓΩΓΕΣ	11
2.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΨΗΣΙΜΑΤΟΣ ΚΑΦΕ (SCG).....	12
2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ (SCG).....	14
2.3.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑ.....	14
2.3.2 ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ.....	15
2.3.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΛΙΚΩΝ	16
3. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ, ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ & PHAs.....	17
3.1 ΒΙΟ-BASED ΠΡΟΙΟΝΤΑ	17
3.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ & ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ	19
3.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	19
3.2.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ	19
3.2.3 ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΣΤΟΝ ΚΑΦΕ ΚΑΙ ΣΤΟ ΚΑΤΑΚΑΘΙ.....	21
3.2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΚΑΤΑΚΑΘΙ ΤΟΥ ΚΑΦΕ.....	24
3.3 ΕΛΑΙΟ ΑΠΟ SCGs.....	24
3.3.1 ΕΞΑΓΩΓΗ SOXHLET	25
3.3.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ.....	26
3.3.3 ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	27
3.4 ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	29
3.4.1 ΓΕΝΙΚΑ	29
3.4.2 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	29
3.4.3 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΑΞΙΑ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	30
3.4.4 ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΦΕ	31
3.5 PHAs & PHB	31
3.5.1 ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	31
3.5.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ PHAs & PHB	32
4. ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ, ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ Phb	34
4.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ	34
4.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	34
4.1.2 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ	34

4.1.3	ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	36
4.2	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ.....	40
4.2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	40
4.2.2	ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ.....	41
4.3	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	44
4.3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	44
4.3.2	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	44
4.3.3	ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ....	53
4.4	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΡΗΒ (UPSTREAM)	62
4.4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	62
4.4.2	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ UPSTREAM ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΡΗΒ	63
4.4.3	SEED FERMENTORS.....	65
4.4.4	ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	65
4.4.5	ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ R-101	66
4.5	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΡΗΒ (DOWNSTREAM)	66
4.5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	66
4.5.2	ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ & ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	67
4.6	ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	76
4.6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	76
4.6.2	ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	76
4.6.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	78
5.	ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	69
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	69
5.2	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΤΡC.....	69
5.2.1	ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ, FCI.....	69
5.2.2	ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ, C _{RM}	69
5.2.3	ΚΟΣΤΟΣ ΑΜΕΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ, C _{OL}	70
5.2.4	ΚΟΣΤΟΣ ΒΟΗΘΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΟΧΩΝ, C _{UT}	71
5.2.5	ΑΜΕΣΗ ΚΟΣΤΗ, ΠΑΓΙΕΣ ΔΑΠΑΝΕΣ, ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ, ΤΡC.....	71
5.3	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΕΝΔΥΤΙΚΩΝ ΣΧΕΔΙΩΝ.....	72
5.3.1	ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ.....	72
5.3.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ	74
5.3.3	ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ, MSP.....	75
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	69
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	69
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	74
	A.1 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ.....	74
	A.1.1 Αντιδραστήρας R-101.....	74
	A.1.2 Εξατμιστήρας MVR-101 και Συμπιεστής C-101.....	75
	A.1.3 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-101	76
	A.1.4 Εναλλάκτες θερμότητας HE-101 – HE-105.....	77

A.1.5 Εξατμιστήρας D-101.....	79
A.1.6 Δοχεία αποθήκευσης T-101 - T-104.....	79
A.1.7 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διαστασιολόγησης/κοστολόγησης.....	81
A.2 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΛΑΙΟΥ.....	82
A.2.1 Αντιδραστήρας MT-101.....	82
A.2.2 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-101	82
A.2.3 Εξατμιστήρας D-101.....	82
A.2.3 Συμπιεστής C-101.....	83
A.2.4 Εναλλάκτες θερμότητας HE-101- HE-103.....	83
A.2.5 Δοχεία αποθήκευσης T-101 - T-104.....	85
A.2.6 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διαστασιολόγησης/κοστολόγησης.....	86
A.3 ΤΜΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	87
A.3.1 Αντιδραστήρες R-101 & R-102	87
A.3.2 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-101 & HE-102.....	87
A.3.3 Διαχωριστές υγρού/υγρού D-101 & D-102	88
A.3.4 Δοχείο ανάμιξης V-201.....	89
A.3.5 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-201	89
A.3.6 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-201 & HE-202.....	90
A.3.6 Δοχείο D-201.....	90
A.3.8 Αποστακτικές στήλες T-301 & T-302	91
A.3.9 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-301 - HE-304	93
A.3.9 Διαχωριστής υ/υ X-301	95
A.3.10 Δοχεία αποθήκευσης V-401 - V-404	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	99
B.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΔΩΤΙΚΩΝ ΣΤΟ UNISIM DESIGN	99
B.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ ΣΤΟ UNISIM DESIGN.....	101
B.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΟ UNISIM DESIGN.....	102
B.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΡΗΒ ΣΤΟ UNISIM DESIGN.....	106
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....	108
Γ.1 ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	108
Γ.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΡΗΜΑΤΙΚΩΝ ΡΟΩΝ	108
Γ.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΛΑΧΙΣΤΗΣ ΤΙΜΗΣ ΠΩΛΗΣΗΣ.....	111
Γ.4 ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	114

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο σχεδιασμός μίας μονάδας πλήρους αξιοποίησης του κατακαθίου που απομένει από τον καφέ εσπρέσο. Η επεξεργασία του κατακαθίου έχει πολλαπλά οφέλη, εκτός του ότι αποτρέπεται η απόρριψη του μεγάλου όγκου τοξικού αποβλήτου σε χώρους εκταφής, γίνεται παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας τα οποία χρησιμοποιούνται ως συμπληρώματα διατροφής, εναλλακτικά καύσιμα και πολυμερή για την αντικατάσταση των πετροχημικών αντίστοιχών τους. Η χημική και βιοχημική παραγωγή αντιοξειδωτικών, βιοντίζελ και PHB από το κατακάθι του εσπρέσο αποτελεί πρόκληση, εφόσον η εύρεση μίας λύσης που είναι πιο οικονομική σε σύγκριση με τους κλασικούς τρόπους παραγωγής των παραπάνω θα αντικαταστήσει την παραγωγή από τις πετροχημικές πρώτες ύλες.

Το παρόν κεφάλαιο αποτελεί την εισαγωγή της μελέτης, όπου παρουσιάζεται ο σκοπός της εργασίας καθώς και μία σύντομη περίληψη για τα κεφάλαια που ακολουθούν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρατίθενται ορισμένες πληροφορίες για την ιστορία και την βιομηχανία επεξεργασίας του καφέ, την μορφολογία του καρπού και τη φυσικοχημική σύσταση των SCGs. Επίσης, παρουσιάζονται μερικοί από τους τρόπους αξιοποίησης του υπολείμματος του εσπρέσο.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται πληροφορίες για τα παραγόμενα προϊόντα που θα μας απασχολήσουν στην παρούσα μελέτη. Αυτά τα προϊόντα είναι τα αντιοξειδωτικά, το βιοντίζελ και τα βιοπολυμερή PHB. Προέρχονται από φυτική βιομάζα που είναι τα SCGs. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι μέθοδοι εξαγωγής των παραπάνω προϊόντων από το κατακάθι.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύεται ο σχεδιασμός των διεργασιών για την παραγωγή των προϊόντων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3. Η κύρια μονάδα χωρίζεται σε έξι τμήματα με το κάθε ένα να έχει ξεχωριστή λειτουργία. Το πρώτο τμήμα της μονάδας, είναι αυτό στο οποίο λαμβάνει μέρος η εξαγωγή των αντιοξειδωτικών και στο δεύτερο τμήμα πραγματοποιείται η ανάκτηση του ελαίου από το εναπομένον στερεό υπόλειμμα. Στο τρίτο τμήμα, γίνεται ανάλυση για την παραγωγική διεργασία παραγωγής βιοντίζελ. Στο τέταρτο τμήμα λαμβάνει μέρος η παραγωγική διαδικασία παραγωγής των PHB (upstream) και στο πέμπτο τμήμα η ανάκτησή τους (downstream). Το έκτο τμήμα απαρτίζει την μονάδα παραγωγής ενέργειας και ατμού. Οι διεργασίες, που παρουσιάζονται στο τέταρτο κεφάλαιο, προσομοιώθηκαν με χρήση του λογισμικού HYSYS. Έπειτα, πραγματοποιείται διαστασιολόγηση και κοστολόγηση των στοιχείων εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν στα τμήματα της μονάδας καθώς και ανάλυση των ισοζυγίων μάζας για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε κάθε τμήμα της μονάδας.

Στο πέμπτο κεφάλαιο πραγματοποιείται οικονομική ανάλυση για τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4, με σκοπό τον υπολογισμό του κόστους εγκατεστημένου εξοπλισμού, και μέσω αυτού του κόστους πάγιου κεφαλαίου, FCI. Επιπροσθέτως, παρουσιάζεται αναλυτική η εκτίμηση του συνολικού κόστους παραγωγής, TPC, ώστε να αξιολογηθούν τα επενδυτικά πλάνα.

Εν τέλει, στο έκτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας και προτάσεις που μπορούν να εφαρμοστούν για βελτίωση του αποτελέσματος σε μελλοντικές μελέτες.

2. ΚΑΦΕΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΕΣΠΡΕΣΣΟ (SCG)

2.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΦΕ

2.1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΚΑΦΕ

Ο καφές είναι το πιο διάσημο ρόφημα σε όλο τον κόσμο και ο καρπός του ανακαλύφθηκε στην Αιθιοπία περίπου 1000 χρόνια πριν, που από εκεί έγινε η πρώτη εμπορική μεταφορά με πλοίο το 1615, προς την Αραβία και έπειτα στην Κωνσταντινούπολη και στην Βενετία. Έγινε ευρέως δημοφιλής στην Ευρώπη τον 17^ο αιώνα και στη συνέχεια διαδόθηκε και στην Αμερική, όπου μέχρι σήμερα είναι το ρόφημα με την υψηλότερη κατανάλωση [1]. Η καλλιέργεια του φυτού ευδοκμεί σε περιοχές με μέτρια θερμοκρασία, 15-25°C, συνήθως στην τροπική και υποτροπική ζώνη και σε υψόμετρο 600-1200 μέτρα. Για αυτό, η καλλιέργεια καφέ βρίσκεται πρόσφορο έδαφος στην Βραζιλία, στην Σουμάτρα και στην Αφρική που λόγω κλίματος και τεράστιων καλλιεργήσιμων εκτάσεων που η χώρα προσφέρει, αποτελούν πλέον τους μεγαλύτερους παραγωγούς καφέ. Αυτό συμβάλλει τόσο στην ανύψωση του βιοτικού επιπέδου, αλλά και στην ενίσχυση της οικονομίας των παραγωγών χωρών [2].

Καθώς η βιομηχανία καφέ έλαβε μεγάλη αναγνώριση και επέφερε έσοδα στην παγκόσμια οικονομία, πραγματοποιήθηκε μία επιστημονική και τεχνική επένδυση. Η έρευνα κινήθηκε στην προετοιμασία νέων ποικιλιών, γενετικά προσαρμοσμένων, πιο παραγωγικών, ανθεκτικών σε παράσιτα και ασθένειες, δημιουργώντας ένα εμπορικό προϊόν υψηλής ποιότητας. Η επιλογή και η βελτίωση των κόκκων του καφέ υπήρξαν θεμελιώδεις εργαλεία σε αυτήν τη διαδικασία, η οποία συνεπάγεται τη χρήση υβριδοποιήσεων και διασταυρώσεων, ώστε να εμφανίσει όσο το δυνατόν περισσότερα επιθυμητά χαρακτηριστικά [3]. Οι αλλαγές που έχει υποστεί το φυτό, έγιναν ώστε να παρουσιάζει ποικιλία γεύσεων, να έχει την επιθυμητή οξύτητα με την κατάλληλη επεξεργασία και να περιέχει τα συστατικά που επιθυμεί ο καταναλωτής.

2.1.2 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΤΟΥ ΚΑΡΠΟΥ

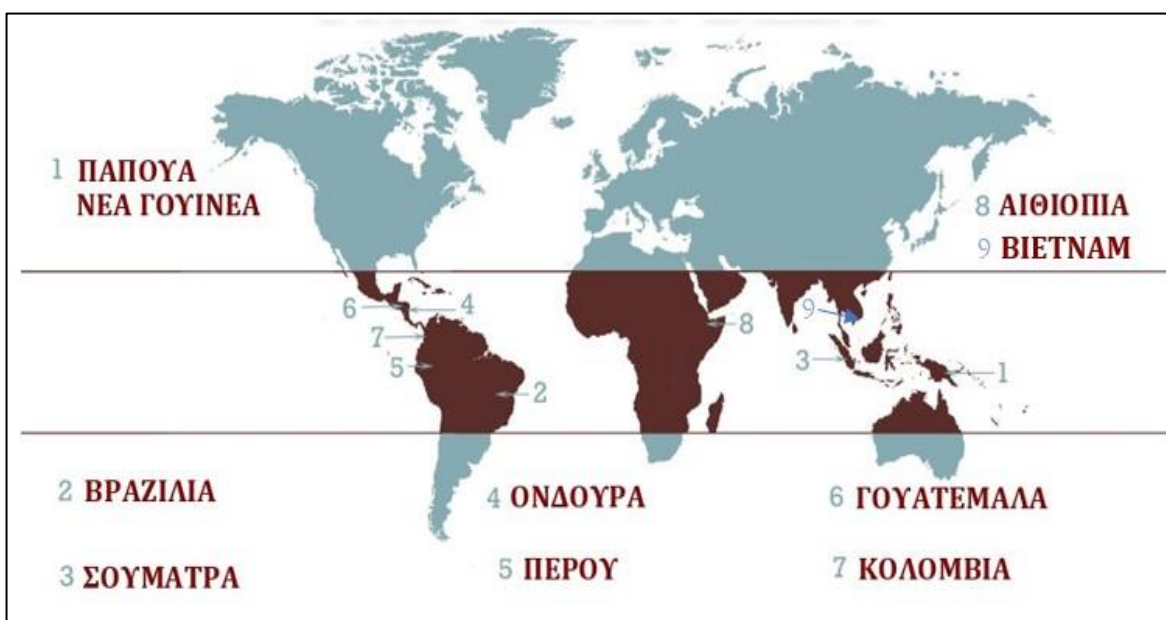
Ο καφές είναι ένας θάμνος που αναπτύσσεται σε τροπικές περιοχές και ανήκει στην οικογένεια *Rubiceae*. Δύο είναι οι πιο διάσημες καλλιέργειες (γένη) καφέ και τα είδη θάμνων από όπου προέρχονται οι καρποί. Το γένος θάμνων *Coffea*, το οποίο ανήκει στην οικογένεια *Rubiaceae*, περιέχει δύο από τα πιο γνωστά είδη θάμνων στο διεθνή χώρο εμπορίου καφέ, το είδος *Coffea arabica* L. και το *Coffea canephora* Pierre. Οι πιο γνωστές ποικιλίες του είδους *Coffea arabica* είναι η *typica*, *bourdon*, *maragogips* και *mocca*; και για το είδος *Coffea canephora* είναι η *robusta*, *typica*, *uganda* και *quillon*. Τα είδη αυτά είναι γνωστά στο ευρύ κοινό ως *Arabica* και *Robusta* αντίστοιχα. Επίσης, έχουν κριθεί ως τα πιο οικονομικά προσοδοφόρα και εμπορικώς χρησιμοποιούμενα μεταξύ άλλων [4]. Η ποικιλία *Arabica*, υπολογίζοντας τις διαφορετικές καλλιεργούμενες μορφές, αποτελεί το 70-75% της παγκόσμιας παραγωγής καφέ και αναπτύσσεται σε υψόμετρο 600-2000 μέτρα [3]. Από την άλλη πλευρά, η ποικιλία *Robusta* αποτελεί το 25-30% της παγκόσμιας παραγωγής καφέ και ευδοκμεί σε υψόμετρο χαμηλότερο των 600 μέτρων [3]. Βασικές διαφορές μεταξύ των δύο πιο διαδεδομένων ποικιλιών αναφέρονται στον Πίνακα 2.1.

Στην Εικόνα 2.1, παρουσιάζονται οι χώρες με την υψηλότερη παραγωγή καφέ, οι οποίες δημιουργούν μία «ζώνη» στον παγκόσμιο χάρτη, όπου ευδοκμεί η παραγωγή καφέ. Όσον αφορά τις ποικιλίες του καφέ ανά παραγωγό χώρα, στην Παπούα Νέα Γουινέα ο καφές προσφέρει ένα ημί-γλυκο άρωμα, με γεύση κακάο. Στην Βραζιλία, ο καφές είναι ελαφρώς πικάντικος με καρυδοειδές άρωμα. Στην Σουμάτρα, το άρωμα μοιάζει με αποξηραμένα φρούτα έχοντας σιροποειδές κύριο σώμα. Όχι μόνο το άρωμα, αλλά και η γεύση του καφέ διαφέρει από περιοχή σε περιοχή.

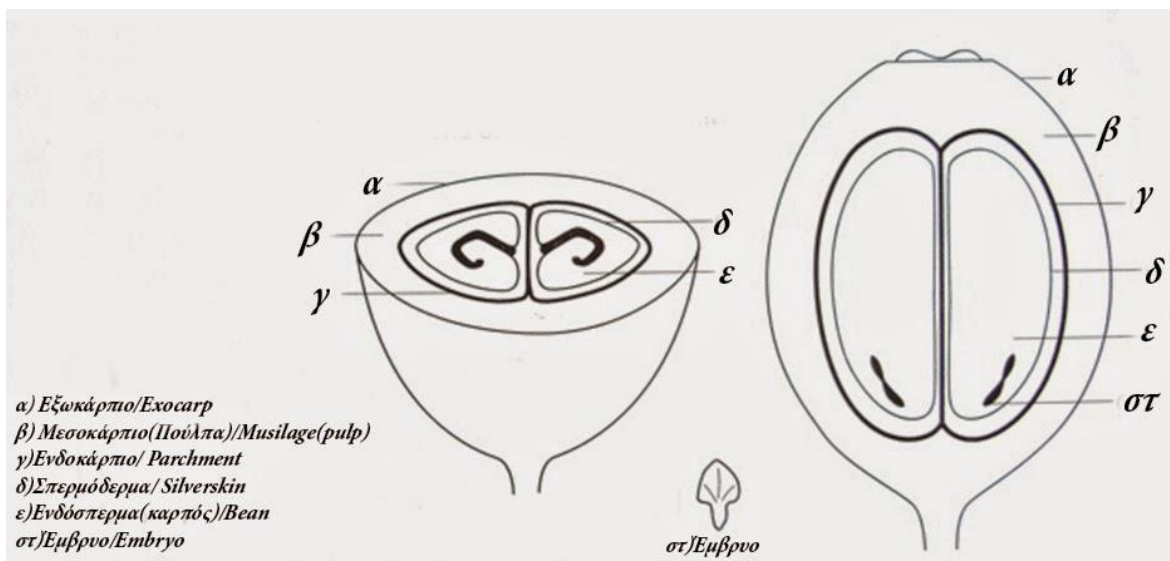
Όσον αφορά την μορφολογία του καρπού του καφέ, ο καρπός του καφέ είναι ένα φρούτο με σκληρό κουκούτσι που ονομάζεται κέρασι του καφέ. Στην Εικόνα 2.2 φαίνεται η ανατομία του καρπού του καφέ (κεράσι). Στο εξωτερικό του καρπού υπάρχει ένα περίβλημα που ονομάζεται εξωκάρπιο (exocarpe), το οποίο είναι συνήθως πράσινο σε άγουρο καρπό και κόκκινο σε ώριμα φρούτα-καρπούς. Ακριβώς κάτω από αυτό, βρίσκεται το μεσοκάρπιο ή αλλιώς πούλπα (mucilage/pulp). Ακολουθεί το ενδοκάρπιο (parchment), που είναι ένας λεπτός φλοιός ο οποίος καλύπτει τον κόκκο. Μέσα στον λεπτό φλοιό υπάρχουν δύο κόκκοι, με ελλειπτική μορφή, που περιβάλλονται ο καθένας ξεχωριστά από μία λεπτή μεμβράνη, το σπερμόδεμα (silverskin). Στο εσωτερικό βρίσκεται ο καρπός ή ενδόσπερμα, στον οποίο υπάρχει το έμβρυο. Στο έμβρυο του καρπού εμπεριέχεται η γενετική πληροφορία του φυτού [5].

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Χαρακτηριστικά του καφέ Arabica και Robusta [5].

Καφές Arabica	Καφές Robusta
Ανώτερη ποιότητα καφέ	Μικρότερο μέγεθος καρπού
Βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά	Φθηνότερος από Arabica
Χαμηλότερη συγκέντρωση σε διαλυτά στερεά	Διπλή δόση καφεΐνης
Πιο ευάλωτος σε παράσιτα και ασθένειες	Υψηλότερη απόδοση εκχυλίσιμων στερεών
	Υψηλότερη ανθεκτικότητα σε παράσιτα και ασθένειες



ΕΙΚΟΝΑ 2.1: Γεωγραφικός χάρτης ζώνης παραγωγής καφέ.



ΕΙΚΟΝΑ 2.2: Ανατομία του καρπού του καφέ.

2.1.3 ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

2.1.3.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΕΙΤΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΣΥΛΛΟΓΗ

Η συλλογή του καφέ γίνεται από τις αρχές του Δεκεμβρίου μέχρι τον Φεβρουάριο βόρεια του Ισημερινού, ενώ νότια η συγκομιδή γίνεται από τον Μάιο μέχρι τον Αύγουστο. Η συγκομιδή γίνεται χειρωνακτικά όταν οι καρποί έχουν ωριμάσει, και μόνο τότε μπορεί να επιτευχθεί η υψηλή ποιότητα του καφέ. Η επεξεργασία του καφέ αφότου περισυλλεχθεί, διαφέρει ανάλογα με τις τοπικές κλιματικές συνθήκες της παραγωγού χώρας. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι, η υγρή, η ξηρή και η ημι-υγρή/ ημι-ξηρή που συνδυάζει τις προηγούμενες. Η επεξεργασία του καρπού ξεκινάει με την αφαίρεση της πούλπας, χρησιμοποιώντας υγρή ή ξηρή μέθοδο.

Στην *ξηρή μέθοδο*, οι καρποί αποξηραίνονται και αποφλοιώνονται. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για καφέ *Arabica* στην Βραζιλία, Αιθιοπία και στην Αϊτή. Επίσης, χρησιμοποιείται για καφέ *Robusta* στα περισσότερα μέρη του κόσμου [6]. Η μέθοδος αυτή, μπορεί να πραγματοποιηθεί κάτω από φυσική ξήρανση από τον ήλιο ή με βοήθεια από μηχανικούς στεγνωτήρες, το οποίο εξαρτάται από τη συχνότητα βροχοπτώσεων στην εν λόγω περιοχή. Σε αυτή την χρονική περίοδο της ξήρανσης, που διαρκεί τρεις με τέσσερις εβδομάδες, οι καρποί του καφέ απαγκιστρώνονται από το ενδοκάρπιο και στο τέλος είναι έτοιμοι για αποφλοιώση. Η ποιότητα του καφέ βελτιώνεται αν προτού την αποφλοιώση αφεθεί μερικούς μήνες σε κλειστό χώρο με ελεγχόμενη υγρασία, περίπου 12% ώστε οι καρποί να μην μουχλιάσουν. Έπειτα, ακολουθεί η αποφλοιώση, που είναι η αφαίρεση της πούλπας, του μεσοκαρπίου και του ενδοκαρπίου [7].

Στην *υγρή μέθοδο*, προηγείται ζύμωση των κερασιών του καφέ προτού γίνει η αποφλοιώση τους. Αν και είναι αναγκαία η αφθονία σε νερό και συγκεκριμένος εξοπλισμός, παράγεται καφές υψηλότερης ποιότητας με υψηλότερη οικονομική αξία [6]. Τα κεράσια θα πρέπει να είναι πλήρως ώριμα, και για αυτό χρησιμοποιούνται είτε χειρωνακτικός διαχωρισμός είτε διαχωρισμός με την βαρύτητα σε δοχεία με νερό, εφόσον οι ώριμοι καρποί παρουσιάζουν ελάχιστα ανώτερη πυκνότητα από το νερό. Έτσι, οι ώριμοι καρποί εναποτίθενται στα δοχεία και περισυλλέγονται για αποφλοιώση. Η σειρά των διεργασιών είναι η εξής, αφαίρεση πούλπας, ζύμωση και τέλος αφαίρεση ενδοκαρπίου. Στην διάρκεια της ζύμωσης, αυξάνεται η θερμοκρασία λόγω βιοχημικών αντιδράσεων, και δεν πρέπει να διαρκεί πάνω από 72 ώρες διότι το χρώμα και το σώμα του καρπού υποβαθμίζονται.

Η τρίτη μέθοδος, είναι η *ημι-υγρή* ή *ημι-ξηρή*, και αποτελεί ένα συνδυασμό των δύο παραπάνω μεθόδων. Αρχικά οι καρποί πλένονται και διαχωρίζονται σε δοχεία με την βαρύτητα. Ακολουθεί η αποφλοιώση από την πούλπα, αλλά δεν λαμβάνει μέρος η ζύμωση. Στην υγρή και στην ημι-υγρή μέθοδο είναι αναγκαία η αποφλοιώση από το ενδοκάρπιο, εφόσον δεν αφαιρείται από τα προηγούμενα βήματα [8].

Οι παραπάνω μέθοδοι παράγουν απόβλητα κατά την επεξεργασία του καφέ. Για 100 kg ώριμων καρπών καφέ Κολομβίας, τα 39 kg είναι πούλπα, τα 22 kg μεσοκάρπιο και 39 kg ενδοκάρπιο [7]. Συνεπώς, η παραγωγή αποβλήτων από την προεπεξεργασία του καφέ από τις χώρες παραγωγούς είναι δραματικά υψηλή.

2.1.3.2 ΤΟ ΚΑΒΟΥΡΔΙΣΜΑ ΤΟΥ ΚΑΦΕ

Το καβούρδισμα του δίνει τη γεύση, το άρωμα και την οξύτητα σε αυτόν. Αυτό το στάδιο στην επεξεργασία του καφέ λαμβάνει μέρος στις καταναλωτικές χώρες, εφόσον τα γευστικά χαρακτηριστικά θα αλλοιωθούν με την διεθνή μεταφορά των κόκκων. Έπειτα τον ποιοτικό έλεγχο, οι κόκκοι αποθηκεύονται έως ότου γίνει το καβούρδισμα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι καβουρδίσματος, μηχανικοί, θερμικοί και συνδυασμοί τους. Όλοι οι μέθοδοι καβουρδίσματος λειτουργούν με μία βασική αρχή, οι κόκκοι του καφέ τοποθετούνται σε μία μετακινούμενη κλίνη στην οποία γίνεται διέλευση εξαναγκασμένης ροής θερμών ατμών. Η κίνηση των κόκκων γίνεται είτε με περιστροφή της κλίνης είτε με την ροή που δημιουργούν τα θερμά αέρια [9].

Κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος λαμβάνουν μέρος πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες αλλάζουν πλήρως τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των κόκκων. Σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας, το σπερμόδερμα αποκολλάται και απομακρύνεται με ροή αέρα, καθιστώντας το ως το κύριο απόβλητο της διεργασίας καβουρδίσματος του καφέ. Δεδομένα της βιομηχανίας καφέ δείχνουν πως κατά την επεξεργασία 4t καφέ παράγονται 30 kg σπερμόδερμα. Η μικρή παραγόμενη ποσότητα του αποβλήτου αυτού το καθιστά μη επικίνδυνο, και απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων [10]. Έπειτα το καβούρδισμα, οι κόκκοι ψύχονται είτε φυσικά είτε με τεχνητή ψύξη και συσκευάζονται για αποστολή [5].

2.1.3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΡΟΦΗΜΑΤΟΣ ΚΑΦΕ

Για την παρασκευή του ροφήματος καφέ χρησιμοποιείται, συνήθως, ατμός ή νερό στο σημείο βρασμού, υπό πίεση, για την εξαγωγή όλων των διαλυτών στοιχείων από τους επεξεργασμένους κόκκους του καφέ (Coffee Grounds). Βεβαίως, υπάρχουν και άλλοι πολλοί τρόποι εξαγωγής αυτών των στοιχείων, όπως είναι με χαρτί διήθησης και βραστό νερό. Έτσι, μαζί με το αναψυκτικό, παράγεται και το στερεό υπόλειμμα, το κατακάθι (Spent Coffee Grounds) [11]. Η σύσταση του ροφήματος καφέ εξαρτάται και από την μέθοδο ψησίματος και από το είδος των κόκκων του καφέ. Για αυτό τον λόγο, τα στοιχεία για την σύσταση του κατακαθίου που απομένει, διαφέρουν σε κάθε έρευνα. Πάραυτα, ένα τελικό απόφθεγμα είναι ότι με την διαδικασία του ψησίματος δεν αποσπώνται όλα τα χημικά στοιχεία του καφέ, με αποτέλεσμα το κατακάθι είναι πλούσιο σε στοιχεία που με κατάλληλες μεθόδους έχουν βιολογική χρησιμότητα.

Ανάλογα τη διεργασία ψησίματος του καφέ, αλλάζει και το ποσοστό υγρασίας στο στερεό υπόλειμμα, δηλαδή στα SCGs. Το πλούσιο σε χημικά στοιχεία κατακάθι, έχοντας βαρύ ρυπαντικό φορτίο, απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής.

2.1.4 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΕΞΑΓΩΓΕΣ

Η κατανάλωση καφέ είναι μία συνήθεια του σύγχρονου πολιτισμού, με την αγοραπωλησία του καφέ να αυξάνεται, παράγεται μεγάλος όγκος στερεών αποβλήτων. Περισσότερες από 70 χώρες πα-

ράγουν καφέ. Η παγκόσμια παραγωγή καφέ διπλασιάστηκε από το 1990 μέχρι σήμερα και αναμένεται να αυξηθεί και άλλο τα επρχόμενα χρόνια [1]. Για το έτος 2019/20 η παγκόσμια κατανάλωση υπολογίστηκε περίπου 167,592 χιλιάδες τσουβάλια των εξήντα (60) κιλών, δηλαδή περίπου 10,056 kt καφέ παγκοσμίως. Εκτιμάται περίπου ότι το 90% του παρασκευασμένου καφέ καταλήγει με τη μορφή των λεγόμενων Spent Coffee Grounds (SCG) [12]. Η Βραζιλία είναι στην κορυφή της πυραμίδας των παραγωγών χωρών καφέ, εξαγοντας 3,570 kt καφέ, περίπου το 35% του κόσμου για το έτος 2019/2020. Το Βιετνάμ, είναι στην δεύτερη θέση με ετήσια παραγωγή 1,845 kt καφέ, αποτελώντας το 18% της παγκόσμιας παραγωγής. Στην τρίτη θέση, η Κολομβία, με ετήσια παραγωγή 846 kt καφέ αποτελώντας το 8% της παγκόσμιας παραγωγής [1].

Ο στιγμιαίος καφές καταναλώνεται σε όλη την υφήλιο, με την Ευρώπη να καταναλώνει περίπου το 33% της παγκόσμιας παραγωγής, την Ασία και την Αυστραλία με κατανάλωση 22% του συνόλου, την Βόρεια Αμερική 19%, Νότια Αμερική 16%, Αφρική 7% και η Κεντρική Αμερική με το Μεξικό να καταναλώνουν μόλις το 3%. Κυρίαρχες χώρες στην ετήσια κατά κεφαλήν κατανάλωση καφέ είναι η Φινλανδία με 12 kg καφέ τον χρόνο, η Νορβηγία με 9.9 kg και η Ισλανδία με 9 kg. Όσον αφορά την Ελλάδα, ο μέσος Έλληνας πολίτης καταναλώνει 5.5 kg καφέ τον χρόνο [1].

2.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΚΑΦΕ (SCG)

Το υπόλειμμα από την διαδικασία της παρασκευής του ροφήματος καφέ, έχει κρίσιμο ρόλο στην επιβάρυνση του περιβαλλοντικού φορτίου σε μεγάλες σύγχρονες πόλεις. Αυτό το απόβλητο παράγεται στις καταναλωτικές χώρες και ο αρκετά μεγάλος όγκος του κρίνει αναγκαία την αποσαφήνιση των χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών του, ώστε να παρασκευάζονται υποκατάστατες βιολογικές πρώτες ύλες αντί για τις πετροχημικές αντίστοιχές τους.

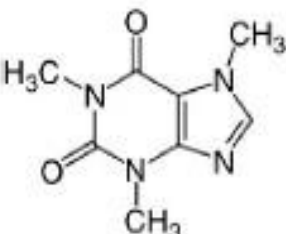
Η στοιχειακή χημική χαρτογράφηση των SCGs αποτελεί το πρώτο στάδιο για την εύρεση μεθόδων επεξεργασίας τους. Τα χημικά στοιχεία που εμπεριέχονται στα SCGs έχουν λειτουργικές βιολογικές ικανότητες και δύνανται να χρησιμοποιηθούν για δημιουργία νέων υλικών, προϊόντων και βιοκαυσίμων. Τα SCGs χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση οργανικών στοιχείων, τα οποία είναι στη μορφή αδιάλυτων πολυσακχαριτών, λιπαρών και αμινοξέων, πολυφαινόλων και μεταλλικών στοιχείων. Συγκεντρωτικά παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά στοιχεία στον Πίνακα 2.2. Είναι μία πρώτη ύλη που λόγω της παραγόμενης ποσότητας και της μη-κοστολόγησης, ακόμα, στην Ελλάδα, υπάρχουν πολλά σενάρια για αξιοποίηση του αποβλήτου. Η χημική σύσταση του κατακαθιού αλλάζει από τον τρόπο επεξεργασίας του καφέ, του βρασίματος του και γενικότερα από τις διεργασίες που προηγούνται της παραγωγής του αναψυκτικού ροφήματος του καφέ. Συνεπώς, θα υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις συγκεντρώσεις των στοιχείων που υπάρχουν στο κατακάθι. Τα SCG αποτελούνται σε μεγαλύτερο βαθμό από πολυσακχαρίτες, ειδικότερα κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, που συνδυαστικά αποτελούν περίπου το 50% της ξηρής μάζας των SCG [11,13]. Οι επόμενες ενώσεις που είναι σε αφθονία είναι η λιγνίνη και οι πρωτεΐνες που αποτελούν περίπου το 20% των SCG [13,14]. Επίσης, τα λίπη αποτελούν περίπου το 15% των SCG [15,16,17,18]. Άλλες ενώσεις που βρίσκονται στο κατακάθι σε μικρότερες ποσότητες είναι φαινολικές ενώσεις, καφεΐνη, τανίνες και χλωρογενικά οξέα [12,16].

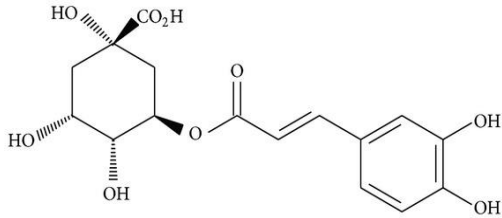
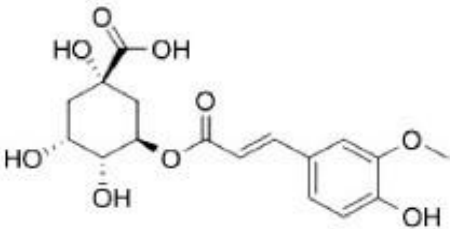
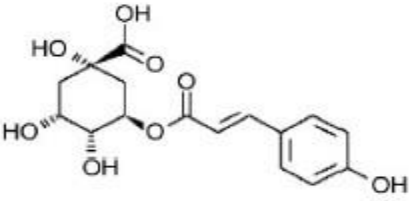
Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται μερικές από τις χημικές ενώσεις που βρίσκονται συνήθως σε υψηλότερη συγκέντρωση στα SCGs. Οι συγκεκριμένες ενώσεις, δεν εξαγονται πλήρως κατά το ψήσιμο του καφέ, και ένα μεγάλο ποσοστό τους παραμένει στο κατακάθι, το οποίο απορρίπτεται. Παρακάτω, στο Κεφάλαιο 2.3 αναλύονται διάφοροι μέθοδοι αξιοποίησης του κατακαθιού για την παραγωγή ενέργειας, κατασκευαστικών υλικών και γενικότερα προϊόντων προστιθέμενης αξίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: Χημική σύσταση και φυσικά χαρακτηριστικά SCG

Παράμετρος/ Πηγή	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]
Κυτταρίνη (%)	8.60	8.60	12.40	15.30	-	-	-	-	-
Ημικυτταρίνη (%)	36.70	-	39.1	-	-	-	-	-	-
Διαλυτή Λιγνίνη (%)	-	-	6.31	1.60	-	-	-	-	10.70
Αδιάλυτη Λιγνίνη (%)	-	-	17.59	31.90	-	-	-	-	-
Υγρασία (%)	Υγρά SCG	-	-	65.70	-	-	-	-	-
	Ξηρά SCG	-	-	-	1.30	-	-	7.47	6.80
Πρωτεΐνη (%)	13.60	13.60	17.44	13.7	14.20	15.40	8.97	11.03	-
Λίπη (%)	-	-	2.29	-	12.50	16.20	13.89	16.51	-
Υδατάνθρακες (%)	-	-	-	-	-	-	78.50	25.36	54.10
Τανίνες (%)	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-
Χλωρογενικά Οξέα (%)	-	2.30	-	-	0.48	-	-	-	-
Πολυφαινόλες (%)	-	1.30	-	-	-	-	-	-	-
HHV (MJ/kg)	SCG	-	-	19.30	23.40	-	-	-	-
	Defatted	-	-	19.00	20.10	-	-	-	-

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: Χημικές ενώσεις που εμφανίζονται με μεγαλύτερη συχνότητα στο κατακάθι/SCGs.

Ονομασία	Χημική Φόρμουλα	Πηγές
Καφεΐνη		[20,21]

Καφεοϋλκινικά οξέα		[20,21,22]
Feruloylquinic Acids		[20,21,22]
p-Coumaroylquinic Acids		[21]
4-Hydroxybenzoic Acids		[22]

2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ (SCG)

Το κατακάθι (SCG) έχει πολλές χρήσεις είτε άμεσες είτε αν υποστεί επεξεργασία γίνεται παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Για αυτό το λόγο έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον, όχι μόνο της επιστημονικής κοινότητας αλλά και της βιομηχανίας, η ιδέα της αξιοποίησής του. Οι πιθανές χρήσεις των SCG έχουν ευρεία εφαρμογή στην παραγωγή ενέργειας, σε διατροφικά συμπληρώματα και σε κατασκευαστικά υλικά.

2.3.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑ

2.3.1.1 Αεριοποίηση Βιομάζας

Όσον αφορά την άμεση χρήση των SCG, μία ιδέα είναι η αεριοποίηση βιομάζας (biomass gasification), η οποία είναι μία τεχνολογία που μετατρέπει στερεά οργανική ύλη σε ενέργεια. Αυτό γίνεται

με την μετατροπή της ύλης σε αέριο μίγμα, πυρολύοντας την βιομάζα σε μέσες πιέσεις και θερμοκρασίες υψηλότερες των 700 °C με μέσο πυρόλυσης τον αέρα, ατμό, διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το αέριο μίγμα είναι το *αέριο σύνθεσης ή syngas*, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα καθώς και σε άλλα προϊόντα. Είναι μία σύνθετη διεργασία και με πολύ λιγότερες εφαρμογές σε σχέση με τη συνήθη καύση βιομάζας, αλλά έχει μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση.

2.3.1.2 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Είναι δυνατή η παραγωγή συνεχούς ρεύματος από SCG, κάνοντας χρήση κυψελών καυσίμου άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες. Με βάση την βιβλιογραφία [23], η παραγωγή ενέργειας ανά επιφάνεια κυψέλης βρέθηκε να έχει τιμή 87.2 mW cm⁻².

2.3.1.3 Έλαιο SCG και Βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι μία εναλλακτική πηγή ενέργειας και μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα, έχοντας λιγότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, σωματιδίων και υδρογονανθράκων από τα συμβατικά καύσιμα. Η διαδικασία απαρτίζεται από την εξαγωγή του ελαίου που βρίσκεται στο κατακάθι, και έπειτα με την μέθοδο της τρανσεστεροποίησης το εξαγόμενο έλαιο μετατρέπεται σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters), το γνωστό με το όνομα βιοντίζελ. Το εξαγόμενο έλαιο από τα SCG είναι μία πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντίζελ, με μεγάλη σταθερότητα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αντιοξειδωτικών. Σύμφωνα με τον Πίνακα 2.2, η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα κυμαίνεται σε τιμές 10-20% και ο τρόπος εξαγωγής του ελαίου εξαρτάται την κλίμακα της διεργασίας αλλά και τον καφέ που χρησιμοποιείται. Οι μέθοδοι εξαγωγής του ελαίου από το κατακάθι του εσπρέσσο και η παραγωγή βιοντίζελ αναλύονται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 3.

2.3.1.4 Ανάκτηση σακχάρων και βιοαιθανόλη

Το κατακάθι, όπως τα περισσότερα λιγνοκυτταρινούχα υλικά, είναι πηγή ανακτήσιμων σακχάρων. Η υδρόλυση μπορεί να γίνει βιολογικά (με ένζυμα) ή χημικά, έτσι ώστε να εξαχθούν τα σάκχαρα από τα SCG. Παρόλα αυτά, υπάρχει μία ποικιλία επιλογών για προεπεξεργασία που βελτιώνουν την απόδοση της υδρόλυσης. Συνήθως, το πρώτο βήμα είναι η εξαγωγή των λιπιδίων, εφόσον τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα τριγλυκερίδια έδειξαν να επιβραδύνουν την υδρόλυση [24].

2.3.2 ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

2.3.2.1 Ανάκτηση αντιοξειδωτικών

Το κατακάθι (SCG) χαρακτηρίζεται από την αφθονία σε φαινόλες με αντιοξειδωτική δράση, όπως είναι τα χλωρογενικά οξέα, η καφεΐνη και τα φλαβονοειδή [25]. Τα αντιοξειδωτικά είναι ευαίσθητα σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλο όγκο χημικών. Για αυτό οι μέθοδοι εξαγωγής τους είναι συνήθως σε ήπιες θερμοκρασίες. Αναφορικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: Αυτό-υδρόλυση (autohydrolysis), εξαγωγή με υπερκρίσιμο υγρό, εξαγωγή υποβοηθούμενη με μικροκύματα, εξαγωγή με αιθανόλη και ήπια υδροθερμική επεξεργασία. Η ανάκτηση των αντιοξειδωτικών αναλύεται στο Κεφάλαιο 4.1.

2.3.2.2 Λίπασμα – Εμπλουτισμός εδάφους

Η τροποποίηση του εδάφους και ο εμπλουτισμός του με οργανικά υπολείμματα είναι μία παραδοσιακή μέθοδος που χρησιμοποιείται, ώστε να βελτιώσει την ποιότητα του χώματος. Παρόλα αυτά, σε μία μελέτη που έγινε σε μπρόκολο, πράσο, ραπανάκι, βιόλα και ηλίανθος, η άμεση κομποστοποίηση των SCG σε χώμα μείωσε την απόδοση της ανάπτυξης των φυτών [26]. Στην βιβλιογραφία [27]

βρέθηκε πως το μαρούλι Bavatia μπορεί να αναπτυχθεί χωρίς να μειωθεί η απόδοσή του αν στο χώμα βρίσκεται 10% SCG, ενώ αν βρίσκεται σε ποσοστό 20-30% η απόδοση μειώνεται.

2.3.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΛΙΚΩΝ

2.3.3.1 Πληρωτικά Υλικά

Άλλη μία εφαρμογή των SCG εξετάστηκε ως πληρωτικά υλικά στην κατασκευαστική βιομηχανία. Η μίξη των SCG με απομείναντα υλικά ώστε να κατασκευαστούν υλικά με υψηλές αντοχές σε συμπίεση, ώστε να είναι κατάλληλα για χρήση ως πληρωτικά υλικά. Σύμφωνα με τις έρευνες [28,29,30] τα SCG αναμίχθηκαν με ανακυκλωμένο γυαλί, με τέφρα μπαγιάς, με αιωρούμενη τέφρα ή σκωρία, ώστε να παραχθούν σύνθετα υλικά με λειτουργία πληρωτικών υλικών.

2.3.3.2 Πράσινα Σύνθετα Υλικά και βιοπλαστικά

Τα πράσινα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται με σκοπό την αντικατάσταση των συμβατικών υλικών, που ήδη χρησιμοποιούνται για την μήτρα ή την ενίσχυση ενός υλικού, με υλικά που είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Πρόσφατα, το πολυλακτίδιο (PLA) χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή σύνθετων υλικών μαζί με SCG (20% κ.β) [31].

Η παραγωγή PHAs και PHBs από πρώτη ύλη τα SCGs έχει μελετηθεί σε βάθος. Έχει βρεθεί πως το έλαιο και τα σάκχαρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παραχθούν PHAs. Το έλαιο μπορεί να μετατραπεί από τον μικροοργανισμό *Cupriavidus necator H16*, και τα σάκχαρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα για το *Bacillus megaterium*, ώστε να παραχθούν PHAs. Επίσης, μετά την παραγωγή PHB από το έλαιο, τα εναπομείναντα SCG έχουν την ίδια θερμιδική αξία και για αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμη βιομάζα [32].

3. ANTIOΞΕΙΔΩΤΙΚΑ, BIONTIZEΛ & PHAs

3.1 BIO-BASED ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Η βιώσιμη ανάπτυξη είναι από τα σημαντικότερα θέματα και για την παγκόσμια έρευνα αλλά και στην πολιτική ατζέντα. Αυτό έγκειται στις προκλήσεις που αντιμετωπίζει η σύγχρονη κοινωνία όπως είναι η έλλειψη πόρων και ο περιβαλλοντικός εκφυλισμός. Η επένδυση στον τομέα παραγωγής προϊόντων που προέρχονται από βιολογικές πηγές θα προωθήσει την χρήση ανανεώσιμων βιολογικών πόρων για την παραγωγή τροφής, ενέργειας, καυσίμων και χημικών και θα μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

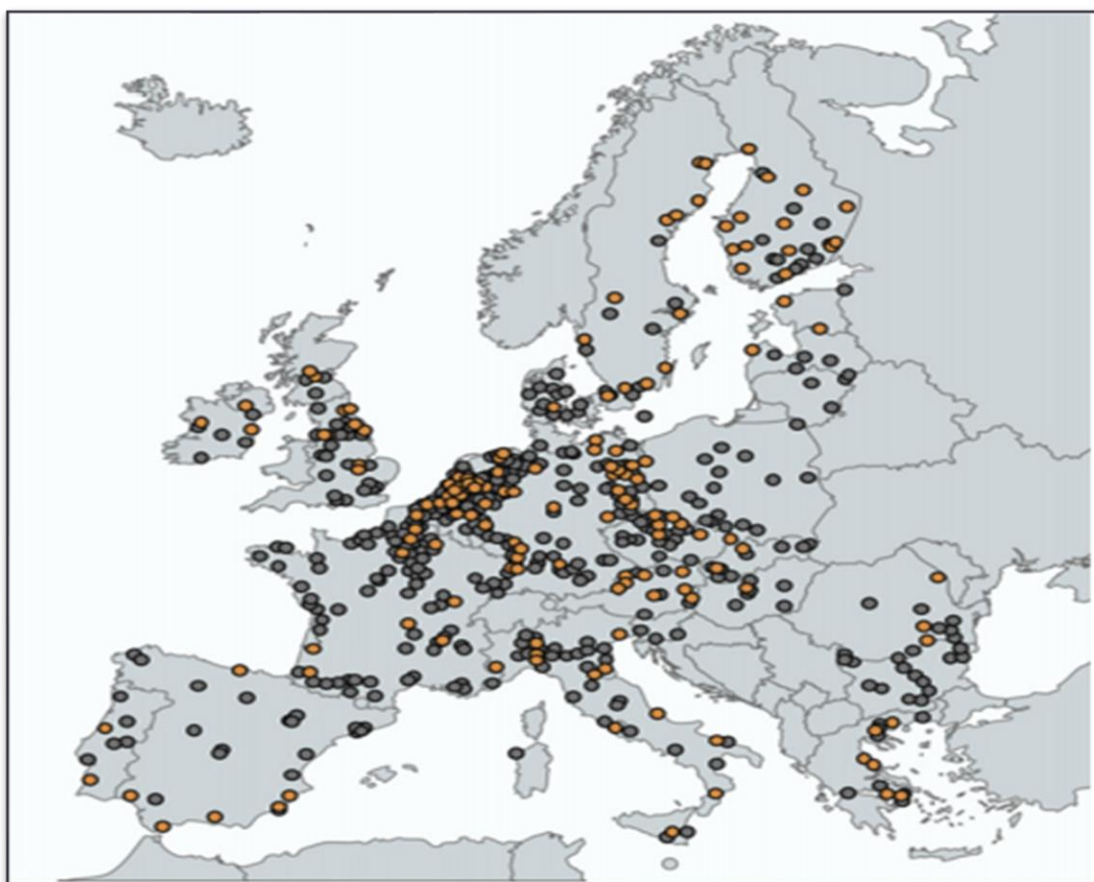
Ο ορισμός για τα Bio-Based προϊόντα ή αλλιώς βιολογικά προϊόντα έχει οριστεί από το *Υπουργείο Γεωργίας των Ηνωμένων Πολιτειών (USDA)* το 2002, και είναι αυτά τα προϊόντα που προέρχονται από την βιομάζα, όπως είναι τα φυτά, τα δέντρα ή τα ζώα. Δηλαδή είναι τα προϊόντα που έχουν προέλθει από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές. Η βιομάζα μπορεί να έχει υποστεί χημική, φυσική ή βιολογική επεξεργασία. Τα βιοδιυλιστήρια έχουν κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή bio-based προϊόντων, εφόσον σε αυτά γίνεται επεξεργασία της βιομάζας. Σε αυτά χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο, ζωικά λίπη, φυτικά έλαια (κραμβέλαιο, φοινικέλαιο, σογιέλαιο κ.λπ.), ζάχαρη ή / και άμυλο (αραβόσιτος, σιτάρι, ζαχαρότευτλα κ.λπ.), λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα και βιομάζα φυκιών (ξύλο, άχυρο, μπαγκάση από ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι stover, φύκια κ.λπ.) και πρώτες ύλες που προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα, όπως είναι τα υπολείμματα χαρτιού και χαρτοπολτού [33].

Ο τομέας των bio-based προϊόντων είναι ένας τομέας διαρκώς αναπτυσσόμενος με δυνατότητες αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων. Παρόλο που υπάρχουν πολλές δυνατότητες για τα bio-based προϊόντα, υπάρχουν κάποιοι μείζονες οικονομικοί περιορισμοί στην παραγωγή των bio-based προϊόντων οι οποίοι είναι το κόστος παραγωγής, η έλλειψη κεφαλαίων για την επένδυση για μεγάλη παραγωγική ικανότητα και οι διακυμάνσεις των τιμών των πρώτων υλών [34]. Για αυτό το λόγο, πολλές χώρες έχουν ξεκινήσει διάφορα επενδυτικά προγράμματα σύμπραξης δημόσιου – ιδιωτικού τομέα, όχι μόνο για την προώθηση της έρευνας και της καινοτομίας, αλλά και την συνεργασία της ακαδημαϊκής κοινότητας με την βιομηχανία. Μερικά από αυτά τα προγράμματα αναφορικά είναι το Horizon 2020 (η δράση European Bio-Based Industries Joint Undertaking (BBI-JU), το πρόγραμμα US BioPreferred, το πρόγραμμα US BETO, το Βραζιλιάνικο πρόγραμμα Brazilian BIOEN-FAPESP, το Καναδέζικο BIOTEC Canada, το Ινδικό BIRAC, το Μαλαισιανό πρόγραμμα Bioeconomy Transformation, η βιομηχανία bio-based προϊόντων για να επεκτείνει την δράση του Κινεζικού 13^{ου} πενταετούς πλάνου. Τα προγράμματα αυτά και η ιστοσελίδα για περισσότερες πληροφορίες, παρουσιάζονται και στον Πίνακα 3.1.

Όσον αφορά την Ευρώπη, στην βιβλιογραφία [35] υπολογίστηκε ότι για ένα ετήσιο κύκλο εργασιών, οι απολαβές ανήλθαν στα 695 δισεκατομμύρια ευρώ το 2015. Η βιομηχανία επεξεργασίας βιομάζας απασχολεί 3.6 εκατομμύρια εργαζομένους. Με 542 δισεκατομμύρια ευρώ (2018) ετήσιο κύκλο εργασιών και 3.3 εκατομμύρια εργαζομένους άμεσης εργασίας, η Ευρώπη είναι η δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγός χημικών, μετά την Κίνα [36]. Ο τομέας των bio-based προϊόντων αυξήθηκε από το 2008 που ήταν 11% σε 14% το 2015 [37]. Συνολικά στην Ευρώπη υπάρχουν 803 βιοδιυλιστήρια και αυτά απεικονίζονται στην Εικόνα 3.1 με πορτοκαλί και γκρι κουκίδες. Ως ορισμό, τα βιοδιυλιστήρια είναι μονάδες επεξεργασίας βιομάζας για παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως είναι τα βιοκαύσιμα, τα βιοπλαστικά, τα «πράσινα» υλικά πληρώσεως, τα οποία αποτελούν ανταγωνιστικά προϊόντα απέναντι στις βιομηχανίες που παράγουν αντίστοιχα προϊόντα πετροχημικής προέλευσης [34].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Επενδυτικά προγράμματα σύμπραξης δημόσιου – ιδιωτικού τομέα για ανάπτυξη βιομηχανίας bio-based

Πρόγραμμα Ανάπτυξης	Ιστοσελίδα
Horizon 2020	ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en ,
European Bio-Based Industries Joint Undertaking (BBI-JU)	www.bbi-europe.eu
US BioPreferred	www.biopreferred.gov/BioPreferred
US BETO	www.energy.gov/eere/bioenergy
Brazilian BIOEN-FAPESP	www.bioenfapesp.org
BIOTECanada	www.biotech.ca
BIRAC	www.birac.nic.in
Bioeconomy Transformation	www.bioeconomycorporation.my



ΕΙΚΟΝΑ 3.1: Χάρτης της Ευρώπης με τα βιοδιυλιστήρια που παράγουν bio-based χημικά, υγρά βιοκαύσιμα, σύνθετα υλικά και ίνες. Οι πορτοκαλί κουκίδες (177) αντιπροσωπεύουν τα βιοδιυλιστήρια που περιλαμβάνουν την ολοκληρωμένη παραγωγή προϊόντων με βάση βιολογικά προϊόντα και βιοενέργεια [38].

3.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ & ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

3.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Οι φαινολικές ενώσεις ανήκουν στους δευτερογενείς μεταβολίτες που παράγονται στα φυτά, στους μύκητες και στα βακτήρια σαν άμυνα σε συνθήκες φυσικοχημικού στρες, και δεν επηρεάζουν άμεσα την ανάπτυξη ή αναπαραγωγή ενός οργανισμού. Αυτές χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός τουλάχιστον αρωματικού δακτυλίου (C6), όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2. Οι φαινολικές ενώσεις απαντώνται ευρέως στα φυτά, και ταξινομούνται σε μια σειρά ομάδων ανάλογα με τη δομή τους. Οι παραλλαγές στη δομή τους, προσδίδουν διαφορετικά χαρακτηριστικά, ένα από τα οποία είναι αντιοξειδωτική δράση που συνδέεται με τη μοριακή δομή των φαινολικών ενώσεων. [39]. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών ενώσεων οφείλεται στην ιδιότητα των ελευθέρων ριζών να δίνουν άτομα υδρογόνου, ηλεκτρόνια ή κατιόντα χηλικού μετάλλου [40]. Οι φαινολικές ενώσεις εμφανίζονται με τη μορφή εστέρων, γλυκοσιδίων και αμιδίων, και βρίσκονται σπάνια σε ελεύθερη μορφή [41]. Η δομή των βενζοϊκών δακτυλίων φαίνεται στην Εικόνα 3.2.

Ένα από τα πιο πολύτιμα στοιχεία των SCGs είναι τα αντιοξειδωτικά, δηλαδή οι φαινολικές ενώσεις (Phenolic Compounds) που υπάρχουν σε αφθονία στο κατακάθι του καφέ. Έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, εφόσον έχουν οφέλη για την ανθρώπινη υγεία. Ορισμένες έρευνες έχουν δείξει ότι η προοπτική των φαινολικών ενώσεων σχετίζεται με την αντιοξειδωτική της δράση, προστατεύοντας ενάντια σε χρόνιες ασθένειες της είναι ο καρκίνος, καρδιαγγειακές παθήσεις, νευροεκφυλιστικές ασθένειες και τον σακχαρώδη διαβήτη [42]. Επιπροσθέτως, οι φαινόλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την ανάπτυξη λειτουργικών τροφών ή να λειτουργούν ως φυσικά συντηρητικά ενάντια στην αποδόμηση των τροφών [13].

3.2.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

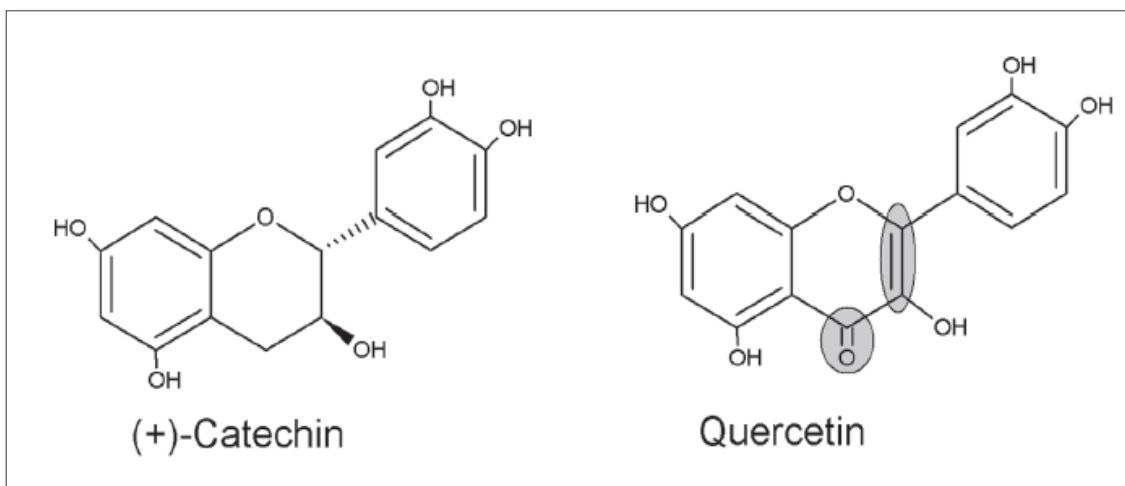
Υπάρχει μία ποικιλία μεθόδων για την αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας τροφίμων ή βιομάζας. Κάποιοι παράμετροι, που επιλέγονται για να μετρηθεί το ποσοστό αντιοξειδωτικών, είναι η θερμοκρασία, η διαλυτότητα ενός αντιδραστήριου και ενός οξειδωτικού, και η συνάφειά τους με τις συνθήκες *in vivo*, το pH του αντιδραστήριου, η συγκέντρωση του αντιδραστήριου και η σταθερότητα των προϊόντων [43].

3.2.2.1 ΑΝΑΛΥΣΗ DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)

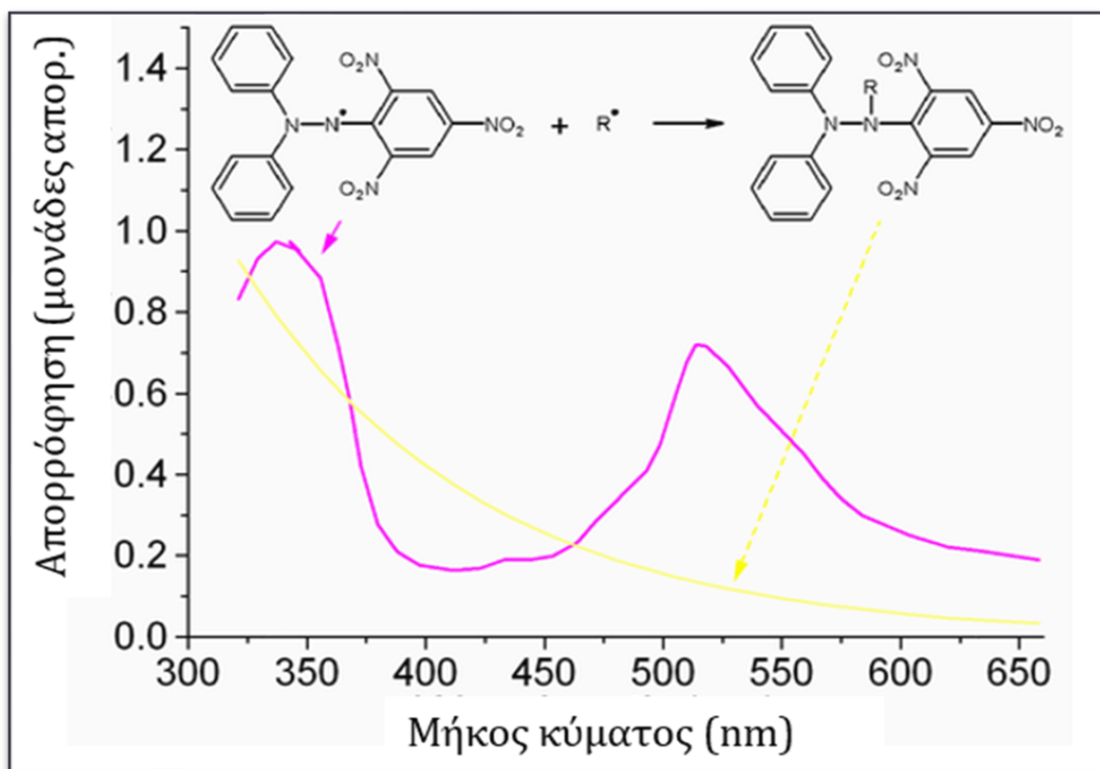
Η 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl, ή DPPH, είναι μία ελεύθερη οργανική ρίζα που διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο το οποίο μετατοπίζεται σε όλο το σύστημα των ηλεκτρονίων π . Αυτό το μόριο απορροφά φως στα 519 nm, σε αιθανόλη. Όταν προστίθεται αντιοξειδωτική ουσία στο διάλυμα που περιέχει DPPH, η απορρόφηση του DPPH μειώνεται, εφόσον η ρίζα εξουδετερώνεται από την προσθήκη του αντιοξειδωτικού. Η αντίδραση και η μείωση της απορροφητικότητας φαίνεται στην Εικόνα 3.3. Η απενεργοποίηση γίνεται είτε με προσθήκη ενός ηλεκτρονίου, single electron transfer (SET), είτε με προσθήκη ενός ατόμου υδρογόνου, hydrogen atom transfer (HAT) [44].

3.2.2.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ABTS (2,2-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)

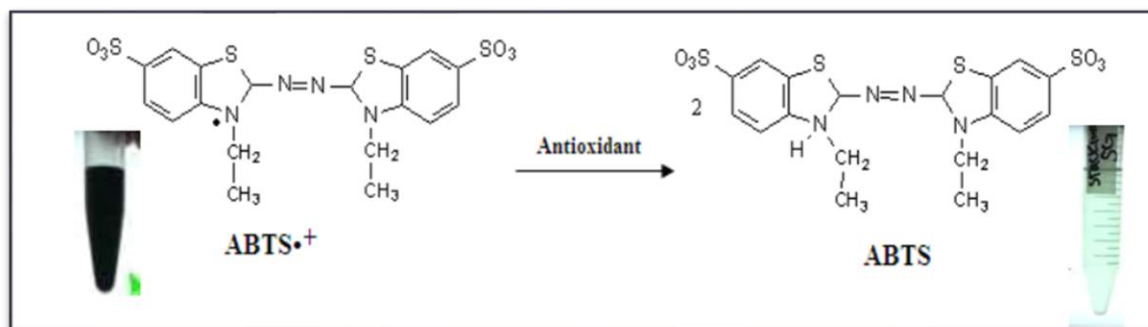
Όταν χρησιμοποιείται 2,2-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic οξύ, ή ABTS, δημιουργείται ένα ελεύθερο κατιόν. Το κατιόν αυτό απορροφά φως στα 734 nm, στο νερό. Με την ίδια λογική όπως το DPPH, όταν προστίθεται αντιοξειδωτικό στο διάλυμα, μειώνεται η απορροφητικότητα της ρίζας, και από κυανοπράσινο χρώμα που έχει αποχρωματίζεται [43]. Η σχετική αντίδραση παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4.



ΕΙΚΟΝΑ 3.2: Διπλοί δεσμοί των βενζοϊκών δακτυλίων και η λειτουργία της οξομάδας (γκρίζο φόντο). [45]



ΕΙΚΟΝΑ 3.3: Μηχανισμός αντίδρασης του 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) με αντιοξειδωτική ρίζα [46]



ΕΙΚΟΝΑ 3.4: Αποχρωματισμός ABTS έπειτα την αντίδραση με αντιοξειδωτική ουσία

3.2.2.3 ΑΝΑΛΥΣΗ TBARS (Thiobarbituric acid reactive substances)

Οι TBAR σχηματίζονται σαν παραπροϊόντα της υπεροξειδωσής των λιπιδίων, και ανιχνεύονται με τη μέθοδο TBARS, χρησιμοποιώντας θειοβαρβιτουρικό οξύ ως αντιδραστήριο. Είναι ένας έμμεσος τρόπος μέτρησης των δραστικών ριζών υδρογόνου, ή αλλιώς ROS (Reactive Oxygen Species). Το θειοβαρβιτουρικό οξύ (TBA) αντιδρά με την μηλονική διαλδεΰδη (μαλονδιαλδεΰδη, MDA), η οποία παράγεται από την αποσύνθεση κύριων και δευτερευόντων προϊόντων της υπεροξειδωσής των λιπιδίων. Πάρα αυτά, δεν παράγουν όλες οι αντιδράσεις MDA, για αυτό τα στοιχεία της μεθόδου TBARS μπορεί να είναι παραπλανητικά [43].

3.2.2.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ 2 ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ

Η υδροαιθιδίνη, ή HE, αντιδρά με την ρίζα υπεροξειδίου και παράγει αιθίδιο. Το αιθίδιο έχει κόκκινο χρώμα και διεγείρεται στα 520 nm, και ως ρύπος στα 610 nm. Συνήθως, αυτή η ανάλυση γίνεται in vitro. Το μόριο του 1,3-διφαινυλισοβενζοφουράνιο, ή DPBF, ενσωματώνεται στο φωσφολιπίδιο και φωσφορίζει. Όταν η φθορίζουσα χημική ένωση αντιδράσει με το υπεροξείδιο, χάνει τον φθορισμό της [47].

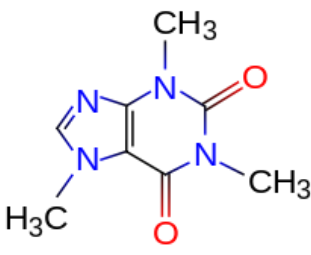
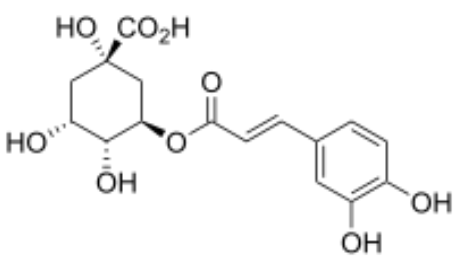
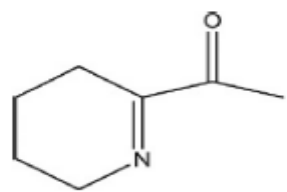
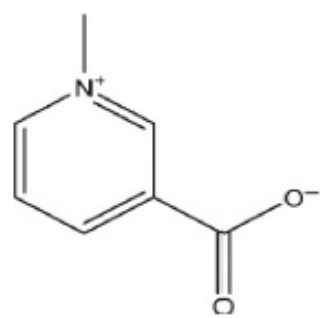
3.2.3 ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΣΤΟΝ ΚΑΦΕ ΚΑΙ ΣΤΟ ΚΑΤΑΚΑΘΙ

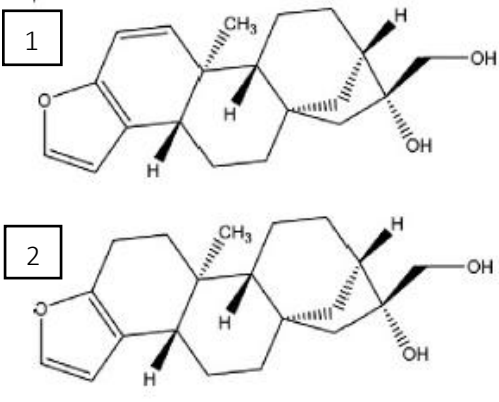
Στον καφέ αλλά και στο κατακάθι, υπάρχει μία ποικιλία χημικών ενώσεων που έχουν ρόλο ως αντιοξειδωτικά. Μεγάλο ποσοστό των ενώσεων αυτών απομένει στο κατακάθι, έπειτα την παρασκευή του ροφήματος του καφέ. Μερικές από αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα 3.2.

3.2.3.1 Καφεΐνη (1,3,7-trimethylxanthine)

Η καφεΐνη, δομικά, είναι ένα καθαρό παράγωγο πουρίνης και είναι μία άοσμη λευκή σκόνη με πικρή γεύση. Βρίσκεται, συνήθως, σε φυτά, σε χαμηλές ποσότητες, έχοντας προστατευτικό ρόλο για αυτά. Η καφεΐνη είναι η πιο γνωστή N-ένωση, λόγω των φυσιολογικών επιδράσεών της στο άνθρωπο. Αυτή δρα ως διεγερτικό του κεντρικού νευρικού συστήματος, έχοντας ως αποτέλεσμα την προσωρινή αποτροπή της υπνηλίας και την αποκατάσταση της εγρήγορσης [5]. Επίσης, η συγκέντρωση καφεΐνης στους κόκκους Arabica είναι 10-12 mg καφεΐνη/g κόκκου και στους κόκκους Robusta είναι 19-21 mg καφεΐνη/g κόκκου [48]. Η συγκέντρωση της καφεΐνης αυξάνεται ελάχιστα κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος και σε ένα ρόφημα καφέ, 10% της καφεΐνης και 6% των χλωρογενικών οξέων σχηματίζουν ένα π-σύμπλοκο μεταξύ τη καφεΐνης και των χλωρογενικών οξέων σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1 [5].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: Χημικές ενώσεις στον καφέ και στο κατακάθι με αντιοξειδωτική δράση

Όνομασία	Βιολογική Δραστηριότητα	Χημική Φόρμουλα
Καφεΐνη	Προστασία από αποικοδόμηση του DNA από ελεύθερες υδροοξυδομάδες, από οξείδωση της LDL-χοληστερόλης και προστασία ενάντια σε προϊόντα της αντίδρασης Fenton. Βελτιώνει την κατάσταση ασθενών με Parkinson.	
Χλωρογενικά ή καφεϊκά οξέα	Μεταβολισμός της γλυκόζης και των λιπιδίων, πιθανή θεραπεία για διαβητικούς ασθενείς. Αντιφλεγμονώδη δράση. Ταχύτερη επούλωση του τραυματισμού των ιστών που προκαλείται από φλεγμονή.	
Προϊόντα αντίδρασης Mailard	Αντιοξειδωτική δράση απέναντι στις αλδεϋδες, στις ελεύθερες ρίζες χαλκού, και στα συστήματα με βάση το οξυγόνο. Παρουσιάζουν ανοσοδιαμορφωτικά αποτελέσματα για τον άνθρωπο.	<p>**Ενα γενικό MRP, 6-ακετυλ-2,3,4,5-τετραυδροπυριδίνη.</p> 
Τριγονελλίνη	Με την μετατροπή της σε νιασίνη, αποτελεί πηγή βιταμίνης B. Καταστέλλει τη συσώρευση σταγονιδίων λιπιδίων με δόσοεξαρτώμενο τρόπο.	

<p>Τερπενοειδή</p> <p>Kahweol¹</p> <p>Cafestol²</p>	<p>Παρουσιάζουν αντικαρκινική και αντιφλεγμονώδη δράση. Πρόσληψη σε υψηλές δόσεις αυξάνει τον καρδιαγγειακό κίνδυνο.</p>	
---	--	--

3.2.3.2 Χλωρογενικά οξέα και καφεϊκό οξύ

Τα χλωρογενικά οξέα (CGA) και τα παράγωγά τους ανήκουν στην οικογένεια των φαινολικών ενώσεων και αποτελούνται από κινικό οξύ (quinic acid) και καφεϊκό οξύ. Δομικά, τα χλωρογενικά οξέα είναι οι εστέρες που σχηματίζονται μεταξύ του καφεϊκού οξέος και της 3-υδροξυλοομάδας του L-κινικού (L-quinic) οξέος. Αυτά σχηματίζονται κυρίως με την εστεροποίηση να συμβαίνει στους άνθρακες C5, C3 και C4.

3.2.3.3 Προϊόντα αντίδρασης Maillard

Η αντίδραση Maillard είναι μία γενική αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ της αμινομάδας των αμινοξέων και πρωτεϊνών και των καρβονυλομάδων των αναγωγικών σακχάρων. Αυτή η αντίδραση έχει μεγάλη σημασία στην βιομηχανία καφέ, εφόσον οι χημικές ενώσεις που παράγονται προσθέτουν το άρωμα και την γεύση που παρουσιάζει ο καφές. Στους 150-200 °C, οι καρβονυλομάδες στα σάκχαρα και οι αμινομάδες στις πρωτεΐνες, αντιδρούν και σχηματίζουν βάσεις Schiff ($R_1-N=C-R_{2,3}$), οι οποίες αμέσως έχουν άρωμα και γεύση ή παράγουν χημικές ενώσεις με άρωμα και γεύση. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος καβουρδίσματος του καφέ, το χρώμα του καφέ γίνεται πιο σκούρο καφέ και η γεύση του πιο όξινη, το οποίο σημαίνει πως παράγονται περισσότερα προϊόντα από την αντίδραση Maillard [3].

3.2.3.4 Τριγονελλίνη

Το αλκαλοειδές τριγονελλίνη, είναι ένα παράγωγο της χημικής ένωσης νιασίνης (niacin), η οποία βρίσκεται στους κόκκους του καφέ. Κατά την διάρκεια του καβουρδίσματος η τριγονελλίνη μετατρέπεται σε νιασίνη, η οποία αποτελεί πηγή βιταμίνης Β. Έχει δεχθεί ότι το καβούρδισμα αυξάνει την ποσότητα της νιασίνης στον καφέ κατά 1000%. Επίσης, η τριγονελλίνη είναι εξαιρετικά αποδοτική ενάντια στην οξειδωτική βλάβη σε μοντέλα διαβητικών συστημάτων [3].

3.2.3.5 Διτερπένια

Τα διτερπένια είναι παράγωγα ισοπρενίου που βρίσκονται ευρέως στα έμβια όντα και έχουν σημαντικές αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Δύο σημαντικά τερπενοειδή, τα οποία βρίσκονται στον καφέ αλλά και στο κατακάθι, είναι η kahweol και η καφεστόλη. Δομικά αυτά τα μόρια είναι παρόμοια, καθώς είναι πεντακυκλικές διτερπενικές αλκοόλες.

3.2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΚΑΤΑΚΑΘΙ ΤΟΥ ΚΑΦΕ

Ο καφές είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα αναλώσιμα προϊόντα/αναψυκτικά, τα απόβλητα που παράγονται κατά τόνους από εστιατόρια, καφετέριες και από οικιακή χρήση πρέπει να ανακυκλώνονται ή να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως είναι τα αντιοξειδωτικά. Η εξαγωγή ενώσεων από τα SCGs είναι μία εναλλακτική για την παραγωγή φυσικών αντιοξειδωτικών, τα οποία θεωρούνται πιο ασφαλή σε σχέση με τα συνθετικά αντιοξειδωτικά. Επίσης, κρίνεται και ως περιβαλλοντικά αναγκαίο να επεξεργάζονται ο τεράστιος όγκος αποβλήτων που παράγεται και να μην απορρίπτεται σε χώρους εκταφής.

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες για την ανάκτηση των αντιοξειδωτικών από τα SCGs, έχοντας ως μεταβλητή τον χρόνο της εξαγωγής, το διαλύτη, το κόστος του διαλύτη και την θερμοκρασία. Βασική αρχή της εξαγωγής των αντιοξειδωτικών, είναι η χρήση ενός υγρού, το οποίο αποσπά τα αντιοξειδωτικά από το κατακάθι του καφέ έτσι ώστε να ανακτηθούν στο τέλος της διεργασίας. Συνήθως χρησιμοποιείται μία αλκοόλη, αιθανόλη, μεθανόλη ή ένα ρευστό σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Η εξαγωγή των αντιοξειδωτικών με υπερκρίσιμο ρευστό δεν επιλέγεται συνήθως, γιατί αυξάνει το κόστος της διεργασίας, εφόσον είναι αναγκαίος ειδικός εξοπλισμός υψηλών πιέσεων και συμπιεστές για το υπερκρίσιμο ρευστό. Επίσης, προτιμάται η θερμοκρασία να είναι χαμηλή, έτσι ώστε να μην αλλοιωθεί η μορφολογία των αντιοξειδωτικών. Οι μέθοδοι εξαγωγής των αντιοξειδωτικών από το κατακάθι (SCG) και οι λεπτομέρειες για την κάθε μέθοδο συνοψίζονται στον Πίνακα 3.3, με βάση την βιβλιογραφία που αναφέρεται.

Από τις μεθόδους που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3, αυτή που έχει την μεγαλύτερη απόδοση (TPC), είναι η εξαγωγή με 20% κ.ο αιθανόλη. Η αιθανόλη είναι γνωστός διαλύτης για την εξαγωγή αντιοξειδωτικών και είναι ασφαλής για την κατανάλωση από ανθρώπους [49]. Η μέθοδος εξαγωγής με μικροκύματα, χρησιμοποιεί την ενέργεια των μικροκυμάτων σε συνδυασμό με ένα διαλύτη για να εξαγάγει συγκεκριμένες ενώσεις από την μήτρα που προσκολλημένες [50]. Η υψηλή επιλεκτικότητα της επιβολής θερμοκρασίας και πίεσης, η οποία προκαλεί επιλεκτική μετανάστευση των φαινολικών ενώσεων από τα SCGs με μεγάλο ρυθμό, παράγει πλούσια προϊόντα σε σχέση με τα συμβατικά [50]. Η εξαγωγή γίνεται στους 60 °C και εξάγονται 398.5 mg GAE/g SCG δηλαδή περίπου 8.5 mg αντιοξειδωτικά/g SCG.

3.3 ΕΛΑΙΟ ΑΠΟ SCGs

Ο όρος «έλαιο SCG», χρησιμοποιείται για να περιγράψει το εξαγόμενο έλαιο από το κατακάθι του καφέ, το οποίο αποτελείται από τα λιπίδια που υπάρχουν στο κατακάθι του καφέ. Ο καφές και το κατακάθι εμπεριέχουν σημαντική ποσότητα λιπιδίων. Η ποσότητα των λιπιδίων που βρίσκεται στο κατακάθι του καφέ (SCG) εξαρτάται από τον τύπο του καφέ και τον τρόπο επεξεργασίας του [51]. Με βάση την βιβλιογραφία η ποσότητα των λιπιδίων που υπάρχουν στα SCGs είναι της τάξης του 10-20 %κ.β. Το έλαιο αποτελείται κυρίως από τα παρακάτω οξέα: λινελαϊκό (C18:2), παλμιτικό (C16:0), στεατικό (C18:0), ελαϊκό (C18:1) και λινελαϊκά οξέα [52]. Το ποσοστό των λιπιδίων στα SCGs αλλάζει με βάση την πηγή που προέρχονται οι κόκκοι του καφέ. Συνήθως, 80-90% του ελαίου είναι τριγλυκερίδια, συμπεριλαμβανομένων των ελεύθερων λιπαρών οξέων, με τα υπόλοιπα λίπη να αποτελούνται από τερπένια, στερόλες και τοκοφερόλες [51]. Το έλαιο SCG χρησιμοποιείται ως βάση για την παραγωγή βιοντίζελ, μία διαδικασία που περιγράφεται και προσομοιώνεται στο Κεφάλαιο 4.3.

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι για εξαγωγή του ελαίου από τα SCG: Συμβατική, Soxhlet και εξαγωγή με υπερκρίσιμο ρευστό. Στη συμβατική εξαγωγή, τα SCG αναμιγνύονται με οργανικούς διαλύτες ή μίγμα αυτών, όπως το n-εξάνιο και το μίγμα ισοπροπανόλης/εξανίου, έπειτα, αναδεύονται έντονα και διαχωρίζονται σε φυγοκεντρικό διαχωριστή. Το οργανικό υπόλειμμα εξατμίζεται ώστε να παραληφθεί το έλαιο. Η εξαγωγή Soxhlet βρέθηκε να είναι πιο αποδοτική από την συμβατική [53]. Το

μειονέκτημα αυτών των δύο μεθόδων είναι η χρήση μεγάλης ποσότητας οργανικών διαλυτών, το οποίο είναι επιβλαβές για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Τα υπερκρίσιμα ρευστά, και ειδικότερα σε αυτή την περίπτωση το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (scCO₂) χρησιμοποιείται από την χημική βιομηχανία ως ένας «πράσινος» διαλύτης [54]. Στο Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι μέθοδοι εξαγωγής ελαίου με την ποσοστιαία απόδοση (%w/w) εξαγωγής του ελαίου και τις συνθήκες της κάθε διεργασίας. Παρακάτω αναλύονται οι μέθοδοι εξαγωγής του ελαίου από τα SCGs.

3.3.1 ΕΞΑΓΩΓΗ SOXHLET

Η εξαγωγή Soxhlet είναι μία συνεχής μέθοδος εξαγωγής στερεού/υγρού. Το στερεό περιέχει την ουσία που πρέπει να εξαχθεί και αυτό τοποθετείται σε ένα υλικό (thimble) που κατακρατά το στερεό, αλλά είναι διαπερατό από τον υγρό διαλύτη της διεργασίας. Συνήθως, ως στερεό υλικό χρησιμοποιείται χαρτί διήθησης. Ένας οργανικός διαλύτης θερμαίνεται και διαπερνάει το φίλτρο. Στο τέλος, της συσκευής οι ατμοί συμπυκνώνονται και επιστρέφουν στο διηθητικό φίλτρο. Όταν συσσωρευτεί αρκετή ποσότητα διαλύτη, τότε παρασέρνει αυτόματα στο δοχείο μία ποσότητα της εξαγόμενης ουσίας από το στερεό. Αυτό συνεχίζεται μέχρι να εξαχθεί όλη η ποσότητα της ουσίας από το στερεό.

Με αυτή τη μέθοδο είναι πιθανή η εξαγωγή με υψηλή απόδοση, αλλά το μειονέκτημα της μεθόδου Soxhlet είναι ότι χρησιμοποιείται μεγάλος όγκος διαλύτη και η διεργασία δεν γίνεται να προσομοιωθεί για άλλη κλίμακα, εκτός από εργαστηριακή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3: Μέθοδοι εξαγωγής αντιοξειδωτικών από τα SCGs

Μέθοδος Εξαγωγής	Παράμετροι	Λεπτομέρειες	Μέγιστη ανάκτηση	Πηγή
Αυτό-υδρόλυση	T: 160-200 °C Y/Σ: 5-15mL νερό/g DSCG Χρόνος: 10-50min	Βέλτιστες Θερμοκρασία: 160 °C Y/Σ: 15mL/g Χρόνος: 50min	TPC = 40.36 mg GAE/g SCG 8.5mg/g dm	[25]
Υποβοηθούμενη από μικροκύματα εξαγωγή	20%v/v EtOH 80W Μικροκύματα	Σ/Y=1:4	TPC = 398.5 mg GAE/g εξαγόμενης ποσότητας	[55]
Εξαγωγή με αιθανόλη	T: 25 °C Y/Σ: 5 mL/g EtOH: 50% v/v	SCGs	TPC = 273 mg GAE/g dm	[56]
		DSCGs Εξαγωγή ελαίου με εξά-νιο	TPC = 255 mg GAE/g dm	
Εξαγωγή με υποκρίσιμο νερό	T: 160-180 °C Χρόνος: 35-55 min Σ/Y: 14.1-26.3 g/L	Βέλτιστες T: 179 °C Χρόνος: 36 min Σ/Y: 14.1 g/L	TPC = 86.23 mg GAE/g SCG	[57]
Εξαγωγή με αιθανόλη 60% EtOH(v/v)	Y/Σ=10mL mix/g raw SCGs T: 70 °C Χρόνος: 40 min	Φυγοκέντριση :2,500g 10 min Φίλτρο: 0.45 μm Συντήρηση: -20 °C Ανάκτηση EtOH: 85%	TPC = 88.34 mg GAE/g SCG Εξαγόμενο: 32%κ.β CGA 52 mg CGA/g TS	[58]

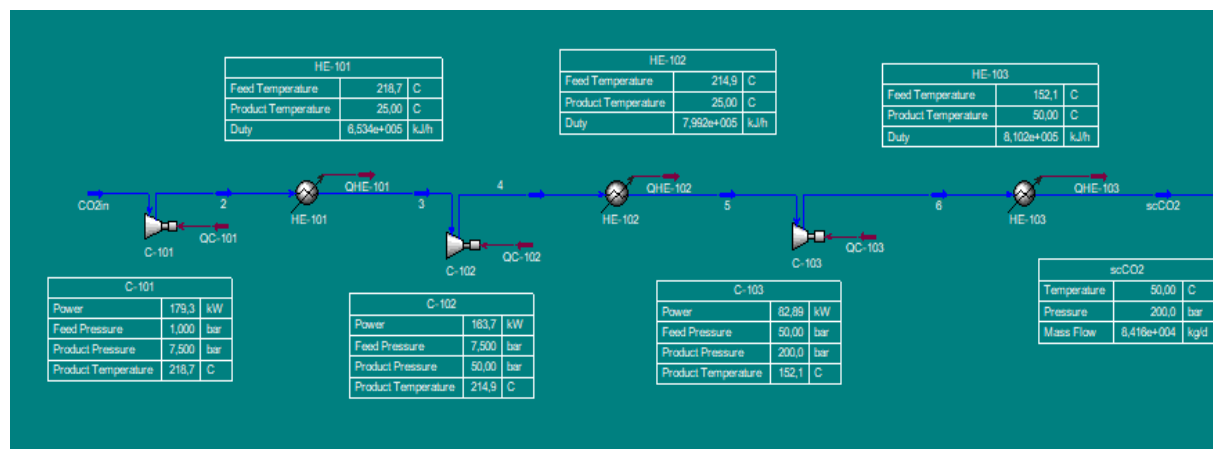
Y/Σ: Αναλογία υγρής προς την στερεά φάση, TPC: Συνολική ποσότητα φαινολικών ενώσεων, dm (dry matter): Επί ξηράς βάσης, CGA: Χλωρογενικά οξέα

3.3.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ

Η εξαγωγή προϊόντων από φυσικούς πόρους είναι μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές που έχουν τα υπερκρίσιμα ρευστά σύμφωνα με τις πηγές [59]. Τα πλεονεκτήματα των SFE σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, καθιστούν δυνατή την συνεχή διαμόρφωση των ιδιοτήτων του υπερκρίσιμου ρευστού αλλάζοντας την πίεση και θερμοκρασία αυτού. Επίσης, δεν υπάρχουν ούτε ρυπογόνοι διαλύτες στην διεργασία μήτε περαιτέρω διεργασίες για εξάτμιση του διαλύτη από το προϊόν. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι το πιο διάσημο υπερκρίσιμο ρευστό που χρησιμοποιείται ως διαλύτης εφόσον είναι ασφαλές και έχει μικρό κόστος αγοράς. Επιπλέον, η σχετικά χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία του CO_2 (31°C) επιτρέπει την εξαγωγή θερμοευαίσθητων ουσιών χωρίς την αποικοδόμησή τους [60].

Για το υπερκρίσιμο CO_2 γίνεται προσομοίωση στο UniSim Design®, ώστε να συγκριθεί με την συμβατική μέθοδο σε εργοστασιακό επίπεδο. Στην Εικόνα 3.5 παρουσιάζεται η προσομοίωση το Unisim της παραπάνω διεργασίας. Η μέθοδος εξαγωγής σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [60] έχει την υψηλότερη απόδοση (19.4%), όσον αφορά τις SFE μεθόδους, είναι η εξαγωγή με scCO_2 και αιθανόλη. Οπότε επιλέγεται αυτή για περαιτέρω υπολογισμούς. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για 1g SCG χρειάζονται 7.5g διαλύματος scCO_2 -EtOH. Άρα για 3t SCG χρειάζονται 22.5t διαλύτη. Η αναλογία της αιθανόλης με το CO_2 είναι 6.5:93.5 w/w. Άρα οι 22.5t διάλυμα αντιστοιχούν σε 21.04t CO_2 και 1.46t EtOH.

Για εξαγωγή ελαίου ποσότητας τεσσάρων ημερών οι παραπάνω ποσότητες τετραπλασιάζονται (12t SCG, 90t διάλυμα με 84.16t CO_2 και 5.84t αιθανόλη). Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 3.5 το αέριο CO_2 εισέρχεται στον συμπιεστή C-101, ώστε να αυξηθεί η πίεσή του. Έπειτα, ελαττώνεται η θερμοκρασία του μέσω του εναλλάκτη θερμότητας HE-101. Αυτό επαναλαμβάνεται δύο φορές έως ότου η πίεση του να φτάσει τα 200 bar και η θερμοκρασία του τους 50°C . Η ισχύς των συμπιεστών της διεργασίας C-101, C-102 και C-103 είναι 179.3kW, 163.7kW και 82.89kW αντίστοιχα. Ένας πρόχειρος υπολογισμός για το κόστος των συμπιεστών με βάση την ισχύ του κάθε συμπιεστή ανέρχεται στην τιμή \$ 143,807, \$ 131,740 και \$ 70,043 αντίστοιχα. Βέβαια, το κόστος θα είναι μεγαλύτερο εφόσον λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις. Τα κόστη των συμπιεστών και των εναλλακτών θα πολλαπλασιαστούν για 21t SCG που συσσωρεύονται κάθε εβδομάδα. Επίσης, η ηλεκτρική ενέργεια που χρειάζονται οι συμπιεστές και η μεγάλη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα κάνει αυτή τη μέθοδο μη-οικονομική.



ΕΙΚΟΝΑ 3.5: Προσομοίωση διεργασίας εξαγωγής ελαίου με μίγμα scCO_2 -EtOH

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4: Μέθοδοι εξαγωγής ελαίου από SCGs

(%w/w)	Μέθοδοι εξαγωγής	Λεπτομέρειες - Συνθήκες	Βιβλιογραφία
18.8	Για παραγωγή Βιοντίζελ	Εξάνιο-6.7MPa-5min-100°C	[45]
14.0	Soxhlet	n-Εξάνιο	[54]
15.0	Υπερκρίσιμο CO ₂	3h, 15-30MPa, 40-60°C	[60]
19.4	EtOH-Υπερκρίσιμο CO ₂	6.5:93.5(w/w)-20MPa-3h-50°C	
21.5	Εξαγωγή Soxhlet	Εξάνιο/Ισοπροπανόλη (0.5v/v), 3h, 1g/20mL	[61]
21.0	Εξαγωγή Soxhlet	Ισοπροπανόλη, 6.5h	
15.6	Εξαγωγή Soxhlet	Εξάνιο , μεγαλύτερος χρ. Από E/I	[62]
17.5		Αιθέρας, μεγαλύτερη διάρκεια εξαγωγής	
20.6		Εξάνιο/Ισοπροπανόλη (0.5v/v), 3h	
15.0	Soxhlet	n-Εξάνιο	[63]
12.0	Υπερκρίσιμο CO ₂	300bar, 50°C	
14.7	Συμβατική	Συνθήκες αναρροής, n-εξάνιο	[64]

3.3.3 ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

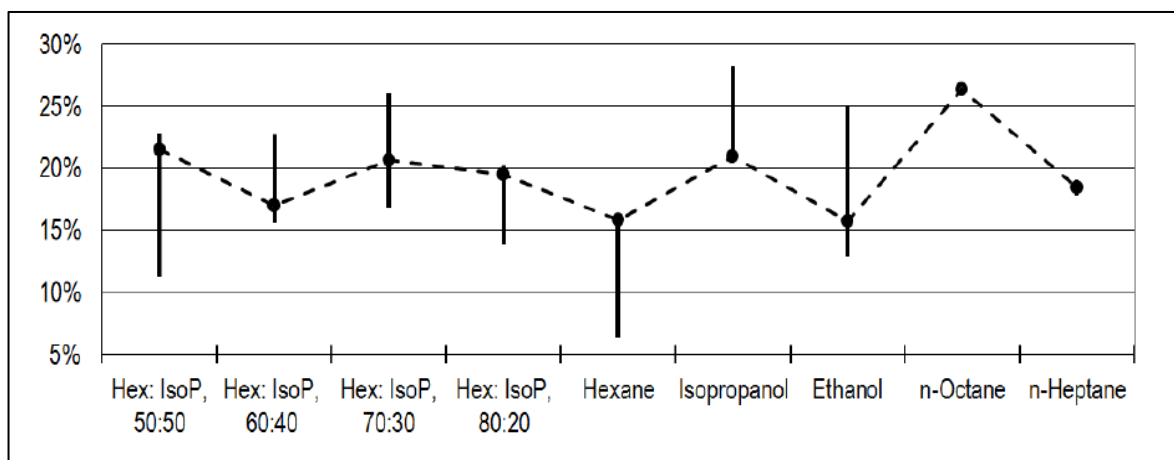
Στη συμβατική μέθοδο χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, όπως n-εξάνιο, διαιθυλαιθέρας, διχλωρομεθάνιο και άλλοι, ώστε να γίνει η εξαγωγή του ελαίου από τα SCGs. Έχει την μικρότερη απόδοση από τις τρεις μεθόδους, αλλά είναι η πιο ασφαλής από πλευράς ελέγχου πίεσης και θερμοκρασίας και πραγματοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα.

Η επιλογή διαλύτη είναι κρίσιμο σημείο για την βελτιστοποίηση της διεργασίας. Μεταβλητές για την βελτιστοποίηση είναι η απόδοση της εξαγωγής (g SCG oil/g DSCG), η ανάκτηση του διαλύτη στο τέλος της διεργασίας, ο χρόνος εξαγωγής του ελαίου και το κόστος του διαλύτη. Για την εξαγωγή του ελαίου από το κατακάθι του καφέ (SCG), επιλέγονται ορισμένοι οργανικοί διαλύτες ή και μίγμα αυτών. Ο χρόνος εξαγωγής του ελαίου κυμαίνεται από τις 2.5 έως 9.5 ώρες, ανάλογα τον διαλύτη. Στην έρευνα [61] γίνεται σύγκριση των παραπάνω παραμέτρων και αναλύεται παρακάτω. Η αναλογία SCG-διαλύτη παίρνει την τιμή 5:100 (wt/vol) σύμφωνα με την βιβλιογραφία [61]. Η εξαγωγή γίνεται στην θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη ή του μίγματος. Στο Διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απόδοση (%w/w) της εξαγωγής του ελαίου με βάση τον οργανικό διαλύτη που προστέθηκε. Η μεγαλύτερη ανάκτηση ελαίου γίνεται με το n-οκτάνιο, αλλά είναι ο διαλύτης με το μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης (9.5h) και ένας από τους διαλύτες με την μικρότερη ανάκτησή του στο τέλος της διεργασίας. Η ισοπροπανόλη φαίνεται να είναι μία καλή επιλογή, εφόσον έρχεται τρίτη στην ανάκτηση ελαίου και πρώτη στην ανάκτηση διαλύτη όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 3.1 και 3.2. Μετά

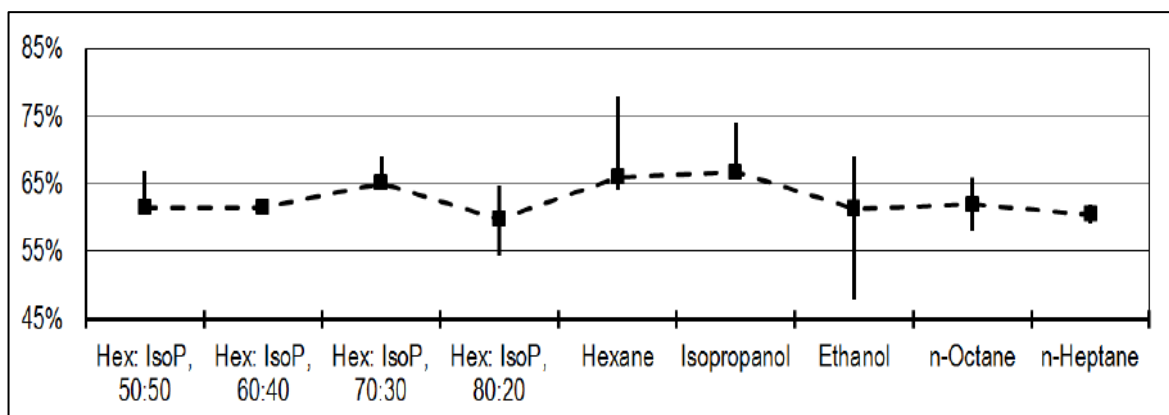
το η-Οκτάνιο, το μίγμα εξανίου-ισοπροπανόλης (50:50v/v), έχει την μεγαλύτερη απόδοση όσον αφορά την εξαγωγή ελαίου, αλλά παρουσιάζει σχετικά μικρή ανάκτηση του διαλύτη. Το εξάνιο εξαγει έλαιο με την μικρότερη σύσταση σε ΕΛΟ (0.412) [61]. Για να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση στην διεργασία παραγωγής βιοντίζελ πρέπει η αλκοόλη να είναι άνυδρη και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (ΕΛΟ) στο έλαιο να είναι κάτω από 0.5%. Άρα το εξάνιο είναι ιδανικό για την εξαγωγή ελαίου, εφόσον το έλαιο έχει μικρή ποσότητα ΕΛΟ και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για παραγωγή βιοντίζελ.

Για την εξαγωγή ελαίου σε βιομηχανική κλίμακα επιλέγεται η συμβατική μέθοδος με βάση τα ευρήματα της βιβλιογραφίας [64]. Σε αυτή εξετάζονται τέσσερις διαλύτες με βάση δύο παράγοντες, τον χρόνο εξαγωγής και την αναλογία DSCGs-διαλύτη. Οι διαλύτες που εξετάζονται είναι το εξάνιο, 99.9% vol αιθανόλη (άνυδρη), 95% vol αιθανόλη (ένυδρη) και 99.9wt% μεθανόλη. Την μέγιστη απόδοση (14.7 %wt) εμφανίζει το εξάνιο σε χρόνο 30.4 λεπτών και με λόγο διαλύτη-DSCGs = 22.5 g/g. Με βάση την απόδοση ακολουθούν η άνυδρη αιθανόλη με 13.1 wt%, η ένυδρη με 11.8 wt% και τέλος η μεθανόλη με 7.5 wt%. Αν το κριτήριο είναι μόνο η απόδοση, το εξάνιο είναι αυτό που επιλέγεται. Άλλος ένας παράγοντας για την επιλογή του διαλύτη είναι η σύσταση του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (*Free Fatty Acids*), η οποία καθορίζει και τη ποιότητα του ελαίου. Και οι δύο μορφές της αιθανόλης εξαγουν λάδι με σύσταση σε *FFA* μεγαλύτερη από 1 wt%. Για τη μείωση της συγκέντρωσης σε *FFA* χρησιμοποιούνται δύο εστεροποιήσεις (βασική και όξινη) [64]. Αυτές οι δύο διεργασίες αυξάνουν τον χρόνο και το κόστος των χημικών/ διαλυτών στην διεργασία μας, οπότε αποφεύγεται η επιλογή της αιθανόλης (ένυδρης ή άνυδρης). Το εξάνιο εξαγει έλαιο με την μικρότερη σύσταση σε *FFA* (0.412), όπως προαναφέρθηκε. Άρα το εξάνιο είναι ο καλύτερος διαλύτης για εξαγωγή με βάση την απόδοση εξαγωγής και την ποιότητα ελαίου που εξαγει.

Το εξαγόμενο έλαιο από τα SCGs, είναι πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη, εφόσον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη «πράσινη» πηγή ενέργειας, μετατρέποντάς το σε βιοντίζελ ή να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην βιομηχανία καλλυντικών [34]. Η συμβατική μέθοδος εφαρμόζεται σε βιομηχανικές διαστάσεις και εξοικονομεί όχι μόνο όγκο διαλύτη αλλά και ηλεκτρική ενέργεια σε σχέση με την εξαγωγή με υπερκρίσιμα ρευστά. Επίσης, η μέθοδος που παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία [64], έχει άλλο ένα πλεονέκτημα, το οποίο είναι η αναρροή του διαλύτη στο τέλος κάθε κύκλου. Επίσης, η παρούσα μέθοδος διαρκεί περίπου 31 λεπτά και έχει την μεγαλύτερη απόδοση εξαγωγής σε σχέση με άλλες συμβατικές μεθόδους.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1: Απόδοση εξαγωγής ελαίου με διάφορους διαλύτες [61]



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2: Ποσοστό ανάκτησης κάθε διαλύτη στην διεργασία εξαγωγής ελαίου [61]

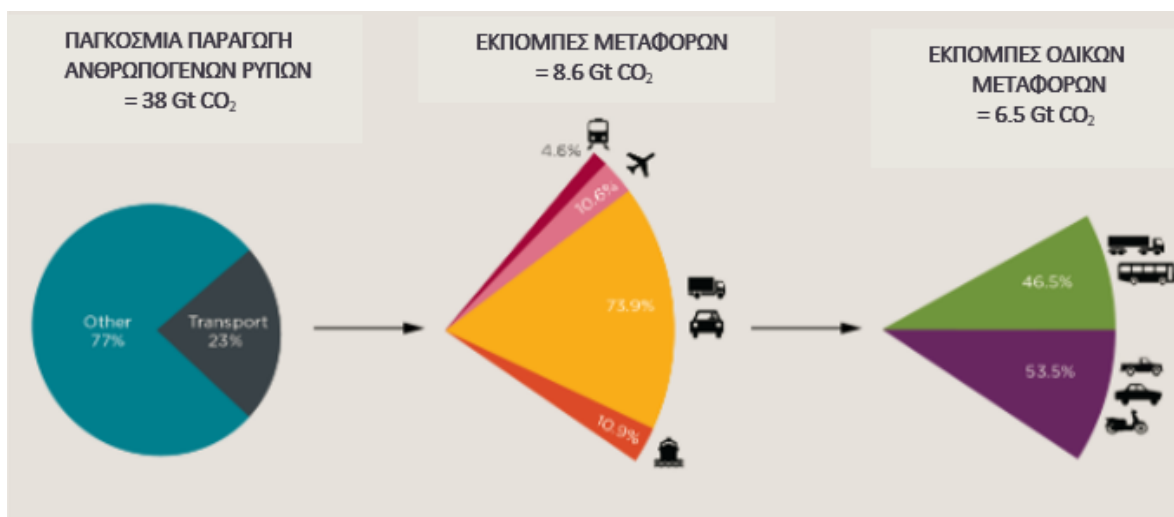
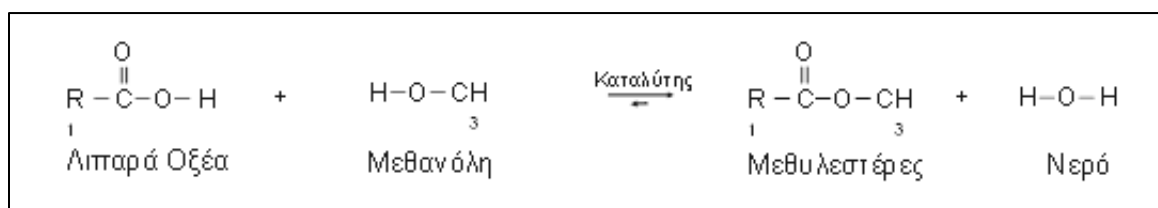
3.4 BIONTIZEΛ

3.4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση, η συνεχώς αυξανόμενη τιμή των ορυκτών καυσίμων και ο προβληματισμός για την πιθανή έλλειψη υδρογονανθράκων στο εγγύς μέλλον καλεί την ακαδημαϊκή και βιομηχανική κοινότητα να στραφούν και σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο τομέας των μεταφορών εκτιμάται πως παράγει το 23% των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου [65]. Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζεται η παραγωγή ανθρωπογενών εκπομπών CO₂ από τον τομέα μεταφορών. Συνεπώς, κρίνεται αναγκαία η μεταστροφή του τομέα μεταφορών, όσο γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό, σε χρήση βιοκαυσίμων. Με την εισχώρηση των βιοκαυσίμων στην αγορά ενέργειας, διασφαλίζεται το ισοζύγιο ενέργειας της καθεστηκυίας χώρας και δημιουργούνται νέοι τομείς εργασίας και ανάπτυξης της εγχώριας οικονομίας. Το βιοντίζελ, ή όπως είναι γνωστό FAME (Fatty Acid Methyl Ester), αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, που η χρήση της αυξάνεται διαρκώς στην Ευρώπη, ως υποκατάστατο ή συμπλήρωμα στα ορυκτά καύσιμα [14]. Παράγεται κυρίως από φυτικό βρώσιμο έλαιο, και για αυτό υπόκειται σε κριτική η συγκεκριμένη διεργασία. Οπότε, το ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοντίζελ έχει προσανατολιστεί είτε προς τα μη βρώσιμα έλαια είτε προς τα παραπροϊόντα ή απόβλητα από άλλες βιομηχανίες [45].

3.4.2 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ BIONTIZEΛ

Το βιοντίζελ είναι ένα μίγμα μεθυλεστέρων, που προκύπτει από την διαδικασία της εστεροποίησης του ελαίου με μεθανόλη και την παρουσία οξίνου ή βασικού καταλύτη. Το βιοντίζελ μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία πρώτων υλών, αλλά σήμερα η κύρια βιομηχανική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι εξευγενισμένα φυτικά έλαια, όπως η σόγια, η ελαιοκράμβη, ο φοίνικας και άλλα [66]. Η υψηλή τιμή αυτών των πρώτων υλών και η σύνδεσή του με την μεταφορά των καλλιεργειών από τα τρόφιμα στην ενέργεια δυσχεραίνουν την παραγωγή πρώτης γενιάς βιοντίζελ. Για αυτό, είναι μείζονος σημασίας η μελέτη εναλλακτικών μη-βρώσιμων αποβλήτων ως πρώτες ύλες για την παραγωγή δεύτερης γενιάς βιοντίζελ [67]. Μη-βρώσιμη πρώτη ύλη αποτελεί και το υπόλειμμα του εσπρέσο, το οποίο υπόκειται σε ανάμιξη με διαλύτη για την εξαγωγή του ελαίου (λιπαρών οξέων). Στη συνέχεια, το έλαιο μετατρέπεται από καρβοξυλικά οξέα (FFA) σε μονοεστέρες (FAME) υπό την παρουσία οξέος ως καταλύτη, η οποία διαδικασία ονομάζεται εστεροποίηση. Η χημική αντίδραση της εστεροποίησης με μεθανόλη παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.7.

ΕΙΚΟΝΑ 3.6: Συνεισφορά τομέα μεταφορών στην παραγωγή ανθρωπογενών CO₂ [65].

ΕΙΚΟΝΑ 3.7: Αντίδραση λιπαρών οξέων με μεθανόλη και παραγωγή μεθυλεστέρων και νερού

3.4.3 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΑΞΙΑ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ είναι μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθαρό καύσιμο για την ατμόσφαιρα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των συμβατικών καυσίμων στους ήδη υπάρχοντες κινητήρες χωρίς τροποποίηση [68]. Το βιοντίζελ είναι το πρώτο βιοκαύσιμο που παράγεται μαζικά και έκανε το άνοιγμα στην αγορά των προηγμένων βιοκαυσίμων. Μία τεχνική προσέγγιση ως προς τον ορισμό του βιοντίζελ είναι ότι το καύσιμο βιοντίζελ πρέπει να πληροί κάποιες αυστηρές προϋποθέσεις έτσι ώστε να διασφαλίζεται η σωστή απόδοση καθώς αυτό υπόκειται διεργασία καύσης. Τα μίγματα βιοντίζελ πληρούν τις προδιαγραφές για το νόμιμο καύσιμο κινητήρα ντίζελ (ASTM D7467). Επίσης, το βιοντίζελ B100 (καθαρότητα 100%), πρέπει να πληρεί τον ορισμό ASTM για το ίδιο το βιοντίζελ (ASTM D6751). Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, περισσότερο από 78% των αυτοκινήτων ντίζελ που παράγονται έχουν εγκριθεί για την χρήση καυσίμου έως και B20, δηλαδή καύσιμο με περιεκτικότητα 20% σε βιοντίζελ [69].

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5: Τεχνική ονομασία βιοντίζελ

Περιεκτικότητα σε Βιοντίζελ (%)	Τεχνική ονομασία
100	B100
20	B20
5	B5
2	B2

Τα μίγματα βιοντίζελ και συμβατικών καυσίμων με βάση τους υδρογονάνθρακες διανέμονται συνήθως για χρήση στην αγορά καυσίμων λιανικής. Για την περιγραφή της περιεκτικότητας του μίγματος σε βιοντίζελ χρησιμοποιείται το αγγλικό γράμμα “B” μαζί με το ποσοστό του βιοντίζελ. Οι τεχνικές ονομασίες φαίνονται στον Πίνακα 3.5.

Για την παραγωγή βιοντίζελ σε βιομηχανική κλίμακα, προτιμώνται οι βασικές καταλυτικές αντιδράσεις. Αυτό γιατί είναι γρήγορες, με χρόνο παραμονής από 5 λεπτά έως 1 ώρα, ανάλογα την θερμοκρασία, την συγκέντρωση, την ανάμιξη και την αναλογία αλκοόλης-τριγλυκεριδίων. Η πλειοψηφία χρησιμοποιεί τις βάσεις NaOH και KOH σαν καταλύτες, με το υδροξείδιο του νατρίου να είναι η επιλογή των διυλιστηρίων. Η ευρέως χρησιμοποιούμενη αλκοόλη για την παραγωγή βιοντίζελ είναι η μεθανόλη, αλλά και άλλες αλκοόλες, όπως η αιθανόλη, ισοπροπανόλη και βουτανόλη, χρησιμοποιούνται. Σημαντικό για την διεργασία είναι ότι η αλκοόλη πρέπει να έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε νερό (<0.08 wt%) [67]. Αυτό διότι το νερό επιδρά στην μετεστεροποίηση και η απόδοση παραγωγής εστέρων μειώνεται δραματικά ή και δεν παράγονται καθόλου εστέρες, παράγοντας υψηλή επίπεδα σαπώνων, ΕΛΟ και τριγλυκεριδίων στο τελικό προϊόν. Εφόσον οι εστέρες στο προϊόν ικανοποιούν τις συνθήκες της American Society for Testing and Materials (ASTM) D6751, δεν έχει διαφορά στην χημική αντίδραση ποια αλκοόλη θα χρησιμοποιηθεί. Από την οικονομική πλευρά όμως, το κόστος της αντίδρασης με τη μεθανόλη είναι περίπου 3.4 φορές πιο φθινό από το κόστος αντίδρασης με την αιθανόλη [68]. Επίσης, σε μία διεργασία με βασικό καταλύτη, συνήθως χρησιμοποιείται 100% περίσσεια μεθανόλης, δηλαδή 6:1 αναλογία mol αλκοόλης, αντί για 3:1 που είναι αναγκαίο για την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Η χρήση περίσσειας αιθανόλης γίνεται για να φτάσει το biodiesel Ο λόγος για τη χρήση επιπλέον αλκοόλης είναι ότι με βάση το νόμο της μάζας, η αντίδραση οδηγείται πλησιέστερα στην απόδοση 99,7% που απαιτείται για την του προτύπου για τη ποιότητας καυσίμου του βιοντίζελ [67]. Η αιθανόλη ανακυκλώνεται ευκολότερα από τις αλκοόλες που δίνονται σαν επιλογή και δεν εμφανίζει αζέοτροπο.

3.4.4 ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΦΕ

Ο καφές είναι ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα και εμπορικά διακινήσιμα γεωργικά προϊόντα, που έχει χρήση κυρίως ως ρόφημα. Η περιεκτικότητά του κατακαθιού σε έλαιο κυμαίνεται από 11% έως 20%, το οποίο μετατρέπεται, με διάφορες μεθόδους μετεστεροποίησης, στην ανάλογη ποσότητα βιοντίζελ. Το βιοντίζελ από υπόλειμμα καφέ μπορεί να προσθέσει σημαντική ποσότητα εφοδιασμού καυσίμου στην παγκόσμια αγορά, περίπου 340 εκατομμύρια γαλόνια τον χρόνο [2]. Επίσης, το παραγόμενο βιοντίζελ από υπόλειμμα καφέ διαθέτει καλύτερη σταθερότητα σχετικά με άλλες πηγές, λόγω του υψηλού αντιοξειδωτικού προφίλ που διαθέτει [24].

3.5 PHAs & PHB

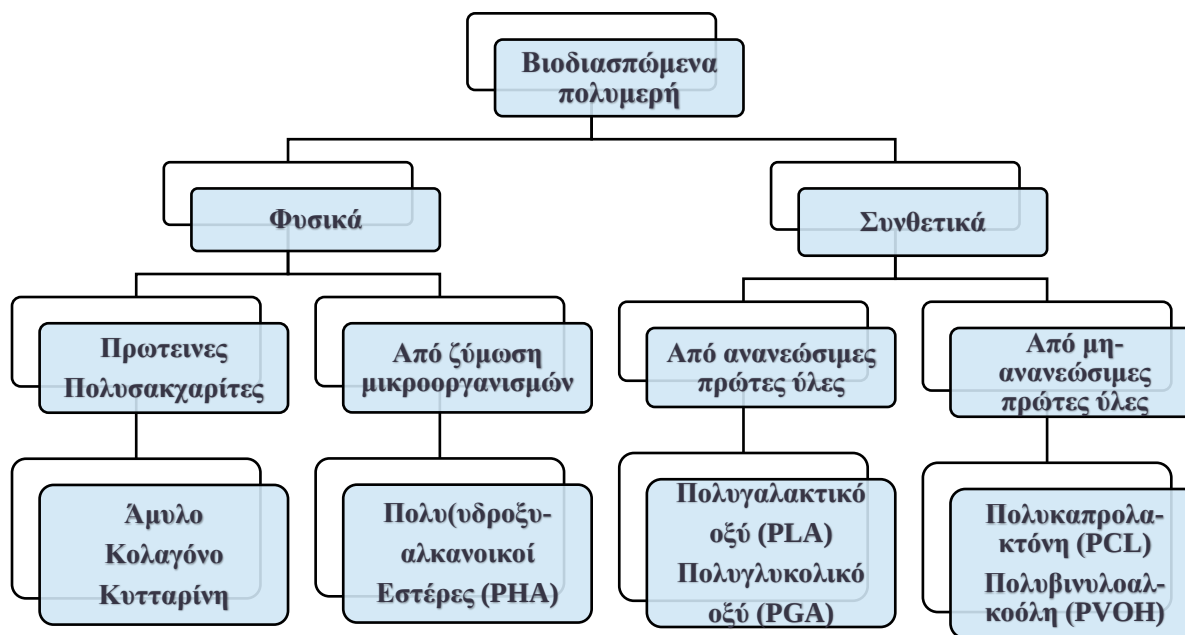
3.5.1 ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή βρίσκονται στο προσκήνιο της έρευνας περισσότερο από δύο δεκαετίες, αλλά το τελευταίο χρονικό διάστημα λόγω της στάσης των Ευρωπαϊκών κρατών για αειφόρο ανάπτυξη, έχει ξεκινήσει η μαζική παραγωγή τους. Έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών ξεκινώντας ως πλαστικές σακούλες, σακούλες τροφίμων έως και πληρωτικά υλικά [70]. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: Φυσικά και συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή παράγονται με φυσικές διεργασίες. Σε αυτά ανήκουν τα πολυμερή με βάση το άμυλο, το κολλαγόνο και τα πολυμερή που παράγονται από μικροοργανισμούς, όπως είναι τα PHAs [71]. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή κατηγοριοποιούνται στα πολυμερή που έχουν ως βάση ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα πολυμερή που έχουν ως βάση ορυκτές πρώτες ύλες. Η κατηγοριοποίηση των βιοπολυμερών παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.3.

3.5.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ PHAs & PHB

Τα πολυυδροξυαλκανοϊκά ή PHA είναι βιοαποικοδομήσιμοι και βιοσυμβατοί πολυεστέρες που παράγονται ενδοκυτταρικά από διάφορους μικροοργανισμούς υπό συγκεκριμένες συνθήκες, για τη συγκέντρωση και αποθήκευση απαραίτητων θρεπτικών συστατικών (π.χ φώσφορος, νιτρικά, ή οξυγόνο) και για την επιθυμητή παροχή πηγής άνθρακα [72]. Η γενική μορφή των PHA και οι μορφές των PHA που συναντώνται στην βιβλιογραφία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6. Τα PHA χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες με βάση το πλήθος των ανθράκων που υπάρχουν στην αλυσίδα τους ως εξής: Βραχέως μήκους με 3-5 άτομα άνθρακα, μεσαίου μήκους με 6-14 άτομα άνθρακα και μεγάλου μήκους με περισσότερα από 14 άτομα άνθρακα. Το PHB συντίθεται από μικροοργανισμούς, όπως ο *Cupriavidus necator*, ο *Methylobacterium rhodesianum* και ο *Bacillus megaterium*. Αυτό λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες φυσικοχημικού στρες [73].

Τα PHA έχουν κεντρίσει την προσοχή της επιστημονικής αλλά και της βιομηχανικής κοινότητας εφόσον είναι μία φυσική, βιοδιασπάσιμη εναλλακτική στα τα κλασικά πετροχημικά πλαστικά [74]. Το ευρύ φάσμα των πολυεστέρων PHAs, όπως συμπολυμερή, ομοπολυμερή και τερποπολυμερή με διαφορετικές φυσικομηχανικές ιδιότητες, μπορούν να συντεθούν βιολογικά με παραλλαγή υποστρωμάτων, συν-υποστρωμάτων, και μικροοργανισμών [75]. Επίσης, τα PHAs θεωρούνται ως φιλικά προς το περιβάλλον και ως το πλαστικό του 21^{ου} αιώνα. Το ευρύτατα μελετημένο ομοπολυμερές είναι το P3HB (poly-(R)-3-hydroxybutyrate), του οποίου οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες είναι παρόμοιες με αυτές του πολυπροπυλενίου (PP), που παράγεται από πετρέλαιο.

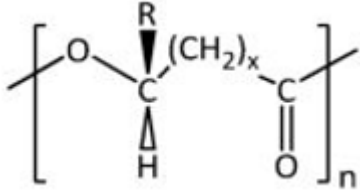


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.3: Κατηγοριοποίηση των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών

Παρόλα αυτά, η υψηλή τιμή των PHA σε σύγκριση με το PP είναι ένα μειονέκτημα, που αναστέλλει την ευρεία εμπορευματοποίηση των PHAs. Ένας τρόπος για την μείωση της τιμής τους είναι να γίνεται χρήση μη-διατροφικών παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες για πηγή άνθρακα. Παραπροϊόντα με υψηλό ποσοστό υδατανθράκων είναι ιδανικά για την παραγωγή PHA. Η απελευθέρωση των υδατανθράκων από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά γίνεται με όξινη υδρόλυση σε συνδυασμό με ενζυματική επεξεργασία. Πολλά φθηνά λιγνοκυτταρινούχα υλικά έχουν ελεγχθεί ως πηγή άνθρακα για τους μικροοργανισμούς για την παραγωγή PHA [72].

Το κύριο πρόβλημα στην χρήση λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι ότι υπάρχουν μολυσματικές ουσίες που αναστέλλουν την παραγωγή PHA και παράγουν βακτήρια [77]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, θα χρησιμοποιηθούν στερεοί κόκκοι από κατακάθι καφέ έπειτα την εξαγωγή των αντιοξειδωτικών και την εξαγωγή του ελαίου που υπάρχει στα SCGs (Spent Coffee Grounds). Το κατακάθι του καφέ έχει υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικές ουσίες, οι οποίες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [72], προκαλούν πρόβλημα στην παραγωγή των PHAs. Σε προηγούμενο στάδιο έχουν αφαιρεθεί τα αντιοξειδωτικά, και για αυτό δεν χρειάζεται να γίνει όξινη υδρόλυση στα DSCG (Defatted SCGs).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6: Γενική Χημική δομή PHAs και σημαντικότερα ομοπολυμερή των PHAs. Οι ορολογίες scl-PHAs και mcl-PHAs είναι τα PHAs μικρού μήκους αλυσίδας και μεσαίου μήκους αλυσίδας αντίστοιχα [77].

				
	X=	R=	Ονομασία	Τύπος
scl-PHAs	1	H	Πολύ(3-ύδροξυ προπιονικός) Εστέρας	P(3HP)
	1	CH ₃	Πολύ(3-ύδροξυ βουτυρικός) Εστέρας	P(3HB)
	1	C ₂ H ₅	Πολύ(3-ύδροξυ βαλερικός) Εστέρας	P(3HV)
	2	H	Πολύ(4-ύδροξυ βουτυρικός) Εστέρας	P(4HB)
	3	H	Πολύ(5-ύδροξυ βαλερικός) Εστέρας	P(5HV)
mcl-PHAs	1	C ₃ H ₇	Πολύ(3-ύδροξυεξανοϊκός) Εστέρας	P(3HHx)
	1	C ₄ H ₉	Πολύ(3-ύδροξυ επτανοϊκός) Εστέρας	P(3HHp)
	1	C ₅ H ₁₁	Πολύ(3-ύδροξυ οκτανοϊκός) Εστέρας	P(3HO)
	1	C ₆ H ₁₃	Πολύ(3-ύδροξυ εννεανοϊκός) Εστέρας	P(3HN)
	1	C ₇ H ₁₅	Πολύ(3-ύδροξυ δεκανοϊκός) Εστέρας	P(3HD)

4. ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ, ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ PHB

4.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

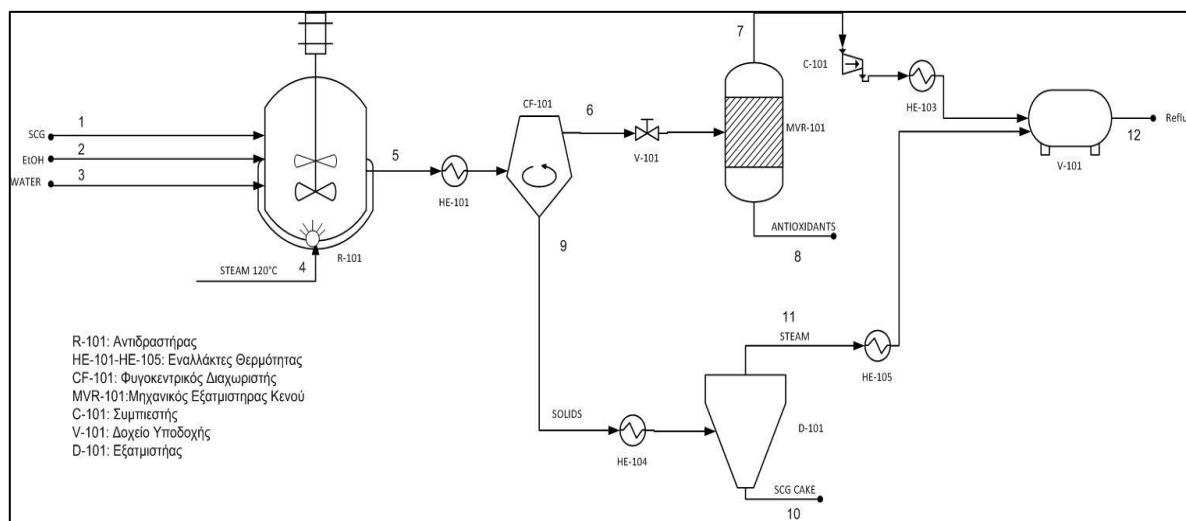
4.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη παρούσα ενότητα γίνεται ανάλυση και σχεδιασμός της παραγωγικής διαδικασίας για την παραγωγή των αντιοξειδωτικών, δηλαδή η ανάμιξη των αντιοξειδωτικών με τον διαλύτη και η ανάκτησή τους. παραγόμενη ποσότητα αποβλήτου SCG για την περιοχή της Πάτρας (GR), ανέρχεται σε 21t SCG κάθε εβδομάδα, με βάση την ετήσια κατανάλωση και τον πληθυσμό του Δήμου Πατρέων. Λόγω της μικρής δυναμικότητας της μονάδας, η παραγωγική διαδικασία δεν θα είναι συνεχής, αλλά θα γίνεται κατά παρτίδες κάθε εβδομάδα. Συνεπώς, θα πραγματοποιούνται 52 παρτίδες (batches) κάθε χρόνο. Η παραγωγική διαδικασία πραγματοποιείται σε 8 ώρες. Η διεργασία είναι αρκετά απλή ως προς την μεθοδολογία και αναλύεται στην Ενότητα 4.1.2. Η καθαρότητα των αντιοξειδωτικών ανέρχεται στο ποσοστό της τάξης του 40%.

Στην ενότητα 4.1.2 που ακολουθεί αναλύονται τα στάδια που συνθέτουν την διεργασία ανάκτησης των αντιοξειδωτικών και στην ενότητα 4.1.3 παρουσιάζονται η διαστασιολόγηση και κοστολόγηση της αντίστοιχης μονάδας. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας και τον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα ισοζύγια μάζας των ρευμάτων και οι συνθήκες στις οποίες βρίσκονται.

4.1.2 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

Η μέθοδος εξαγωγής που επιλέχθηκε είναι η συμβατική εξαγωγή με 20% κ.ο αιθανόλη και εισαγωγή ατμού με διασκορπιστή, ώστε να μειωθεί ο χρόνος ανάκτησης με βάση την βιβλιογραφία [64]. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας εξαγωγής αντιοξειδωτικών φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Το ρεύμα 1 περιέχει (21t/8hr =) 2.625 t SCGs/h (35%) και 4.9875 t/h υγρασία (65%) που εμπεριέχεται στα SCGs. Η εξαγωγή χρειάζεται έναν διαλύτη. Όπως αναλύθηκε, επιλέχθηκε η αιθανόλη. Το ρεύμα 2 περιέχει την αιθανόλη και το ρεύμα 3 το νερό. Αυτά τα δύο ρεύματα παίζουν το ρόλο του διαλύτη στη διεργασία. Η αναλογία σε ξηρή βάση, SCGs προς διαλύτη είναι 1:4. Άρα για 2,625 kg SCGs, χρειάζονται 10.5 t μίγματος διαλύτη κάθε ώρα για την εξαγωγή των αντιοξειδωτικών.



ΣΧΗΜΑ 4.1: Διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής αντιοξειδωτικών

Επίσης, η αναλογία αιθανόλης-νερού είναι ίση με ¼. Συνεπώς, η αιθανόλη στο ρεύμα 2 είναι 2.1t/h και το νερό στο ρεύμα 3 είναι 8.4t/h. Το ρεύμα του νερού διαχωρίζεται έτσι ώστε ένα μέρος του να διοχετευθεί στο σύστημα σαν ατμός (120°C) μέσω διασκορπιστή (sparger), για την επιτάχυνση της θέρμανσης του μίγματος στον αντιδραστήρα MT-101. Στο ρεύμα 4, η ποσότητα ατμού που διοχετεύεται στον αντιδραστήρα είναι 1.44t/h και υπολογίζεται αναλυτικά στην διαστασιολόγηση του αντιδραστήρα. Τα παραπάνω ρεύματα διοχετεύονται στον αντιδραστήρα όπου λαμβάνει μέρος η υδρόλυση των SCGs, η οποία διαρκεί μία ώρα, και η θέρμανση του μίγματος σε θερμοκρασία 70°C. Έπειτα, το μίγμα στο ρεύμα 5 εξέρχεται από τον αντιδραστήρα στους 60°C και διοχετεύεται στον εναλλάκτη HE-102 έτσι ώστε να ψυχθεί σε θερμοκρασία 4°C και να εισέλθει στον φυγοκεντρικό διαχωριστή M-101. Στον φυγοκεντρικό διαχωριστή τα στερεά σωματίδια διαχωρίζονται από τα υγρά.

Στο ρεύμα 6 περιέχεται αιθανόλη, νερό και μία μικρή ποσότητα SCGs, η οποία μεταφράζεται σε αντιοξειδωτικά στην διεργασία μας. Το ρεύμα 6 διοχετεύεται στην στραγγαλιστική βαλβίδα VLV-101, και στον εξατμιστήρα κενού MVR-101, όπου η αιθανόλη και το νερό εξατμίζονται (ρεύμα 7), ενώ στο ρεύμα 8 μένει το τελικό προϊόν, δηλαδή τα αντιοξειδωτικά. Το ρεύμα 8 περιέχει 36.75 kg/h αντιοξειδωτικά και 55.18 kg/h νερό, άρα η καθαρότητα των αντιοξειδωτικών υπολογίζεται ως εξής

$$\frac{36.75 \text{ kg αντιοξ/hr}}{36.75 \text{ kg αντιοξ/hr} + 55.18 \text{ kg/hr νερό}} \approx 40\% \text{ καθαρότητα}$$

Το ρεύμα 9 εξέρχεται με μαζική παροχή νερού περίπου 1.65 φορές μεγαλύτερη από την παροχή SCGs, δηλαδή $m_{H_2O} = 4.2171 \text{ t/h}$ & $m_{SCGs} = 2.5883 \text{ t/h}$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων της μονάδας ανάκτησης αντιοξειδωτικών

Ρεύμα	1	2	3	4 (sparger)	5	6
Θερμοκρασία (°C)	25	25	25	120	60	4
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	2,625.00	0.0	0.0	0.0	2,625.00	36.75
H ₂ O	4,987.50	0.0	8,400	1,444.00	14,831.00	10,614.00
EtOH	0.0	2,100.00	0.0	0.0	2,100.00	2,100.00
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	7,613.00	2,100.00	8,400	1,444.00	19,556.25	12,750
Ρεύμα	7	8	9	10	11	12
Θερμοκρασία (°C)	63.30	63.30	4	103	103	25
Πίεση (bar)	0.25	0.25	1.1	1.1	1.1	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	0.00	0.00	2,588.30	2,588.30	0.00	0.00
Αντιοξειδωτικά	0.00	36.75	0.0	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	10,559.00	55.08	4,217.50	0.00	4,217.10	14,776
EtOH	2,100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2,100
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	12,659	91.93	6,805	2,588	4,217	16,876

Αυτό εισέρχεται στον εναλλάκτη HE-104 όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 103°C, ώστε στον εξατμιστήρα D-101 να διαχωριστεί το νερό (ρεύμα 11) από τα SCGs (ρεύμα 10). Τα ρεύματα 7 και 11 είναι σε μορφή ατμών και περιέχουν νερό και αιθανόλη και νερό αντίστοιχα. Αυτά ψύχονται στους 25°C, με τη βοήθεια των εναλλακτών θερμότητας HE-103 και HE-105, έτσι ώστε να είναι δυνατή η ανατροφοδότηση του μίγματος του διαλύτη ή η αποθήκευση του για τη διεργασία εξαγωγής αντιοξειδωτικών.

4.1.3 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

4.1.3.1 Αντιδραστήρας R-101

Η αντίδραση συνήθως λαμβάνει μέρος σε ένα δοχείο που εμπεριέχει υγρό μίγμα, με έναν ή περισσότερους παρακινητές (impellers) που παράγουν διατμητικές τάσεις, ένα μοτέρ που προκαλεί την κίνηση στον παρακινητή, και συνήθως διαφράγματα (baffles), τα οποία επιτρέπουν υψηλότερη ισχύ. Ο πυθμένας έχει συνήθως σχήμα πιάτου (plate bottom), ειδικά σε διεργασίες που υπάρχουν και στερεά σωματίδια. Η ανάμιξη του διαλύτη (αιθανόλη) και τον SCGs γίνεται στον αντιδραστήρα R-101.

Στον αντιδραστήρα εισέρχονται 7,613 kg/h SCGs, από τα οποία 2,625 kg/h είναι το ξηρό μέρος των SCG και τα 4,987.5 kg/h είναι η υγρασία (65%) που εμπεριέχεται σε αυτά. Ο διαλύτης αποτελείται από 2,100 kg/h αιθανόλη και 8,400 kg/h νερό, δηλαδή σύνολο 10.5 t/h διαλύτη. Επίσης, ο ατμός με μαζική παροχή 1,444 kg/h που εισέρχεται με διασκορπιστή (sparger) υγροποιείται και πρέπει να συμπεριληφθεί στον όγκο του δοχείου. Άρα η συνολική μαζική παροχή εισόδου στο δοχείο είναι 19,556.25 kg/h. Λαμβάνοντας υπόψιν πως ο όγκος είναι περίπου σε αναλογία 1:1 με την μάζα, τα 19,556.25 kg/h αντιστοιχούν σε 19.56 m³/h συνολικού μίγματος στον δοχείο.

Ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα ορίζεται μία ώρα και η αναλογία ύψους μίγματος με ύψος δοχείου λαμβάνεται ίση με 0.8 και ο υπολογισμός γίνεται από την εξίσωση (4.1). Άρα ο όγκος του αντιδραστήρα ισούται με 24.50 m³.

$$V_T = \frac{Q_B \cdot t}{0.8} \quad (4.1)$$

Για αντιδραστήρα, προπαρακατεσκευασμένο με αναμίκτη, σύστημα συμπίεσης και αποστείρωσης, και διασκορπιστή (sparger) και από ανοξείδωτο ατσάλι (SS 316), σύμφωνα με το NREL το κόστος προμήθειας του αντιδραστήρα R-101 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.2) ως εξής

$$C_p^o (\$ @ 2007) = \exp [9.54 + 0.4 \cdot \ln(V)] \quad (4.2)$$

Όπου V είναι ο όγκος του αντιδραστήρα. Στην κοστολόγηση του εξοπλισμού υπολογίζεται το βασικό f.o.b κόστος αγοράς για το έτος 2018. Όταν το κόστος υπολογιστεί από την εξίσωση (4.2) για το αναγραφόμενο έτος, με την εξίσωση (4.3) υπολογίζεται το κόστος στο έτος 2018 με τον αντίστοιχο δείκτη CEPCI. Για το 2007 ο δείκτης CEPCI ισούται με 528 και για το 2018 CEPCI = 603.1.

$$C_p^o (\$ @ 2018) = \frac{603.1}{528} \cdot C_p^o (\$ @ 2007) \quad (4.3)$$

Η εξίσωση (4.3) έχει και γενική ισχύ, δηλαδή μπορεί να γραφεί ώστε να ισχύει για κάθε δοσμένο δείκτη CEPCI και έτος επιθυμεί ο χρήστης. Έτσι, θα χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.4) από εδώ και πέρα, με CEPCI_a=603.1 εφόσον ο εξοπλισμός κοστολογείται για το έτος 2018.

$$C_p^o (\$ @ YEAR_a) = \frac{CEPCI_a}{CEPCI_b} \cdot C_p^o (\$ @ YEAR_b) \quad (4.4)$$

4.1.3.2 Εξατμιστήρας MVR-101 και Συμπιεστής C-101

Το Unisim Design δεν διαθέτει μονάδα εξατμίσεως, και για αυτό η προσομοίωση του μηχανικού εξατμιστήρα γίνεται με υπολογισμό των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας. Το σύστημα του εξατμιστήρα και του συμπιεστή δημιουργεί εξατμίση υπό κενό. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α. Η επιφάνεια του εξατμιστήρα υπολογίζεται 6.53 m².

Το κόστος αγοράς του εξατμιστήρα MVR-101 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.5) που έχει ως χαρακτηριστικό μέγεθος την επιφάνεια του εξατμιστήρα, και είναι 225,771\$ για CEPCI = 400.

$$\log_{10} C_p = 5.0238 + 0.3475 \cdot \log_{10} A + 0.0703 \cdot (\log_{10} A)^2 \quad (4.5)$$

Για το υπολογισμό του κόστους του εξατμιστήρα το έτος 2018 χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.4) και είναι ίσο με 340,405\$.

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του συμπιεστή C-101 είναι το καταναλισκόμενο έργο και είναι ίσο με 1,077 kW. Χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.6) για τον υπολογισμό του κόστους του συμπιεστή για CEPCI = 400 και είναι 295,356\$.

$$\log_{10} C_p = 2.2897 + 1.3604 \cdot \log_{10} W_c - 0.1027 \cdot (\log_{10} W_c)^2 \quad (4.6)$$

Από την εξίσωση (4.4) υπολογίζουμε το κόστος του συμπιεστή το 2018 και είναι 445,324\$. Η κατανάλωση ενέργειας υπολογίζεται από το καταναλισκόμενο έργο επί τις ώρες λειτουργίας σε ένα χρόνο.

4.1.3.3 Φυγοκεντρικός Διαχωριστής CF-101

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του φυγοκεντρικού διαχωριστή είναι η ογκομετρική παροχή. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{CF-201} = 18.02 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην εξίσωση (4.7) υπολογίζεται το f.o.b κόστος 114,749\$ για το 2007.

$$C_p^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(Q)\right) \quad (4.7)$$

Για τον υπολογισμό του κόστους στο 2018 χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.4) και το κόστος ισούται με 130,762\$.

4.1.3.4 Εναλλάκτες θερμότητας HE-101-HE-105

Το χαρακτηριστικό μέγεθος του εναλλάκτη θερμότητας είναι η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας. Για τον υπολογισμό της επιφάνειας, χρειάζονται οι θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου των ρευστών στον εναλλάκτη, έτσι ώστε να υπολογισθεί η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας. Επίσης, ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας (U) δίνεται από την βιβλιογραφία για τα ρευστά σε κάθε εναλλάκτη. Η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας (ΔT_{LM}) και η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητάς μας δίνονται από τις εξισώσεις (4.8) και (4.9). Με βάση τις ενεργειακές απαιτήσεις κάθε εναλλάκτη, τα ρεύματα εισόδου και εξόδου, τον ολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και τις δύο εξισώσεις (4.8) και (4.9), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 τα αποτελέσματα υπολογισμού της λογαριθμικής διαφοράς θερμοκρασίας και της επιφάνειας. Οι τιμές για τα φορτία λαμβάνονται από το Unisim Design.

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{h,in} - T_{c,out}) - (T_{h,out} - T_{c,in})}{\ln \frac{(T_{h,in} - T_{c,out})}{(T_{h,out} - T_{c,in})}} \quad (4.8)$$

$$A_{HE} = \frac{Q_{HE}}{U \cdot \Delta T_{LM}} \quad (4.9)$$

Χαρακτηριστικό μέγεθος για τους εναλλάκτες θερμότητας είναι η επιφάνεια και για τον υπολογισμό του κόστους προμήθειας των εναλλακτών χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.10).

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right] \quad (4.10)$$

Ο υπολογισμός του κόστους το 2018 γίνεται με την εξίσωση (4.4) για δείκτη CEMCI(@1979) = 240. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Επίσης, στον Πίνακα 4.3, υπάρχουν και οι παροχές των ρευστών για κάθε εναλλάκτη.

4.1.3.5 Εξατμιστήρας D-101

Ο εξατμιστήρας D-101 κοστολογείται ως κατακόρυφο δοχείο και το χαρακτηριστικό μέγεθος είναι η επιφάνεια. Η ογκομετρική παροχή στο δοχείο ισούται με 4.75 m³/h και ορίζεται ο χρόνος παραμονής 1 hr. Ο όγκος του δοχείου υπολογίζεται από την εξίσωση (4.11) και ισούται με 5.9 m³. Αν το ύψος του δοχείου είναι ίσο με την διάμετρό του τότε η διάμετρος υπολογίζεται από την εξίσωση (4.11) και είναι ίση με 1.96 m (ίση με ύψος).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: Διαστασιολόγηση Εναλλακτών Θερμότητας HE-101 - HE-105

Εναλλάκτες Θερμότητας	Q (kW)	Th,i (°C)	Th,o (°C)	Tc,i (°C)	Tc,o (°C)	ΔT _{LM} (°C)	U (kW m ⁻² K ⁻¹)	A (m ²)
HE-101	1,254	60	4	-15	2	10.65	0.3	392.49
HE-102	8,267	120	100	4	63	74.63	3	36.92
HE-103	9,022	233	25	10	20	55.46	3	54.23
HE-104	3,419	150	140	4	103	78.52	0.6	72.57
HE-105	3,019	103	25	10	20	39.75	3	25.32

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3: Κοστολόγηση εναλλακτών και Παροχές Ψυκτικού Υγρού και Ατμού

Εναλλάκτες Θερμότητας	A(m ²)	C _p ^o (\$@1979)	C _p ^o (\$@2018)	Ψυκτικό Υγρό (kg/h)	Ατμός (kg/h)
HE-101	392.49	45,319	114,504	10,546.73	-
HE-102	36.92	9,356	23,630	-	13,187.40
HE-103	67.13	12,973	32,776	75,887.85	-
HE-104	72.57	13,587	34,329	-	5,454.87
HE-105	25.32	7,800	19,708	4,816.77	-
ΣΥΝΟΛΟ (M\$)			0.2249		

$$V = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{\pi D^3}{4} \Rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \quad (4.11)$$

Η επιφάνεια του δοχείου υπολογίζεται από την εξίσωση (4.12) και είναι 12.07 m².

$$S = 2\pi \frac{D}{2} H \quad (4.12)$$

Το κόστος προμήθειας του εξατμιστήρα υπολογίζεται από την εξίσωση (4.13) και είναι ίσο με 668,972\$.

$$C_p^o(@2007) = \exp(12.0436 + 0.55 \cdot \ln(A)) \quad (4.13)$$

Το κόστος αγοράς του εξατμιστήρα για το 2018 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4), για CERC1(@2007) = 528, και ισούται με 764,123\$.

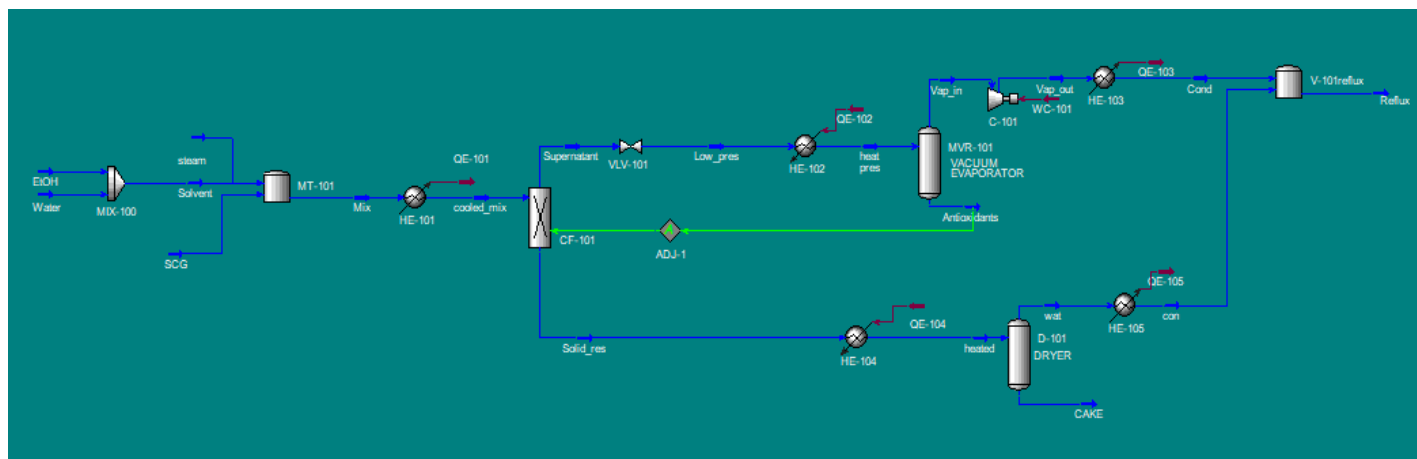
4.1.3.6 Δοχεία αποθήκευσης

Η μονάδα απαιτεί αποθήκευση των SCGs, της αιθανόλης, των παραγόμενων αντιοξειδωτικών και του εναπομείναντος cake. Να σημειωθεί πως η αιθανόλη αποθηκεύεται ώστε να διοχετευτεί στη μονάδα ξανά στις επόμενες παρτίδες.

Στον Πίνακα 4.4 συνοψίζονται τα στοιχεία για τον υπολογισμό του απαιτούμενου όγκου των δοχείων αποθήκευσης, που είναι και το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση. Σε όλα τα δοχεία απαιτείται αποθήκευση υλικών για 25 ημέρες. Πρακτικά τα δοχεία αποθηκεύουν ποσότητα για 4 παρτίδες παραγωγής αντιοξειδωτικών 8 ωρών η κάθε μία, δηλαδή σύνολο 32 ώρες λειτουργίας. Το κόστος προμήθειας των δοχείων υπολογίζεται από την εξίσωση (4.14) και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4: Κοστολόγηση Δοχείων Αποθήκευσης Μονάδας Παραγωγής Αντιοξειδωτικών

Συστατικό	Ογκομετρική παροχή (m ³ /h)	Χρόνος Παραμονής (d)	Όγκος Δοχείου (m ³)	Υλικό	C _p ^o (\$@1979)	C _p ^o (\$@2018)
SCG (+υγρασία)	7.61	25	304.40	CS	28,411	71,393
Αιθανόλη	2.64	25	105.52	CS	19,276	48,43
Αντιοξειδωτικά	0.0919	25	3.68	CS	11,046	27,758
SCG Cake	0.52	25	20.70	CS	12,949	32,540
ΣΥΝΟΛΟ (M\$@)						0.1801



ΣΧΗΜΑ 4.2: Προσομοίωση της διεργασίας ανάκτησης αντιοξειδωτικών στο Unisim Design.

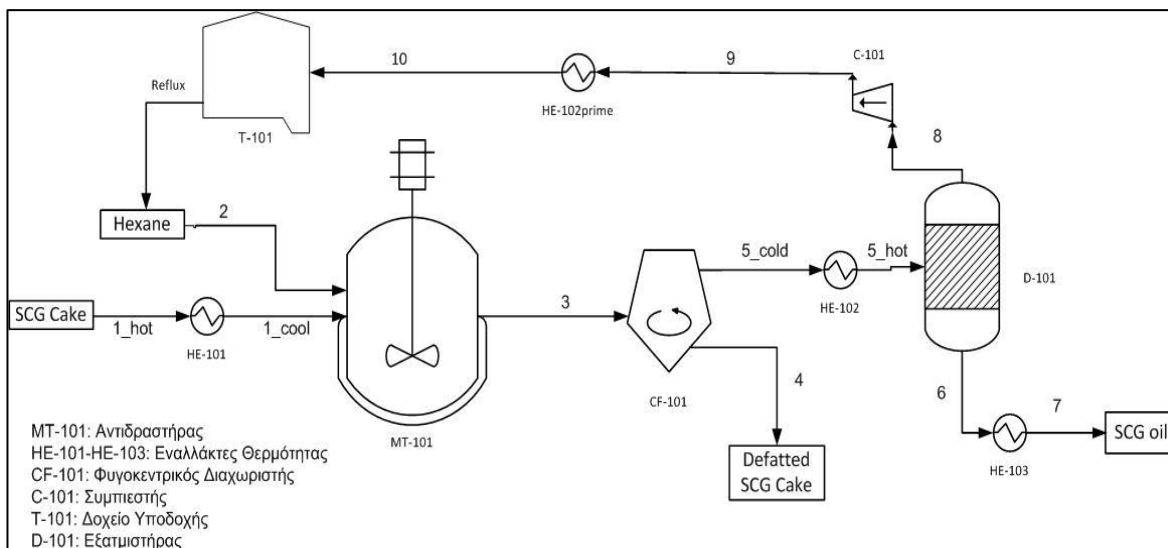
$$C_p^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln V) + 0.045355(\ln V)^2 \right] \quad (4.14)$$

Επίσης, το τελικό κόστος για το 2018 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4) για CEPCI(@1979)=240 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ

4.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο Κεφάλαιο 3.3 συγκρίθηκαν οι μέθοδοι εξαγωγής ελαίου από SCGs και με βάση τη βιβλιογραφία [64] επιλέχθηκε η συμβατική μέθοδος εξαγωγής με διαλύτη το εξάνιο. Η διεργασία εξαγωγής του ελαίου ακολουθεί την εξαγωγή των αντιοξειδωτικών. Το στερεό κατάλοιπο (Cake) από την διεργασία εξαγωγής των αντιοξειδωτικών, είναι αυτό που υπόκειται στη διεργασία που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Το cake εξέρχεται από την προηγούμενη διεργασία σε θερμοκρασία 103°C και πίεση 1 bar. Το ρεύμα αυτό εισέρχεται στον εναλλάκτη θερμότητας HE-101 έτσι ώστε να έρθει στην επιθυμητή θερμοκρασία των 41.7 °C. Έπειτα αναμιγνύεται με τον διαλύτη, δηλαδή το εξάνιο, στο δοχείο με ανάδευση MT-101. Το διάλυμα εισέρχεται στον φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-101 έτσι ώστε να αφαιρεθεί το απολιπομένο κατακάθι (Defatted SCG ή DFSCG cake), δηλαδή το κατάλοιπο που δεν έχει πλέον λιπαρά (λάδι). Το ρεύμα που περιέχει το λάδι εισέρχεται στον εναλλάκτη θερμότητας HE-102 για να εισέλθει στον διαχωριστή υγρού-αερίου D-101. Εκεί διαχωρίζεται το έλαιο με το εξάνιο. Το έλαιο ψύχεται στον εναλλάκτη HE-103, ώστε να έλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και οι ατμοί εξανίου διοχετεύονται στον συμπιεστή C-101 και στον εναλλάκτη HE-102prime ώστε να είναι δυνατή η επανακυκλοφορία στο σύστημα. Οι παροχές των ρευμάτων φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.5. Η διεργασία ανάκτησης ελαίου αποτελεί το πρώτο βήμα της παραγωγής βιοντίζελ, εφόσον το έλαιο είναι η πρώτη ύλη που μετασχηματίζεται σε βιοντίζελ. Αποτελεί μία ενδιάμεση διεργασία, αφού παράγεται ένα προϊόν που δεν είναι άμεσα διαθέσιμο προς πώληση. Παρόλα αυτά, η ανάκτηση του ελαίου με συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, βελτιώνει και την παραγωγή του βιοντίζελ, όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 3.3.



ΣΧΗΜΑ 4.3: Διάγραμμα ροής διεργασίας εξαγωγής ελαίου

4.2.2 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ

4.2.2.1 Αντιδραστήρας MT-101

Στον αντιδραστήρα MT-101 εισέρχεται το cake, δηλαδή το στερεό κατάλοιπο που απέμεινε από την διεργασία εξαγωγής των αντιοξειδωτικών, και το εξάνιο ώστε να γίνει η εξαγωγή του ελαίου. Ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι μία ώρα. Η συνολική ογκομετρική παροχή ισούται με την παροχή από το ρεύμα του cake και του ρεύματος του εξανίου με τιμή $2.63 \text{ m}^3/\text{h}$ και $87.88 \text{ m}^3/\text{h}$ αντίστοιχα. Συνεπώς, η παροχή εισόδου του αντιδραστήρα ισούται με $90.51 \text{ m}^3/\text{h}$. Ορίζεται το ύψος του δοχείου ίσο με τη διάμετρο του και ο όγκος του υπολογίζεται από την εξίσωση (4.11) και είναι ίσος με 113 m^3 .

Το κόστος προμήθειας του αντιδραστήρα υπολογίζεται από την εξίσωση (4.2) και είναι ίσο με $92,163\$$. Για να βρεθεί το κόστος στο 2018 χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.4) με $\text{CEPCI}(@2007)=528$. Και έτσι το κόστος υπολογίζεται ότι είναι $105,271\$ @2018$.

4.2.2.2 Φυγοκεντρικός Διαχωριστής CF-101

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του φυγοκεντρικού διαχωριστή είναι η ογκομετρική παροχή. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{\text{CF-201}} = 90.51 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην εξίσωση (4.7) υπολογίζεται το κόστος ότι είναι $287,251\$ (@2007)$. Το κόστος αγοράς για το έτος 2018 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4) και είναι ίσο με $328,108\$$.

4.2.2.3 Εξατμιστήρας D-101

Ο εξατμιστήρας D-101 κοστολογείται ως κατακόρυφο δοχείο και το χαρακτηριστικό μέγεθος του είναι η επιφάνεια. Η ογκομετρική παροχή στο δοχείο είναι $88.30 \text{ m}^3/\text{h}$ και ορίζεται ο χρόνος παραμονής ίσος με 1 hr . Ο όγκος του δοχείου υπολογίζεται από την εξίσωση (4.11) και είναι 110.4 m^3 . Ορίζοντας την διάμετρο ίση με το ύψος, η επιφάνεια στη συνέχεια υπολογίζεται από την εξίσωση (4.12), και είναι 84.59 m^2 . Το κόστος προμήθειας υπολογίζεται από την εξίσωση (4.13) και είναι ίσο με $1,956,614\$$ ($\text{CEPCI}=528$). Και για το 2018 το κόστος αγοράς, υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4), να είναι ίσο με $2,234,913\$$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5: Ισοζύγια και συνθήκες ρευμάτων για τη διεργασία εξαγωγής του ελαίου (βλ. ΣΧΗΜΑ 4.3).

Ρεύμα	1_hot	1_cool	2	3	4	5_cold
Θερμοκρασία (°C)	103	41.7	68.67	66.7	66.7	66.9
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	2,588.25	2,588.25	0.0	2,207.73	2,270.10	0.0
Εξάνιο	0.0	0.0	58,235.625	58,235.625	0.0	58,235.63
Έλαιο	0.0	0.0	0.0	380.52	0.0	380.52
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	2,588.25	2,588.25	58,235.625	60,823.875	2,270.10	58,616.15
Ρεύμα	5_hot	6	7 (oil)	8	9	10
Θερμοκρασία (°C)	130	130	25	130	148	68.61
Πίεση (bar)	0.5	0.5	1	0.5	1.03	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Εξάνιο	58,235.63	3.04	3.04	58,232.59	58,232.59	58,232.59
Έλαιο	380.52	380.52	380.52	0.0	0.0	0.0
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	58,616.15	382.79	382.79	58,232.59	58,232.59	58,232.59

4.2.2.4 Συμπιεστής C-101

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την διαστασιολόγηση του συμπιεστή C-101, είναι η ισχύς του. Αυτή δίνεται από το λογισμικό Unisim και είναι ίση με 608.3 kW. Χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.6) για τον υπολογισμό του κόστους του συμπιεστή για CEPCI = 400, το οποίο είναι 144,876\$. Από την εξίσωση (4.4) υπολογίζουμε το κόστος του συμπιεστή το 2018 το οποίο είναι 165,482\$.

4.2.2.5 Εναλλάκτες θερμότητας

Ο υπολογισμός της επιφάνειας κάθε εναλλάκτη γίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως στο Κεφάλαιο 8. Ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας (U) δίνεται από την βιβλιογραφία για τα ρευστά σε κάθε εναλλάκτη και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.

Η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας (ΔT_{LM}) και η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητάς μας δίνονται από τις εξισώσεις (4.8) και (4.9). Με βάση τις ενεργειακές απαιτήσεις κάθε εναλλάκτη, τα ρεύματα εισόδου και εξόδου, τον ολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και τις δύο εξισώσεις (4.8) και (4.9), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6 τα αποτελέσματα υπολογισμού της λογαριθμικής διαφοράς θερμοκρασίας και της επιφάνειας. Οι τιμές για τα φορτία λαμβάνονται από το Unisim Design, και ο υπολογισμός του κόστους των εναλλακτών υπολογίζεται από τις εξισώσεις (4.10) για το έτος 1979 και από την εξίσωση (4.4) υπολογίζεται το κόστος για το έτος 2018.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6: Διαστασιολόγηση Εναλλακτών Θερμότητας HE-101 - HE-103

Εναλλάκτες Θερμότητας	Q (kW)	Th,i (°C)	Th,o (°C)	Tc,i (°C)	Tc,o (°C)	ΔT_{LM} (°C)	U (kW m ⁻² K ⁻¹)	A(m ²)
HE-101	86.32	103	42	15	25	47.85	1	47.85
HE-102	7,541	150	140	67	130	40.97	1	40.97
HE-102prime	7,541	148	69	15	25	83.56	0.7	128.92
HE-103	23.87	130	25	15	20	41.70	0.5	1.26

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7: Κοστολόγηση εναλλακτών και Παροχές Ψυκτικού Υγρού και Ατμού

Εναλλάκτες Θερμότητας	A(m ²)	C _p ^o (\$@1979)	C _p ^o (\$@2018)	Ψυκτικό Υγρό (kg/h)	Ατμός (kg/h)
HE-101	47.85	3,769	4,305	137.72	-
HE-102	40.97	25,161	28,740	-	12,030.84
HE-102prime	128.92	20,162	23,030	12,030.84	-
HE-103	1.26	3,675	4,197	38.08	-
ΣΥΝΟΛΟ (M\$)			0.0596		

4.2.2.6 Δοχεία αποθήκευσης

Η μονάδα απαιτεί αποθήκευση του εξανίου, του απολιπομένου (Defatted) cake και του ελαίου. Να σημειωθεί πως το εξάνιο αποθηκεύεται ώστε να διοχετευτεί στη μονάδα ξανά στις επόμενες παρτίδες. Στον Πίνακα 4.8 συνοψίζονται τα στοιχεία για τον υπολογισμό του απαιτούμενου όγκου και του κόστους των δοχείων αποθήκευσης. Στα δοχεία αποθήκευσης DSCG και ελαίου απαιτείται αποθήκευση υλικών για 25 ημέρες. Για το δοχείο αποθήκευσης εξανίου θα γίνεται αποθήκευση για μία παρτίδα δηλαδή για ογκομετρική παροχή 87.88 m³/h ο όγκος του δοχείου θα είναι 8h*87.88 m³/h /0.8= 878.8 m³. Πρακτικά τα δοχεία αποθηκεύουν ποσότητα για 4 παρτίδες παραγωγής αντιοξειδωτικών 8 ωρών η κάθε μία, δηλαδή σύνολο 32 ώρες λειτουργίας. Παρόλα αυτά για το δοχείο αποθήκευσης εξανίου, λόγω του μεγάλου όγκου του, επιλέγεται να αποθηκεύεται για μία παρτίδα για να μην εκτοξευθεί το κόστος του. Το κόστος προμήθειας των δοχείων υπολογίζεται από την εξίσωση (4.14) και η μετατροπή για το 2018 γίνεται από την εξίσωση (4.4).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8: Κοστολόγηση Δοχείων Αποθήκευσης Μονάδας Εξαγωγής Ελαίου

Συστατικό	Ογκομετρική παροχή (m ³ /h)	Χρόνος Παραμονής (d)	Όγκος Δοχείου (m ³)	Υλικό	C _p ^o (\$@1979)	C _p ^o (\$@2018)
Εξάνιο	87.88	7	878.80	CS	46,381	116,552
DSCG (defatted)	2.207	25	88.28	CS	18,238	45,831
Έλαιο	0.4238	25	16.95	CS	12,538	31,508
ΣΥΝΟΛΟ (M\$@)						0.1939

4.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

4.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διεργασία για την παραγωγή βιοντίζελ ξεκινάει εφόσον ανακτηθεί το έλαιο από το SCG Cake. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για αυτή τη διεργασία είναι η μεθανόλη, η οποία έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε νερό. Αυτό βελτιώνει την διαδικασία της μετεστεροποίησης, όπως αναλύθηκε στα Κεφάλαια 3.3 και 3.4. Η μονάδα παραγωγής βιοντίζελ χωρίζεται σε τρία τμήματα με τις εξής λειτουργίες: Μετατροπή ελαίου σε βιοντίζελ (μετεστεροποίηση), ανάκτηση και καθαρισμός βιοντίζελ και ανάκτηση και καθαρισμός μεθανόλης και γλυκερίνης. Στο Υποκεφάλαιο 4.3.2 αναλύονται τα δεδομένα για την παραγωγή βιοντίζελ, δηλαδή αναλύονται τα στάδια της διεργασίας και υπολογίζονται τα ισοζύγια μάζας και για τα τρία τμήματα της μονάδας. Στο Υποκεφάλαιο 4.3.3 πραγματοποιείται διαστασιολόγηση του εξοπλισμού για την διεργασία και κοστολόγηση αυτής της μονάδας. Ο σχεδιασμός βασίζεται στην βιβλιογραφία [82].

4.3.2 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

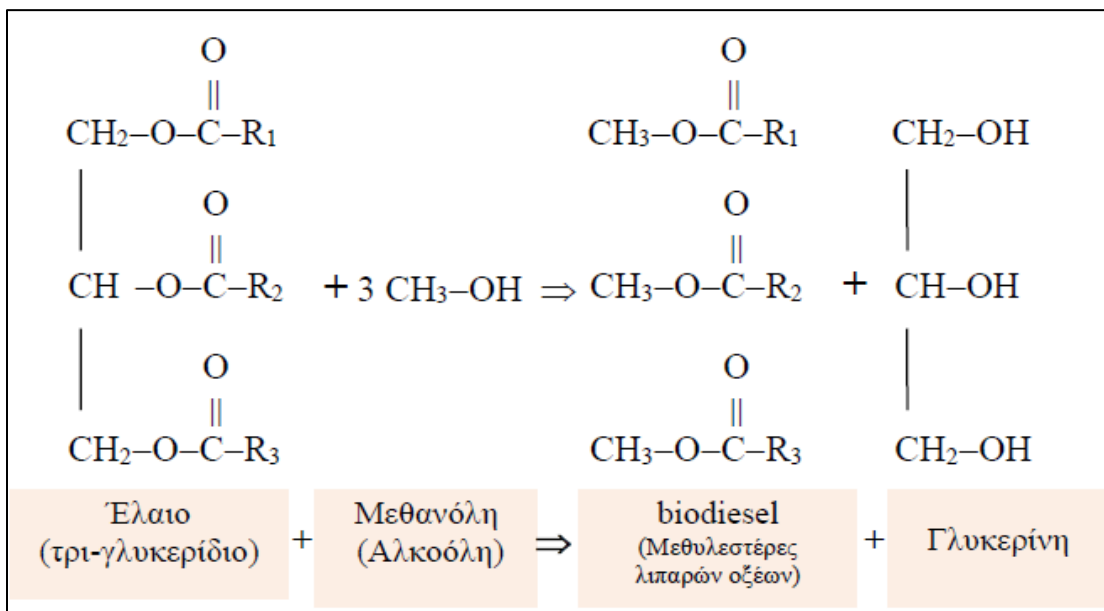
Στις περισσότερες διεργασίες παραγωγής βιοντίζελ γίνεται χρήση καταλύτη για να ξεκινήσει η διαδικασία της μετεστεροποίησης και της εστεροποίησης. Ο καταλύτης χρησιμοποιείται όχι μόνο για την εκκίνηση της αντίδρασης αλλά και σαν διαλύτης, εφόσον η αλκοόλη είναι διαλυμένη στην φάση του ελαίου και οι μη-καταλυτικές αντιδράσεις είναι πολύ αργές. Μία σχετική αντίδραση μετεστεροποίησης παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.4 και 4.5. Οι πιο κοινοί καταλύτες μετεστεροποίησης είναι ισχυρές βάσεις όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), υδροξείδιο του καλίου (KOH) και μεθοξείδιο νατρίου (CH_3ONa) ή καλίου (CH_3OK). Έπειτα την μετεστεροποίηση λαμβάνει μέρος η εξουδετέρωση, όπου αφαιρείται ο βασικός ή οξύς καταλύτης από το βιοντίζελ και την γλυκερόλη.

Το ρεύμα biodiesel τροφοδοτείται σε αναδευόμενο δοχείο έκπλυσης με νερό και ρύθμισης του pH χρησιμοποιώντας υδροχλωρικό οξύ. Οι σάπωνες που δημιουργούν γαλάκτωμα, μετατρέπονται σε ΕΛΟ, τα οποία απομακρύνονται σε φυγοκεντρικό διαχωριστή. Η υγρασία από το ρεύμα του biodiesel απομακρύνεται σε διαχωριστή φάσεων που λειτουργεί υπό κενό. Έτσι το ρεύμα του καθαρού biodiesel περιέχει πολύ μικρές ποσότητες από άλλες ουσίες.

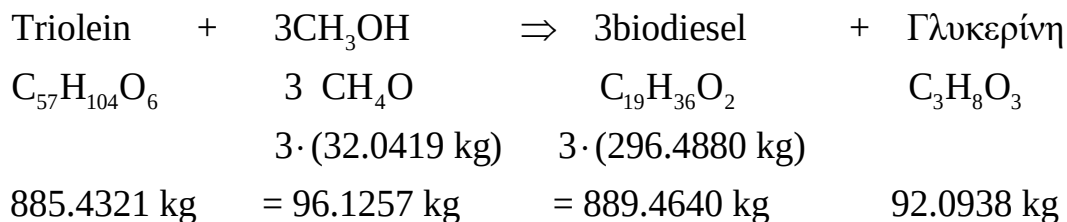
Το ρεύμα της γλυκερίνης τροφοδοτείται μαζί με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος σε φυγοκεντρικό διαχωριστή. Ο φυγοκεντρικός διαχωριστής δίνει ένα μικρό ρεύμα αποβλήτων το οποίο περιέχει κυρίως ΕΛΟ. Το δεύτερο ρεύμα το οποίο εξέρχεται από τον φυγοκεντρικό διαχωριστή περιέχει όλη τη γλυκερίνη, την περίσσεια μεθανόλης και ποσότητες νερού. Το ρεύμα αυτό, αρχικά, υφίσταται εξουδετέρωση με χρήση καυστικού νατρίου και στη συνέχεια τροφοδοτείται σε αποστακτική στήλη, η οποία λειτουργεί σε πίεση ελάχιστα μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική, με σκοπό την ανάκτηση της γλυκερίνης (ως προϊόν βάσης) με καθαρότητα περίπου 80% κ.β. Το προϊόν κορυφής της είναι μίγμα νερού και μεθανόλης το οποίο και διαχωρίζεται σε δεύτερη στήλη σε σχεδόν άνυδρη μεθανόλη και νερό, τα οποία και επαναχρησιμοποιούνται.

Από την διεργασία εξαγωγής ελαίου, παράγονται 380.52 kg/h έλαιο, δηλαδή ~158 t/y. Για την έναρξη του σχεδιασμού πρέπει να υπολογιστεί η απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης και η παραγόμενη ποσότητα biodiesel. Η δυναμικότητα είναι πολύ μικρή, οπότε θα γίνεται σε μία παρτίδα οκτώ ωρών για κάθε μία εβδομάδα. Υπολογίζεται αναλυτικά η τροφοδοσία του αντιδραστήρα παραγωγής βιοντίζελ

$$380.52 \frac{\text{kg triolein}}{\text{h}} \cdot 8 \frac{\text{h}}{\text{week}} \cdot 52 \frac{\text{weeks}}{\text{yr}} = 158,296.32 \frac{\text{kg triolein}}{\text{yr}}$$



ΣΧΗΜΑ 4.4 : Μετεστεροποίηση ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ (Κούκος)



ΣΧΗΜΑ 4.5: Αντίδραση ελαίου (triolein) με μεθανόλη

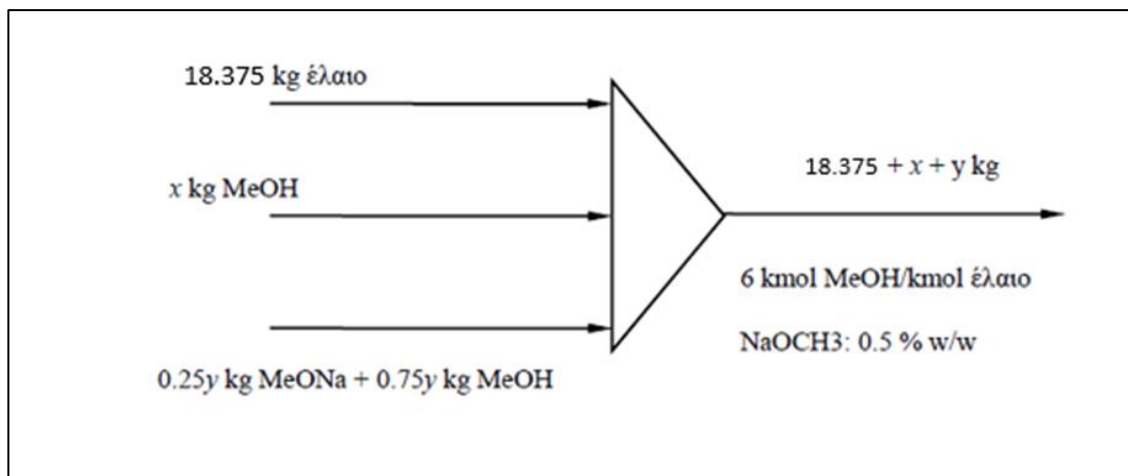
Από την εξαγωγή ελαίου έχουμε 160,965 kg triolein/γ. Υποθέτοντας 99% μετατροπή και 98% ανάκτηση του παραγόμενου biodiesel, έχουμε:

$$158,296.32 \cdot (0.99 \cdot 0.98) \frac{889.4640}{885.4321} = 154,278.43 \frac{\text{kg biodiesel}}{\text{yr}}$$

$$\left(\frac{154,278.43}{0.99 \cdot 0.98} \right) \frac{96.1257}{889.4640} = 17,185.22 \frac{\text{kg μεθανόλη}}{\text{yr}}$$

Η απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης μπορεί να υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη ότι χρησιμοποιούμε 100% περίσσεια μεθανόλης, δηλαδή διπλάσια ποσότητα από όσο χρειάζεται η αντίδραση στοιχειομετρικά για να ολοκληρωθεί. Έτσι υπολογίζεται η παροχή της μεθανόλης

$$2 \cdot 17,185.22 \frac{\text{kg μεθανόλη}}{\text{yr}} \cdot \frac{1 \text{ yr}}{52 \text{ weeks} \cdot 8 \text{ hr / week}} = 82.62 \frac{\text{kg μεθανόλη}}{\text{h}}$$



ΣΧΗΜΑ 4.6: Ολικά ισοζύγια μάζας για τον υπολογισμό της μεθανόλης και του καταλύτη.

Από τα 82.62 kg μεθανόλης τα μισά (41.31 kg/h) αποτελούν νέα τροφοδοσία μεθανόλης, ενώ τα άλλα μισά προέρχονται από το σύστημα ανάκτησης της περίσσειας μεθανόλης.

Προκειμένου να συμπληρωθούν τα συνολικά ισοζύγια μάζας, θα πρέπει να υπολογιστεί και η ποσότητα μεθοξειδίου που τροφοδοτείται στη μονάδα. Το μεθοξείδιο είναι διαθέσιμο σε διάλυμα μεθανόλης σε περιεκτικότητες είτε 30% w/w (κυρίως στην Ευρώπη) είτε σε 25% w/w (στις ΗΠΑ). Η περιεκτικότητα 25% w/w είναι προτιμότερη, εφόσον έχει σημείο κρυστάλλωσης τους $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (έναντι των $+5^{\circ}\text{C}$ του διαλύματος 30% w/w) και δεν απαιτεί μόνωση της δεξαμενής αποθήκευσης. Για να υπολογίσουμε τα συνολικά ισοζύγια, θεωρούμε το Σχήμα 4.6 όπου με x συμβολίζουμε τα kg/h της μεθανόλης και με y τα kg/h του μεθοξειδίου. Με βάση τις προδιαγραφές αναλογίας mole μεθανόλης ελαίου (6:1) και την περιεκτικότητα σε μεθοξείδιο (0.5 %) έχουμε τις ακόλουθες εξισώσεις

$$x + 0.75y = 6 \cdot 380.52 \frac{MW_{MeOH}}{MW_{oil}} = 82.62$$

$$0.25y = \frac{0.5}{100}(x + y + 18.375) \Rightarrow -x + 49y = 380.52$$

από όπου προκύπτει ότι $x = 75.67\text{ kg/h MeOH}$ και $y = 9.31\text{ kg/h δ/μα 25\% NaOCH}_3$

Στη συνέχεια, αναλύονται οι τρεις περιοχές της μονάδας και ο διαχωρισμός γίνεται με βάση τη λειτουργία κάθε τμήματος.

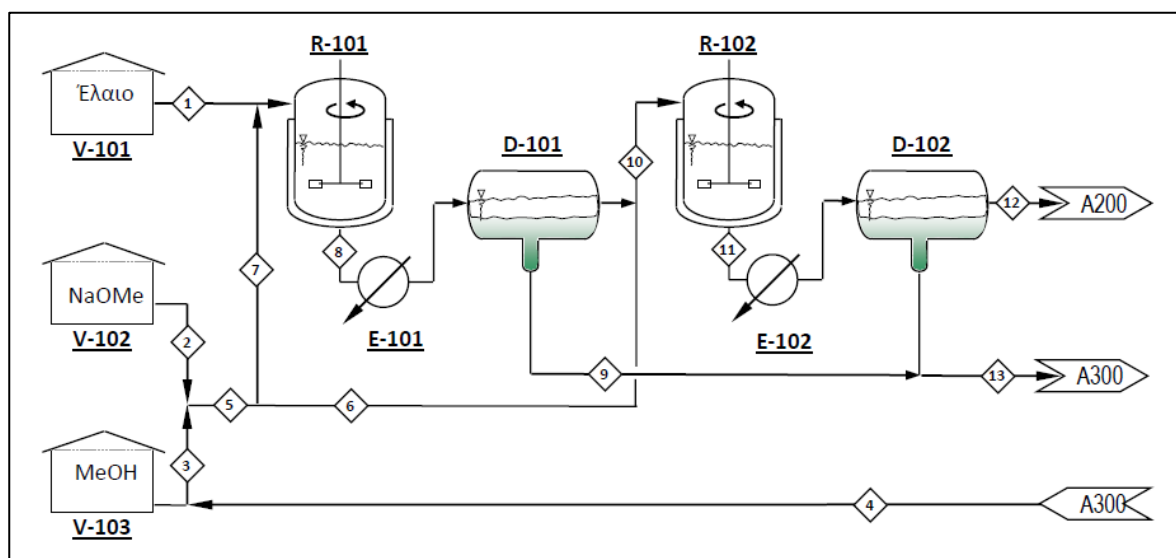
4.3.2.1 ΟΛΙΚΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 100 – ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ BIODIESEL

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της περιοχής 100. Σε αυτή την περιοχή υπάρχουν οι αντιδραστήρες μετατροπής του ελαίου σε biodiesel. Τα ρεύματα 1 και 2 αναλύθηκαν παραπάνω. Τα ρεύματα 3 και 4 είναι τα ρεύματα φρέσκιας μεθανόλης και ανακυκλωμένης μεθανόλης. Για το ρεύμα 4 υποθέτουμε ότι αποτελεί το προϊόν κορυφής της στήλης διαχωρισμού της μεθανόλης από το νερό περιεκτικότητας 99% mol% σε μεθανόλη. Άρα το ρεύμα 4 αποτελεί κορεσμένο υγρό και η θερμοκρασία του είναι περίπου ίση με την θερμοκρασία βρασμού της μεθανόλης.

Το ρεύμα 7 αποτελεί το 80% του ρεύματος 5 και το ρεύμα 6 είναι το υπόλοιπο 20% του ρεύματος 5. Το ρεύμα 1 και το 7 τροφοδοτούνται στον 1^ο αντιδραστήρα (R-101) όπου και επιτυγχάνεται 90% μετατροπή του ελαίου σε biodiesel. Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης μετεστεροποίησης, προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα για την παροχή του ρεύματος 8.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9: Ισοζύγια μάζας κατά τη μετατροπή του ελαίου σε βιοντίζελ στον αντιδραστήρα R-101

Ρεύμα	ΕΙΣΟΔΟΣ		ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ	ΕΞΟΔΟΣ
	1 (kg/h)	7 (kg/h)	R-101 (kg/h)	R-101 (kg/h)	8 (kg/h)
Triolein	380.52	0.0	$0.9 \cdot 380.52 = 342.47$	0	38.052
MeOH	0.0	66.095	$342.47 \cdot (96.1257 / 885.4321) = 37.18$	0	28.916
NaOMe	0.0	1.862	0	0	1.862
Biodiesel	0.0	0.0	0	$342.47 \cdot (889.464 / 885.4321) = 344.04$	344.04
Γλυκερίνη	0.0	0.0	0	$342.47 \cdot (92.0938 / 885.4321) = 35.62$	35.62
Νερό	0.0	0.0188	0	0	0.0188
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	380.52	67.98			448.51



ΣΧΗΜΑ 4.7: Διάγραμμα ροής περιοχής (100) παραγωγής βιοντίζελ

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.10: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων στην περιοχή (100) μετατροπής του ελαίου σε βιοντίζελ

Ρεύμα	1	2	3	4	5	6	7
Θερμοκρασία (°C)	25	25	25	64.54	44.5	44.5	44.5
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)							
Triolein	380.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MeOH	0.00	6.98	34.33	41.31	82.62	16.525	66.095

NaOMe	0.00	2.33	0.00	0.00	2.33	0.4655	1.8620
Biodiesel	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γλυκερίνη	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Νερό	0.00	0.00	0.00	0.0228	0.0228	0.004	0.0188
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	380.52	9.31	34.33	41.35	84.97	16.99	67.98
Ρεύμα	8	9	10	11	12	13	
Θερμοκρασία (°C)	60	30	31	60	30	30	
Πίεση (bar)	2	1	1	1	1	1	
Παροχές (kg/h)							
Triolein	38.052	0.04	38.014	3.8014	3.7976	0.0419	
MeOH	28.916	11.57	33.87	30.16	18.10	23.63	
NaOMe	1.862	0.74	1.58	1.58	0.95	1.38	
Biodiesel	344.04	0.34	343.70	378.07	377.69	0.72	
Γλυκερίνη	35.62	35.59	0.036	3.59	0.0036	39.18	
Νερό	0.0188	0.0075	1.60	0.02	0.01	0.01	
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	448.51	48.29	417.22	417.22	400.55	64.96	

Στη συνέχεια μεταφερόμαστε στον διαχωριστή υγρού/υγρού D-101, που η λειτουργία του εδώ είναι σαν δοχείο που διαχωρίζει τις φάσεις. Ο υπολογισμός για την απόδοση των βαθμίδων δεν μπορεί να στηριχθεί σε θεωρητικές εξισώσεις. Έτσι λαμβάνεται η απόδοση του διαχωρισμού από την βιβλιογραφία [78]. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Από τον Πίνακα 4.10, λαμβάνονται οι παροχές του ρεύματος 9, ενώ του ρεύματος 10 προκύπτουν με άθροιση της στήλης που αντιστοιχεί στο ρεύμα που είναι πλούσιο σε biodiesel με το ρεύμα 6. Η θερμοκρασία του ρεύματος 8 μειώνεται από τους 60 °C στους 30 °C στον εναλλάκτη θερμότητας E-101, ώστε να γίνει πιο εύκολα ο διαχωρισμός των δύο φάσεων.

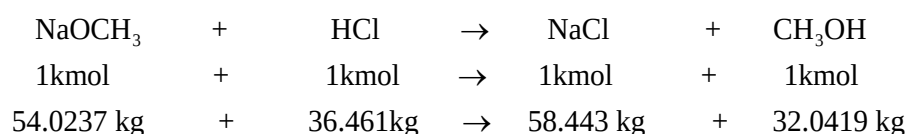
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.11: Ποσοστό μαζικής παροχής θιοντίζελ και γλυκερίνης στον διαχωριστή υ/υ D-101.

Ρεύμα	8	Φάση biodiesel (%)	Φάση biodiesel (kg/h)	9-Φάση γλυκερίνης (%)	9-Φάση γλυκερίνης (kg/h)
Triolein	38.052	99.9	38.014	0.1	0.038
MeOH	28.916	60.0	17.496	40.0	11.42
NaOMe	1.862	60.0	1.1172	40.0	0.7448
Biodiesel	344.04	99.9	343.70	0.1	0.34
Γλυκερίνη	35.62	0.1	3.562	99.9	32.058
Νερό	0.0188	60.0	0.01128	40.0	0.00752
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	448.51		403.90		44.61

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τις παροχές εξόδου του αντιδραστήρα R-102. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί βρίσκονται στον Πίνακα 4.12. Έπειτα, μεταφερόμαστε στον διαχωριστή υγρού/υγρού D-102 ο οποίος θα σχεδιαστεί ως οριζόντιο δοχείο διαχωρισμού φάσεων. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Το ρεύμα 13 προκύπτει ως άθροισμα του ρεύματος που εξέρχεται από το D-102, δηλαδή αυτό που είναι πλούσιο σε γλυκερίνη, και του ρεύματος 9.

4.3.2.2 ΟΛΙΚΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 200 – ΑΝΑΚΤΗΣΗ & ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ BIODIESEL

Στην ενότητα αυτή θα επιλυθούν τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας της περιοχής 200, στην οποία λαμβάνει μέρος η ανάκτηση και ο καθαρισμός του biodiesel. Το ρεύμα 12 περιέχει την παραχθείσα ποσότητα biodiesel, μικρή ποσότητα γλυκερίνης και σημαντικές ποσότητες μεθανόλης και καταλύτη. Αρχικά, αναμιγνύεται με θερμό νερό (ρεύμα 15) σε ίσους όγκους και ποσότητα διαλύματος 37% w/w HCl για την πλήρη εξουδετέρωση του καταλύτη σύμφωνα με την αντίδραση:



ΠΙΝΑΚΑΣ 4.12: Ισοζύγια μάζας κατά τη μετατροπή του ελαίου σε βιοντίζελ στον αντιδραστήρα R-102

Ρεύμα	ΕΙΣΟΔΟΣ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ	ΕΞΟΔΟΣ
	10 (kg/h)	R-102 (kg/h)	R-102 (kg/h)	11 (kg/h)
Triolein	38.014	$0.9 \times 38.014 = 34.21$	0	3.804
MeOH	33.87	$34.21 \times (96.1257/885.4321) = 3.71$	0	30.16
NaOMe	1.58	0	0	1.58
Biodiesel	343.70	0	$34.21 \times (889.464/885.4321) = 34.37$	378.07
Γλυκερίνη	0.036	0	$34.21 \times (92.0938/885.4321) = 3.56$	3.596
Νερό	1.60	0	0	1.60
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	417.22			417.22

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.13: Ποσοστό μαζικής παροχής βιοντίζελ και γλυκερίνης στον διαχωριστή υ/υ D-102.

Ρεύμα	11 (kg/h)	12-Φάση Biodiesel (%)	12-Φάση Biodiesel (kg/h)	Φάση Γλυκερίνης (%)	Φάση Γλυκερίνης (kg/h)
Triolein	3.804	99.9	3.80	0.1	0.004
MeOH	30.16	60.0	18.096	40.0	12.064
NaOMe	1.58	60.0	0.948	40.0	0.632
Biodiesel	378.07	99.9	377.69	0.1	0.38
Γλυκερίνη	3.596	0.1	0.0036	99.9	3.5924
Νερό	1.60	60.0	0.96	40.0	0.64
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	417.22		401.50		15.72

Το ρεύμα 12 περιέχει 0.95 kg/h καταλύτη και απαιτεί $0.95 \cdot (36.461/54.0237) = 0.64$ kg/h HCl. Εφόσον το HCl είναι διαθέσιμο σε υδατικό διάλυμα 37% w/w, προκύπτει η σύσταση του ρεύματος 14. Το ρεύμα 15 προέρχεται από τη στήλη απόσταξης και διαχωρισμού μεθανόλης και νερού. Οπότε θα βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία. Σε αυτή τη φάση δεν είναι γνωστή η θερμοκρασία, και για αυτό το λόγο θα υποθέσουμε ότι το ρεύμα 15 είναι σε θερμοκρασία 60 °C. Για να υπολογίσουμε την ογκομετρική του παροχή, θα πρέπει να υπολογίσουμε την ογκομετρική παροχή του ρεύματος 12. Υπολογίζουμε αρχικά την πυκνότητα του ρεύματος 12

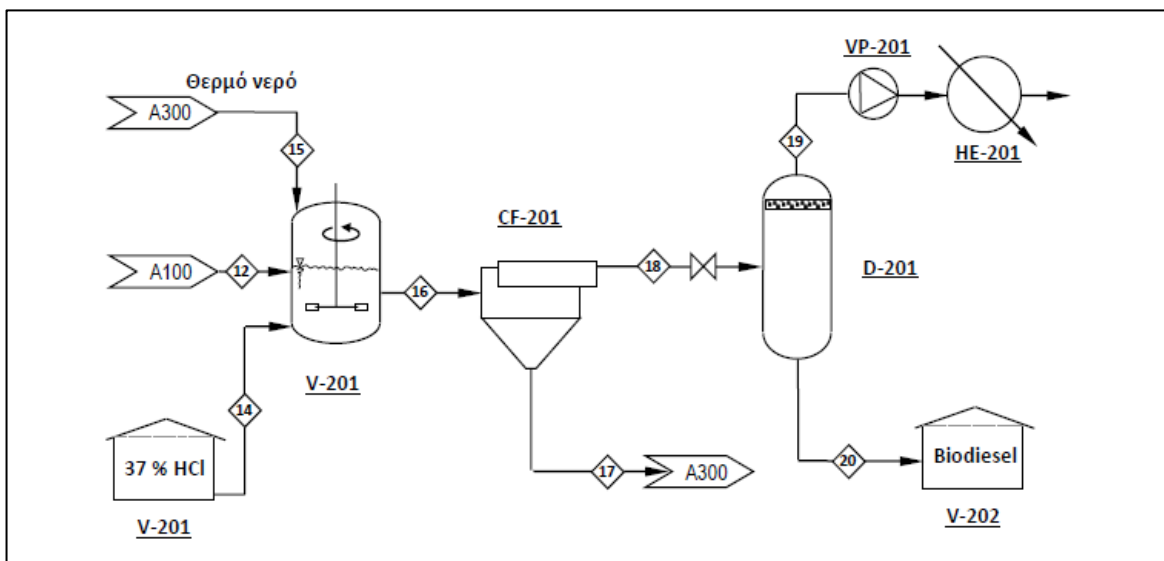
$$\rho_{12} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i}{\rho_i} = \left[\frac{1}{19.32} \left(\frac{0.14}{909.07} + \frac{0.894}{792} + \frac{0.048}{970} + \frac{18.23}{874.1} + \frac{0.0008}{1260} \right) \right]^{-1} = 870.71 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Άρα η ογκομετρική παροχή του ρεύματος 12 είναι, $400.55/870.17 = 0.46 \text{ m}^3/\text{h}$. Η πυκνότητα του νερού στους 60 °C είναι 983.2 kg/m³ και η παροχή του ρεύματος 15 είναι $0.46 \cdot 983.2 = 452.27$ kg/h. Το ρεύμα 17 προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη την πλήρη αντίδραση του καταλύτη με το HCl, η οποία οδηγεί σε παραγωγή $0.95 \cdot (32.0419/54.0237) = 0.56$ kg μεθανόλης/h και $0.95 \cdot (58.443/54.0237) = 1.03$ kg NaCl/h. Το ρεύμα 16 τροφοδοτείται, στη συνέχεια, στον φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-201 και τα ισοζύγια μάζας επιλύονται όπως φαίνεται παρακάτω.

Το ρεύμα 17 οδηγείται στην περιοχή 300 για την ανάκτηση της μεθανόλης και της γλυκερίνης, ενώ το ρεύμα 18 περιέχει το biodiesel που έχει παραχθεί. Το ρεύμα 18 τροφοδοτείται στο δοχείο διαχωρισμού φάσεων D-201 το οποίο λειτουργεί υπό κενό με τη χρησιμοποίηση της αντλίας κενού VP-201. Το 99.5% του νερού και της μεθανόλης εξατμίζονται (ρεύμα 19), ενώ το σύνολο του biodiesel και του ελαίου λαμβάνονται στο ρεύμα προϊόντος (ρεύμα 20), το οποίο αποθηκεύεται στο δοχείο V-202. Το διάγραμμα ροής της περιοχής (200) ανάκτησης και καθαρισμού βιοντίζελ παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8 και τα ισοζύγια μάζας και οι συνθήκες των ρευμάτων για την ίδια περιοχή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.14: Ποσοστό υδατικής φάσης και βιοντίζελ στον φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-201.

Ρεύμα	16	17-Υδατική Φάση (%)	17-Υδατική Φάση (kg/h)	18-Φάση biodiesel (%)	18-Φάση biodiesel (kg/h)
Triolein	3.8	0.1	0.0038	99.9	3.7962
MeOH	18.30	95.0	17.21	5.0	0.91
NaOMe	0.60	1.0	0.90	-	0.00
Biodiesel	377.69	0.1	0.38	99.9	377.31
Γλυκερίνη	0.004	99.9	0.004	0.1	0.00004
Νερό	452.68	95.0	430.05	5.0	1.14
HCl	0.00	-	0.00	-	0.00
NaCl	0.38	99.9	0.3796	0.1	0.00038
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	853.46		448.80		404.66



ΣΧΗΜΑ 1 8: Διάγραμμα ροής περιοχής (200) ανάκτησης και καθαρισμού βιοντίζελ

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.15: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων στην περιοχή (200) ανάκτησης και καθαρισμού του βιοντίζελ

Ρεύμα	12	14	15	16	17	18	19	20
Θερμοκρασία (°C)	30	25	60	51.37	51.07	52.04	75	75
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1	0.05	0.05
Παροχές (kg/h)								
Triolein	3.7976	0.00	0.00	3.8	0.0038	3.7962	0.0007	3.79
MeOH	18.10	0.00	0.00	18.30	17.21	0.91	0.91	0.0008
NaOMe	0.95	0.00	0.00	0.60	0.90	0.00	0.00	0.00
Biodiesel	377.69	0.00	0.00	377.69	0.38	377.31	0.38	376.93
Γλυκερίνη	0.0036	0.00	0.00	0.004	0.004	0.00004	0.00	0.00004
Νερό	0.01	0.4032	452.27	452.68	430.05	1.14	22.42	0.22
HCl	0.00	0.2368	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NaCl	0.00	0.00	0.00	0.38	0.3796	0.00038	0.00	0.0004
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	400.55	0.64	452.27	853.46	448.80	404.66	23.27	380.94

4.3.2.3 ΟΛΙΚΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 300 – ΑΝΑΚΤΗΣΗ & ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ

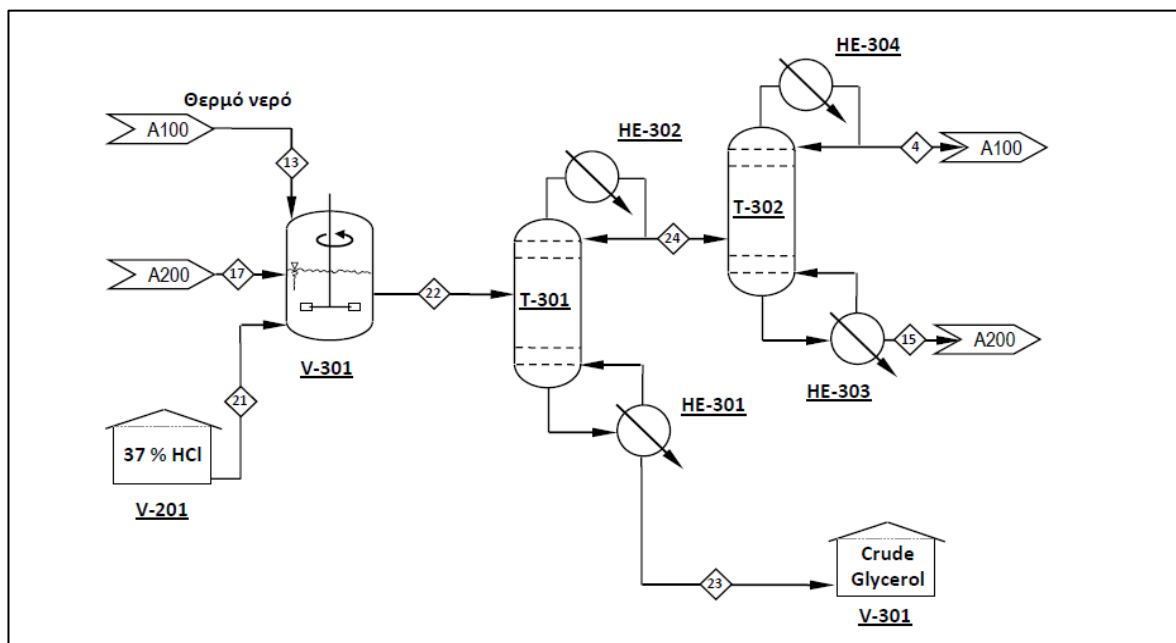
Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της περιοχής 300, στην οποία πραγματοποιείται ανάκτηση της μεθανόλης και της γλυκερίνης και στον Πίνακα 4.16 παρουσιάζονται τα ισοζύγια μάζας και οι συνθήκες των ρευμάτων σε αυτή την περιοχή. Στην περιοχή αυτή τροφοδοτούνται τα ρεύματα 13 (από την περιοχή 100) και 17 (από την περιοχή 200). Εκεί αναμιγνύονται στο δοχείο V-301 με υδατικό διάλυμα 37% w/w HCl (ρεύμα 21) για την πλήρη εξουδετέρωση του καταλύτη. Το ποσό του καταλύτη είναι 0.95 kg/h και απαιτούνται $1.38 \cdot (36.461/54.0237) = 0.93$ kg HCl/h. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το HCl είναι διαθέσιμο σε υδατικό διάλυμα 37% w/w, προκύπτουν τα χαρακτηριστικά του ρεύματος 21. Με την εξουδετέρωση του καταλύτη, παράγονται $1.38 \cdot (32.0419/54.0237) = 0.82$ kg μεθανόλης/h και $1.38 \cdot (58.443/54.0237) = 1.49$ kg NaCl/h. Το ρεύμα 22 τροφοδοτείται στη μονάδα διαχωρισμού υγρού αερίου T-301, της οποίας ο σχεδιασμός θα γίνει στο Unisim Design. Το ρεύμα

24 περιέχει όλη τη μεθανόλη και το μεγαλύτερο μέρος του νερού, ενώ το ρεύμα 23 περιέχει όλη τη γλυκερόλη, έλαιο, biodiesel, NaCl και ποσότητα νερού έτσι ώστε να έχει περιεκτικότητα 80% w/w σε γλυκερόλη.

Με βάση τα αρχικά παραπάνω ισοζύγια μπορούμε να προχωρήσουμε στον σχεδιασμό των μονάδων στο Unisim Design. Στο Παράρτημα Β περιγράφεται λεπτομερώς η ανάπτυξη της προσομοίωσης Unisim Design.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.16: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων στην περιοχή (300) ανάκτησης και καθαρισμού της μεθανόλης και της γλυκερόλης

Ρεύμα	13	17	21	22	23	24
Θερμοκρασία (°C)	30	52.06	25	63.93	133.10	92.12
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)						
Triolein	0.0419	0.0038	0.0	0.0457	0.05	0.00
MeOH	23.63	17.21	0.0	41.84	0.003	41.83
NaOMe	1.38	0.90	0.0	0.60	0.60	0.00
Biodiesel	0.72	0.38	0.0	1.10	0.0	1.0996
Γλυκερίνη	39.18	0.004	0.0	39.18	39.18	0.00
Νερό	0.01	430.05	1.5835	431.65	7.20	424.44
HCl	0.0	0.00	0.93	0.00	0.00	0.00
NaCl	0.0	0.3796	0.0	1.8697	1.87	0.00
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	64.96	448.80	2.514	516.28	48.9	467.38



ΣΧΗΜΑ 4.9: Διάγραμμα ροής περιοχής (300) καθαρισμού και ανάκτησης της μεθανόλης και της γλυκερόλης

4.3.3 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

4.3.3.1 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ & ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΜΟΝΑΔΩΝ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 100

4.3.3.1.1 Αντιδραστήρες R-101 & R-102

Οι αντιδραστήρες R-101 & R-102 έχουν χρόνο παραμονής 1 h. Τα ρεύματα 1 και 7 που εισέρχονται στον αντιδραστήρα R-101 έχουν ογκομετρικές παροχές (βλ. Πίνακα 4.10) 0.4186 και m^3/h και 0.085 m^3/h , αντίστοιχα. Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα R-101 είναι 0.5036 m^3 και ο συνολικός όγκος είναι 0.5036/0.8 = 0.63 m^3 . Όσο αφορά το f.o.b κόστος αγοράς του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.15) και κοστίζει 23,829\$ (@2007). Για CERCI=550, το κόστος αγοράς του αντιδραστήρα R-101 το 2018 υπολογίζεται ότι είναι 26,130\$.

$$C_p(@2007) = 1.8 \exp(9.754 + 0.55 \ln(V)) = 30,724 \cdot V^{0.55} = 23,829\$ \quad (4.15)$$

Το ρεύμα 10 που εισέρχεται στον αντιδραστήρα R-102 έχει ογκομετρική παροχή (βλ. Πίνακα 4.12) 0.478 m^3/h . Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα είναι 0.478 m^3 και ο συνολικός όγκος είναι 0.478/0.8 = 0.6 m^3 .

Το κόστος αγοράς του αντιδραστήρα R-102, κατασκευασμένου από SS που περιέχει αναμίκτη και μανδύα, υπολογίζεται από την εξίσωση (4.15) και είναι ίσο με 23,198\$ (@2007). Για CERCI=550, το κόστος αγοράς του αντιδραστήρα R-102 το 2018 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4) ότι είναι 25,438\$.

4.3.3.1.2 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-101 και HE-102

Ο υπολογισμός της επιφάνειας κάθε εναλλάκτη γίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως στο Κεφάλαιο 8. Ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας (U) δίνεται από την βιβλιογραφία για τα ρευστά σε κάθε εναλλάκτη και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.17.

Η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας (ΔT_{LM}) και η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητάς μας δίνονται από τις εξισώσεις (4.8) και (4.9) αντίστοιχα. Με βάση τις ενεργειακές απαιτήσεις κάθε εναλλάκτη, τα ρεύματα εισόδου και εξόδου, τον ολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και από τις δύο εξισώσεις (4.8) και (4.9), υπολογίζεται η επιφάνεια και η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.17. Οι τιμές για τα φορτία λαμβάνονται από το Unisim Design. Έπειτα από την εξίσωση (4.10) υπολογίζεται το κόστος για το έτος 1979 και από την εξίσωση (4.4) για το έτος 2018. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.18.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.17: Διαστασιολόγηση εναλλακτών θερμότητας HE-101 & HE-102

Εναλλάκτες Θερμότητας	Q (kW)	Th,i (°C)	Th,o (°C)	Tc,i (°C)	Tc,o (°C)	ΔT_{LM} (°C)	U (kW m ⁻² K ⁻¹)	A (m ²)
HE-101	7.98	60	30	15	25	23.6	0.7	0.48
HE-102	7.14	120	100	31	60	64.4	1	0.11

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.18: Κοστολόγηση εναλλακτών θερμότητας HE-101 & HE-102

Εναλλάκτες Θερμότητας	A(m ²)	C _p ^o (\$@1979)	C _p ^o (\$@2018)	Νερό Ψύξης (kg/h)	Ατμός (kg/h)
HE-101	0.48	3,741.06	4,906	12.73	-
HE-102	0.11	4,906.08	5,604	-	11.40
ΣΥΝΟΛΟ (M\$)			0.0099		

4.3.3.1.3 Διαχωριστές υγρού/υγρού D-101 ΚΑΙ D-102

Οι διαχωριστές υγρού/υγρού D-101 και D-102 κοστολογούνται με βάση το χαρακτηριστικό μέγεθος του που είναι η ογκομετρική παροχή. Οι ογκομετρικές παροχές στους διαχωριστές D-101 & D-102 είναι ίσες με 0.50 m³/h και 0.48 m³/h αντίστοιχα. Ο χρόνος παραμονής ορίζεται 1 hr. Το κόστος προμήθειας του διαχωριστή D-101 και του D-102 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.16) και είναι ίσο με 14,849\$ και 14,457\$ αντίστοιχα, για το έτος 2007(CEPCI=528). Το κόστος για το 2018 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4) και είναι 16,961\$ για τον D-101 και 16,513\$ για τον D-102.

$$C_p^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V})\right) \quad (4.16)$$

4.3.3.2 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ & ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΜΟΝΑΔΩΝ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 200

4.3.3.2.1 Δοχείο ανάμιξης V-201

Για το δοχείο V-201, όπου πραγματοποιείται ανάμιξη του biodiesel με θερμό νερό και εξουδετέρωση του καταλύτη, θα θεωρήσουμε χρόνο παραμονής 30 min. Τα ρεύματα 12, 14 και 15 που εισέρχονται στο δοχείο V-201 έχουν ογκομετρικές παροχές (βλ. Πίνακα 4.15) 0.4586 m³/h, 0.0006 m³/h και 0.4532 m³/h, αντίστοιχα. Ο ενεργός όγκος του δοχείου είναι

$$(0.4586 + 0.0006 + 0.4532) \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{30}{60} \text{h} = 0.48 \text{ m}^3$$

Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 0.48 m³/0.8 = 0.6 m³. Θεωρώντας ότι H_L = D, μπορεί να υπολογιστεί η διάμετρος και το ύψος του δοχείου

$$V = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{\pi D^3}{4} \Rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \Rightarrow D = H = 0.91 \text{ m}$$

Όσον αφορά στο κόστος αγοράς ενός δοχείου κατασκευασμένου από SS304 που περιέχει αναμίκτη και μανδύα, από τον Πίνακα 4.15 για το ρεύμα έχουμε ότι

$$C_p(@2007) = 1.8 \exp(9.754 + 0.55 \ln(V)) = 30,724 \cdot V^{0.55} = 23,198\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{550} \cdot C_p(@2007) = \frac{603.1}{550} \cdot 23,198 = 25,438\$$$

4.3.3.2.2 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-201

Οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές υγρού/υγρού έχουν ύψος μεταξύ 0.5 m και 2 m και διάμετρο μεταξύ 0.2 και 1 m, ενώ το κόστος αγοράς προσδιορίζεται από την ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας V' σε m^3/h . Το κόστος προμήθειας του διαχωριστή υπολογίζεται από την εξίσωση (4.7) ως εξής

$$C_p^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V})\right) = \exp(10 + 0.57 \cdot \ln(0.9123)) = 20,904\$$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot C_p^o(@2007) = \frac{603.1}{528} \cdot 20,904 = \$23,877\$$$

4.3.3.2.3 Εναλλάκτες θερμότητας HE-201 και HE-202

Ο υπολογισμός της επιφάνειας κάθε εναλλάκτη γίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως στο Κεφάλαιο 8. Ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας (U) δίνεται από την βιβλιογραφία για τα ρευστά σε κάθε εναλλάκτη και οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.19.

Η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας (ΔTLM) και η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητάς μας δίνονται από τις εξισώσεις (4.8) και (4.9). Με βάση τις ενεργειακές απαιτήσεις κάθε εναλλάκτη, τα ρεύματα εισόδου και εξόδου, τον ολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και τις δύο εξισώσεις (4.8) και (4.9), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.19 τα αποτελέσματα υπολογισμού της λογαριθμικής διαφοράς θερμοκρασίας και της επιφάνειας. Οι τιμές για τα φορτία λαμβάνονται από το Unisim Design. Έπειτα από την εξίσωση (4.10) υπολογίζεται το κόστος για το έτος 1979 και από την εξίσωση (4.4) για το έτος 2018. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.20.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.19: Διαστασιολόγηση εναλλακτών θερμότητας HE-201 & HE-202

Εναλλάκτες Θερμότητας	Q(kW)	Th,i (°C)	Th,o (°C)	Tc,i (°C)	Tc,o (°C)	ΔTLM (°C)	U (kW m ⁻² K ⁻¹)	A(m ²)
HE-201	20.11	150	140	52	119	54.84	0.7	0.52
HE-202	7.48	619	69	15	25	200.23	1	0.40

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.20: Κοστολόγηση εναλλακτών θερμότητας HE-201 & HE-202

Εναλλάκτες Θερμότητας	A(m ²)	C _p ^o (\$@1979)	C _p ^o (\$@2018)	Υγρό Ψύξης (kg/h)	Ατμός (kg/h)
HE-201	0.52	7,248	8,278	-	32.09
HE-202	0.40	3,717	4,246	11.93	-
ΣΥΝΟΛΟ (M\$)			0.01		

4.3.3.2.4 Δοχείο D-201

Η διαστασιολόγηση του δοχείου D-201 θα γίνει με την παρακάτω μέθοδο. Θεωρούμε χρόνο παραμονής του υγρού ίσο με 20 min, οπότε από την Εξίσωση () λαμβάνουμε ότι

$$V_L = \tau \left(\frac{L'}{\rho_L} \right) = 20 \cdot 60s \left(\frac{\frac{380.22 \text{ kg}}{3600 \text{ s}}}{834.7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \right) = 0.15 \text{ m}^3$$

Θεωρούμε ότι $u_v = 15 \text{ m/s}$.

$$V' = u_v \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \rho_v \Rightarrow D = \sqrt{\frac{4V'}{\pi u_v \rho_v}} = \sqrt{\frac{4 \frac{23.72 \text{ kg}}{3600 \text{ s}}}{\pi \cdot 15 \cdot 0.00193}} = 0.54 \text{ m}$$

Τόσο η μεγάλη διάμετρος όσο και η υψηλή ταχύτητα είναι αποτέλεσμα του υψηλού κενού που επικρατεί στο δοχείο. Για το ύψος του υγρού, έχουμε ότι

$$H_L = \left(\frac{V_L}{\pi D^2 / 4} \right) = \frac{0.15 \text{ m}^3}{0.23 \text{ m}^2} = 0.65 \text{ m}$$

Το ύψος είναι μικρό για τη δεδομένη διάμετρο. Μία πιθανή λύση είναι να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής του υγρού σε 60 min, οπότε ο όγκος του υγρού και το ύψος του δοχείου θα τριπλασιαστούν. Έτσι θα ισχύει και η ανισότητα $H > 3D$. Άρα ο όγκος και το ύψος θα είναι 0.45 m^3 και 1.95 m αντίστοιχα.

Για τον υπολογισμό του κόστους, ξεκινάμε με τον υπολογισμό του βάρους (μάζας) του δοχείου

$$W = 155.6 \cdot D \cdot (H + 0.812 \cdot D) = 155.6 \cdot 0.54 \cdot (1.95 + 0.812 \cdot 0.54) = 200.70 \text{ kg}$$

Το κόστος αγοράς για δοχεία από κοινό χάλυβα μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση (4.14)

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= \exp(8.114 - 0.16449 \cdot \ln(W) + 0.04333 \cdot \ln(W)^2) \\ &= \exp(8.114 - 0.16449 \cdot \ln(200.7) + 0.04333 \cdot \ln(200.7)^2) = 4,722\$ \\ C_p^o(@2018) &= \frac{603.1}{200} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{200} \cdot 4,722 = 14,238\$ \end{aligned}$$

Να σημειωθεί πως για ακριβέστερους υπολογισμούς για το δοχείο D-201, πρέπει να υπολογιστεί και η αύξηση του πάχους του δοχείου εφόσον λειτουργεί υπό κενό και δεν πρέπει να καταρρεύσει υπό την ατμοσφαιρική πίεση.

4.3.3.2.5 Διαστασιολόγηση συστήματος δημιουργίας κενού

Σύμφωνα με το Σχήμα 10.105 από το *Perry's Handbook, 7th ed.*, για την υλοποίηση κενού της τάξεως των 0.003 bar , απαιτείται αντλία κενού μιας βαθμίδας τύπου rotary, oil sealed. Στη βιβλιογραφία, οι πληροφορίες σχετικά με τον σχεδιασμό και τη διαστασιολόγηση/κοστολόγηση συστημάτων

αντλιών κενού είναι εξαιρετικά σπάνιες. Για τον λόγο αυτό, λαμβάνουμε το κόστος του συστήματος δημιουργίας κενού από τη δημοσίευση [78], σελ. 671–678, το οποίο δίνεται ως 75,000 \$@2004. Αναγωγή στο 2018 δίνει (75,000*630.1/444 =) 106,436 \$@2018. Τα στοιχεία κόστους της περιοχής 200 συνοψίζονται στο Παράρτημα Α.

4.3.3.3 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ & ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΜΟΝΑΔΩΝ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 300

4.3.3.3.1 Αποστακτική στήλη T-301

Ο σχεδιασμός της στήλης T-301 διαχωρισμού της γλυκερίνης από το νερό και τη μεθανόλη βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού/ατμού από το *Κεφάλαιο 13 του Perry's Handbook, 7th ed.* και για το μίγμα νερό/γλυκερίνη.

Θεωρούμε ότι η στήλη περιέχει μόνο τρεις βαθμίδες πλέον του μερικού αναβραστήρα και ολικού συμπυκνωτή. Ο λόγος αναρροής που χρησιμοποιήθηκε είναι 0.1. Για την εύρεση της διαμέτρου, θα εφαρμόσουμε τις Εξισώσεις (4.17) & (4.18).

Από το UniSim λαμβάνουμε τα απαιτούμενα δεδομένα και υπολογίζουμε την μεγαλύτερη επιφάνεια, η οποία αντιστοιχεί στον 3ο δίσκο

$$A_{net} = \frac{V \cdot MW}{3\sqrt{\rho_v}} = \frac{27.35 \frac{kmol}{s} \cdot 18.11 \frac{kg}{kmol}}{3 \frac{m}{s} \sqrt{0.3085 \frac{kg}{m^3}} \sqrt{\frac{kg}{m^3}}} = 0.0826 m^2 \quad (4.17)$$

Η διάμετρος που αντιστοιχεί στην μέγιστη επιφάνεια υπολογίζεται από την εξίσωση (4.18)

$$D_c = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{net}}{\lambda \pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0.0826 m^2}{0.88 \pi}} = 0.12 m \quad (4.18)$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.21: Διαστασιολόγηση και κοστολόγηση συστήματος δημιουργίας κενού

Στοιχείο	Χαρακτηριστικό Μέγεθος	Υλικό	Κόστος Αγοράς (M\$)	CEPCI	Κόστος Αγοράς M\$@2018 (CEPCI=630.1)
V-201	D = 0.91m, V = 0.6 m ³	SS304	0.0232	550	0.0254
CF-201	V = 0.9123 m ³ /h	SS304	0.0209	528	0.0239
D-201	W = 200.7 kg, D = 0.54 m	CS	0.0047	200	0.0142
VP-201	-	CS	0.0750	444	0.1019
ΣΥΝΟΛΟ (M\$)					0.1699

Για το ύψος της στήλης, θα θεωρήσουμε συντελεστή απόδοσης 0.5 και απόσταση δίσκων 0.696 m. Οι πραγματικές βαθμίδες είναι $3/0.5 = 6$ και, θεωρώντας 40% προσαύξηση για την κορυφή και τη βάση, έχουμε

$$H = 1.4 \cdot (6 - 1) \cdot 0.6096 = 4.27 \text{ m}$$

Θα υπολογίσουμε, αρχικά, το βάρος του κελύφους της στήλης

$$W = 155.6 \cdot D \cdot (H + 0.812 \cdot D) = 155.6 \cdot 0.12 \cdot (4.27 + 0.812 \cdot 4.27) = 81.55 \text{ kg}$$

Το κόστος του κελύφους θα υπολογιστεί από τις Εξισώσεις (4.10)

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= \exp(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(W) + 0.02468 \cdot (\ln(W))^2) + 834.86 \cdot D^{0.63316} \cdot H^{0.80161} \\ &= \exp(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(81.55) + 0.02468 \cdot (\ln(81.55))^2) + 834.86 \cdot 0.12^{0.63316} \cdot 4.27^{0.80161} = 4,427\$ \end{aligned}$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 4,427 = 11,124\$$$

Για το κόστος αγοράς των δίσκων, έχουμε ότι

$$C_p^o(@1979) = 6 \cdot 278.38 \cdot \exp[0.5705D] \cdot \max\left\{1, \frac{2.25}{1.0414^{NT}}\right\} = 3,563\$$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,563 = 8,953\$$$

4.3.3.2 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-301 & HE-302

Ο εναλλάκτης θερμότητας E-301 είναι ο αναβραστήρας και ο εναλλάκτης E-302 ο συμπυκνωτήρας της στήλης T-301. Τα θερμικά φορτία δίνονται από το Unisim και είναι 377.7kW και 359.6 kW αντίστοιχα.

Η διαφορά θερμοκρασίας στον αναβραστήρα (HE-301) είναι 48.9 °C και ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας είναι 0.3 kW/(m² °C). Η επιφάνεια του αναβραστήρα είναι

$$A_{HE-301} = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{LM}} = \frac{377.7 \text{ kW}}{0.3 \text{ kW/(m}^2 \text{ °C)} \cdot 48.9^\circ C} = 25.75 \text{ m}^2$$

Για το κόστος αγοράς του αναβραστήρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η Εξίσωση (4.10) με συντελεστή διόρθωσης 1.35 για αναβραστήρες

$$C_p(@1979) = 1.35 \cdot \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right] = 10,611\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 10,611 = 26,665\$$$

Η διαφορά θερμοκρασίας στον συμπυκνωτήρα (HE-302) είναι 59.62 °C και ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας είναι 0.6 kW/(m² °C). Η επιφάνεια του αναβραστήρα είναι

$$A_{HE-302} = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{LM}} = \frac{359.6 \text{ kW}}{0.6 \text{ kW/(m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}) \cdot 59.62^\circ\text{C}} = 10.05 \text{ m}^2$$

Για το κόστος αγοράς του συμπυκνωτήρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (4.10)

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right] = 5,429\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 5,429 = 13,643\$$$

4.3.3.3 Στήλη απόσταξης T-302

Ο σχεδιασμός της στήλης T-302 διαχωρισμού της μεθανόλης από το νερό βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού/ατμού από το Κεφάλαιο 13 του *Perry's Handbook*, 7th ed. (Πίνακας 13.1). Τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του ελάχιστου λόγου αναρροής και του αριθμού των βαθμίδων. Για την εύρεση της διαμέτρου θα εφαρμόσουμε τις Εξισώσεις (4.17) & (4.18)

Από το UniSim λαμβάνουμε την παροχή μάζας του αερίου $V' = 246.27 \text{ kg/h} = 0.0684 \text{ kg/s}$. Η πυκνότητα είναι 1.175 kg/m^3

$$A_{net} = \frac{V \cdot MW}{3\sqrt{\rho_v}} = \frac{0.0684 \frac{\text{kg}}{\text{s}}}{3 \frac{\text{m}}{\text{s}} \sqrt{1.165 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}} = 0.02 \text{ m}^2$$

Η διάμετρος που αντιστοιχεί στην μέγιστη επιφάνεια δίνεται από την εξίσωση (4.18)

$$D_C = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{net}}{\lambda \pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0.02 \text{ m}^2}{0.88 \pi}} = 0.17 \text{ m}$$

Για το ύψος της στήλης, θα θεωρήσουμε συντελεστή απόδοσης 0.5 και απόσταση δίσκων 0.077 m. Οι πραγματικές βαθμίδες είναι $22/0.5 = 44$ και, θεωρώντας 10% προσαύξηση για την κορυφή και τη βάση, έχουμε

$$H = 1.1 \cdot (44 - 1) \cdot 0.45 = 21.29 \text{ m}$$

Θα υπολογίσουμε, αρχικά, το βάρος του κελύφους της στήλης

$$W = 155.6 \cdot D \cdot (H + 0.812 \cdot D) = 155.6 \cdot 0.17 \cdot (21.29 + 0.812 \cdot 0.17) = 566.81 \text{ kg}$$

Το κόστος του κελύφους θα υπολογιστεί από τις παρακάτω Εξισώσεις

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= \exp\left(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(W) + 0.02468 \cdot (\ln(W))^2\right) + 834.86 \cdot D^{0.63316} \cdot H^{0.80161} \\ &= \exp(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(566.81) + 0.02468 \cdot (\ln(566.81))^2) + 834.86 \cdot 0.17^{0.63316} \cdot 21.29^{0.80161} = 12,007\$ \\ C_p^o(@2018) &= \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 12,007 = 30,172\$ \end{aligned}$$

Για το κόστος αγοράς των δίσκων, έχουμε ότι

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= 44 \cdot 278.38 \cdot \exp[0.5705D] \cdot \max\left\{1, \frac{2.25}{1.0414^{NT}}\right\} = 13,496\$ \\ C_p^o(@2018) &= \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 13,496 = 33,914\$ \end{aligned}$$

4.3.3.3.4 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-303 & HE-304

Ο εναλλάκτης θερμότητας E-303 είναι ο αναβραστήρας και ο εναλλάκτης E-304 ο συμπυκνωτήρας της στήλης T-302. Τα θερμικά φορτία δίνονται από το Unisim και είναι 76.71 kW και 73.75 kW αντίστοιχα.

Η διαφορά θερμοκρασίας στον αναβραστήρα (HE-303) είναι 100 °C και ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας είναι 1.5 kW/(m² °C). Η επιφάνεια του αναβραστήρα είναι

$$A_{HE-303} = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{LM}} = \frac{76.71 \text{ kW}}{1.5 \text{ kW/(m}^2 \text{ } ^\circ\text{C)} \cdot 60^\circ\text{C}} = 0.85 \text{ m}^2$$

Για το κόστος αγοράς του αναβραστήρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (4.10) με συντελεστή διόρθωσης 1.35 για αναβραστήρες

$$\begin{aligned} C_p(@1979) &= 1.35 \cdot \exp\left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2)\right] = 4,922\$ \\ C_p(@2018) &= \frac{603.1}{240} \cdot C_p(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 4,922 = \$12,369\$ \end{aligned}$$

Η διαφορά θερμοκρασίας στον συμπυκνωτήρα (HE-304) είναι 59.62 °C και ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας είναι 0.6 kW/(m² °C). Η επιφάνεια του αναβραστήρα είναι

$$A_{HE-302} = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{LM}} = \frac{73.75 \text{ kW}}{0.6 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 44^\circ\text{C}} = 2.79 \text{ m}^2$$

Για το κόστος αγοράς του συμπυκνωτήρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η Εξίσωση (4.10)

$$C_p(@1979) = \exp\left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2)\right] = 3,981\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,981 = 10,005\$$$

4.3.3.3.5 Διαχωριστής υ/υ X-301

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του διαχωριστή υγρού/υγρού είναι η ογκομετρική παροχή. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{CF-201} = 0.4791 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην εξίσωση (4.16) υπολογίζεται το κόστος ως εξής

$$C_p^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V})\right) = 14,481\$$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 14,481 = 16,540\$$$

4.3.3.3.6 Διαστασιολόγηση Δοχείων Αποθήκευσης

Η μονάδα απαιτεί αποθήκευση του φυτικού ελαίου, της μεθανόλης, του διαλύματος μεθοξειδίου, του παραγόμενου biodiesel και της παραγόμενης γλυκερίνης. Το αποθηκευτικό δοχείο για το έλαιο υπολογίστηκε στην μονάδα εξαγωγής του.

Στον Πίνακα 4.22 συνοψίζονται τα στοιχεία για τον υπολογισμό του απαιτούμενου όγκου των δοχείων αποθήκευσης. Σε όλα τα δοχεία απαιτείται αποθήκευση υλικών για 25 ημέρες. Πρακτικά τα δοχεία αποθηκεύουν ποσότητα για 4 παρτίδες παραγωγής Biodiesel 8 ωρών η κάθε μία.

Για τον υπολογισμό του κόστους θα χρησιμοποιηθεί η Εξίσωση (4.14). Το κόστος του δοχείου αποθήκευσης της μεθανόλης είναι

$$C_p^o(\$@1979) = \exp\left[9.369 - 0.1045(\ln(1.70) + 0.045355(\ln(1.70))^2)\right] = 11,229.73\$@1979$$

$$C_p^o(\$@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 11,229.73 = 28,219\$$$

Το κόστος του δοχείου αποθήκευσης της γλυκερίνης είναι

$$C_p^o(\$@1979) = \exp\left[9.369 - 0.1045(\ln(2.20) + 0.045355(\ln(2.20))^2)\right] = 11,101.13\$@1979$$

$$C_p^o(\$@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 11,101.13 = 27,896\$$$

Το κόστος του δοχείου αποθήκευσης του biodiesel είναι

$$C_p^o (\$ @ 1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(17.4) + 0.045355(\ln(17.4))^2 \right] = 12,588.88\$ @ 1979$$

$$C_p^o (\$ @ 2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 12,588.88 = 31,635\$$$

Για τον υπολογισμό του κόστους του δοχείου αποθήκευσης του καταλύτη, θα θεωρήσουμε ότι θα χρησιμοποιηθεί δοχείο από HDPE (High Density PolyEthylene).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 22: Στοιχεία δοχείων αποθήκευσης μονάδας παραγωγής βιοντίζελ

Συστατικό	Ογκομετρική πα- ροχή (m ³ /h)	Χρόνος Παραμονής (d)	Όγκος Δοχείου (m ³)	Υλικό
Μεθανόλη	0.0425	25	1.70	CS
Μεθοξείδιο	0.0113	25	0.50	HDPE
Γλυκερίνη	0.0547	25	2.20	CS
Biodiesel	0.4342	25	17.4	CS

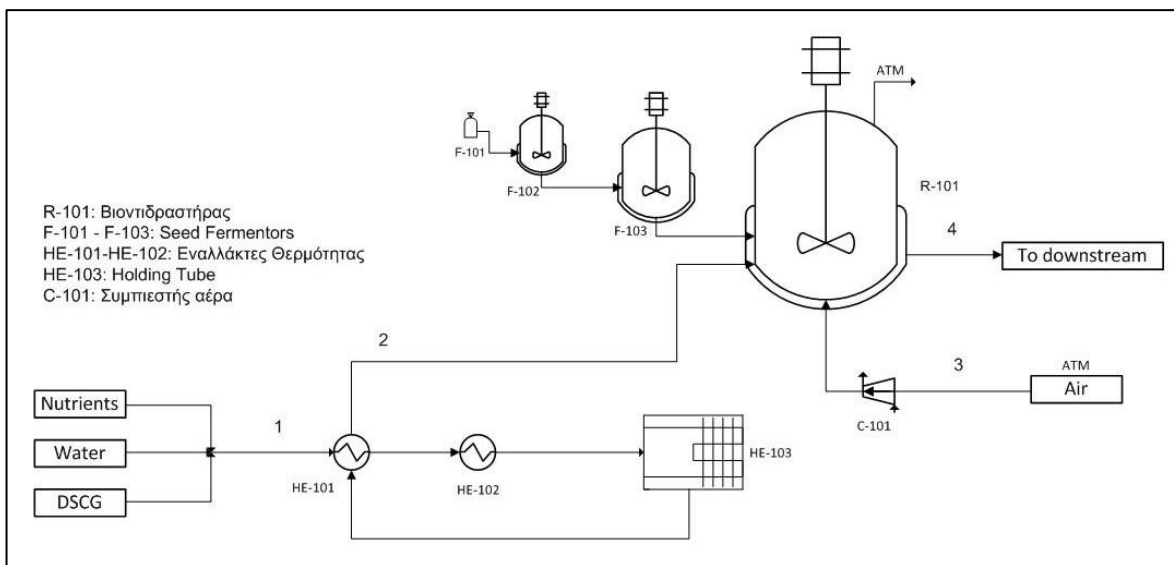
4.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ PHB (UPSTREAM)

4.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγική διαδικασία απαρτίζεται από δύο μέρη, το upstream που είναι πρώτο στάδιο και το downstream το δεύτερο στάδιο της διεργασίας. Στο upstream γίνεται η προετοιμασία των πρώτων υλών και η ζύμωση για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Στο downstream γίνεται ο καθαρισμός του προϊόντος από ακαθαρσίες και παραπροϊόντα και η ανάκτησή του.

Στο στάδιο του upstream η τροφοδοσία περιέχει DSCGs, αμμωνία και άλλα θρεπτικά συστατικά. Αυτά ομογενοποιούνται στο δοχείο ανάμιξης V-101. Στη συνέχεια εισέρχεται σε σύστημα αποστείρωσης για αποφυγή μόλυνσης. Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο εναλλάκτες θερμότητας (HE-101, HE-102) και ένα σωλήνα (holding tube). Η τροφοδοσία θερμαίνεται από τους 20 °C στους 130 °C και έπειτα εισέρχεται στο holding tube που παραμένει για 2 λεπτά. Αφότου αποστειρωθεί, η τροφοδοσία ψύχεται και εισέρχεται στο σύστημα των βιοαντιδραστήρων.

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών γίνεται σε ένα σύστημα βιοαντιδραστήρων. Το σύστημα αυτό αποτελείται από διαδοχικούς, κλιμακωτά αυξανόμενου όγκο, βιοαντιδραστήρες όπου γίνεται η ανάπτυξη του μικροοργανισμού. Η διεργασία είναι αερόβια και απαιτείται συνεχής παροχή οξυγόνου. Το προϊόν παράγεται έπειτα από 34h όπου και οδηγείται στο δεύτερο στάδιο της παραγωγικής διεργασίας όπου γίνεται η ανάκτηση του προϊόντος. Οι ενότητες που ακολουθούν αναλύονται τα στάδια του upstream, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.10.



ΣΧΗΜΑ 4.10: Διάγραμμα ροής αποστείρωσης θρεπτικών συστατικών και ζύμωσης PHB (upstream)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.23: Αναλογίες θρεπτικών συστατικών ζύμωσης

ΘΡΕΠΤΙΚΟ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (g/L)
KH_2PO_4	1.5
NA_2HPO_4	9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1
MnSO_4	0.2

4.4.2 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ UPSTREAM ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ PHB

Σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το απολιπομένο Cake που απέμεινε στην διεργασία ανάκτησης του ελαίου. Αυτό είναι πλούσιο σε σάκχαρα. Τα σάκχαρα (ή υδατάνθρακες) αποτελούν την πηγή άνθρακα του μικροοργανισμού. Στα SCGs η περιεκτικότητα κατά μέσο όρο είναι 48% w/w σε υδατάνθρακα. Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα για παραγωγή PHB με χρήση του μικροοργανισμού *Cupriavidus necator*, με θρεπτικό μέσο τα DSCGs (Defatted SCG). Να σημειωθεί πως οι διεργασίες που προηγούνται της παραγωγής PHB, δεν ελαττώνουν την περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες. Η ζύμωση λαμβάνει χώρο σε αντιδραστήρα Batch (ασυνεχής λειτουργία) σε θερμοκρασία 34 °C και pH 6.8, με χρήση προσθήκης 2N H_2SO_4 και 28% w/v NH_4OH , ενώ απαιτείται συνεχής ανάδευση με ταχύτητα 200 rpm και αερισμό 0.5 vvm. Στον Πίνακα 12 συνοψίζονται οι ποσότητες των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών για τη ζύμωση σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [80]. Με βάση τη βιβλιογραφία ο χρόνος ζύμωσης είναι $t_f = 34 \text{ h}$, το παραγόμενο PHB έχει πυκνότητα $C_p^f = 51.2 \text{ kg m}^{-3}$ και η απόδοση του παραγόμενου PHB είναι $Y_{P/S} = 0.34 (\text{g}_{\text{PHB}}/\text{g}_{\text{sugars}})$.

Η παροχή του ρεύματος DSCGs είναι 2,207.1 kg/h και η κάθε παρτίδα για την παραγωγή θα είναι μετά την βάρδια των 8 ωρών των προηγούμενων μονάδων. Συνεπώς σε 8 ώρες με την παραπάνω παροχή των DSCGs, τα σάκχαρα θα είναι

$$17,656,8 \text{ kg DSCGs} \times 0.48 \frac{\text{g σάκχαρα}}{\text{g DSCGs}} = 8,475,26 \text{ kg σάκχαρα}$$

Εφόσον η απόδοση του μικροοργανισμού είναι 0.34, υπολογίζουμε την ποσότητα των PHB ως εξής

$$8,475,26 \text{ kg σάκχαρο} \times 0.34 \frac{g_{\text{PHB}}}{g_{\text{σακχαρών}}} = 2,881.59 \text{ kg PHB}$$

Άρα μένουν $17,656.80 - 2,881.59 = 14,775.21$ kg DSCGs στον αντιδραστήρα αφού του παραχθούν τα PHB. Η παραγωγή γίνεται σε παρτίδες (batches) ανά εβδομάδα, λόγω της μικρής δυναμικότητας. Άρα θα έχουμε 52 παρτίδες σε ένα χρόνο. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τον συνολικό παραγόμενο όγκο PHB με βάση την παρακάτω εξίσωση

$$F_{\text{PHB}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{y}} \right) = \frac{P \left(\frac{\text{kg}}{\text{y}} \right)}{C_p^f \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)} = \frac{2,881.59 \text{ kg/batch} \cdot 52 \text{ batches/y}}{51.2 \text{ kg/m}^3} = 2,926.61 \text{ m}^3 \text{ PHB/y}$$

Σαν χρόνος προετοιμασίας επιλέχθηκε $t_{pr} = 1\text{hr}$. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη τιμή εφόσον ο χρόνος για να καθαριστεί και να προετοιμαστεί ο αντιδραστήρας είναι μικρός. Επίσης επιλέγεται ο χρόνος φόρτωσης και εκφόρτωσης να είναι ίσοι με κριτήριο ότι σε μία ώρα θα εκφορτώνεται όλη η ποσότητα. Άρα για τον ωφέλιμο όγκο που θα βρούμε παρακάτω οι χρόνοι φόρτωσης και εκφόρτωσης θα είναι ίσοι με $t_u = t_{ul} = 1\text{h}$. Ο χρόνος αντίδρασης είναι 34 h. Ο συνολικός χρόνος της διεργασίας δίνεται από την εξίσωση (4.19)

$$t_c = t_{pr} + t_l + t_f + t_{ul} \quad (4.19)$$

Άρα από την εξίσωση (4.19) ο συνολικός χρόνος θα είναι 37 hr. Εφόσον η παρτίδα θα γίνεται κάθε εβδομάδα, οι 37 ώρες οι παραπάνω χρόνοι δεν επηρεάζουν την διεργασία.

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο ωφέλιμος όγκος του βιοαντιδραστήρα R-101

$$V_{R-101} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{batch}} \right) = \frac{F_{\text{PHB}}}{N_B} = \frac{2,926.61 \text{ m}^3 \text{ PHB/y}}{52 \text{ batches/y}} = 56.30 \frac{\text{m}^3}{\text{batch}}$$

Δηλαδή, ο ζυμωτήρας σε κάθε κύκλο λειτουργίας του παράγει 56.30 m^3 προϊόντος. Ο ωφέλιμος όγκος επιλέγεται στους βιοαντιδραστήρες να είναι το 80% του μέγιστου όγκου, για καλύτερο αερισμό και ανάδευση. Οπότε ο μέγιστος όγκος είναι $V_{R,\max} = 70.40 \text{ m}^3$. Ο ζυμωτήρας εκφορτώνει το προϊόν σε 1h στο δοχείο εκφόρτωσης. Άρα το δοχείο έχει παροχή φόρτωσης $56.30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Επειδή η λειτουργία του δοχείου είναι συνεχής, για τις ώρες λειτουργίας της μονάδας, η εκφόρτωση του προϊόντος από το δοχείο είναι συνεχής. Δηλαδή, από το δοχείο εκφορτώνονται 56.30 m^3 στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας του ζυμωτήρα R-101. Η λειτουργία του εξοπλισμού, έπειτα τον ζυμωτήρα, γίνεται σε παρτίδες. Δηλαδή θα γίνεται μία παρτίδα 8 ωρών κάθε εβδομάδα. Άρα η παροχή εκφόρτωσης από το δοχείο V-101 μετά τον ζυμωτήρα είναι

$$\frac{56.30 \text{ m}^3}{8 \text{ h}} = 7.0375 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \approx 7.04 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Το δοχείο υποδοχής θεωρείται πλήρες στο 80% του συνολικού του όγκου. Επειδή η λειτουργία του είναι συνεχής, ο όγκος του προϊόντος μέσα στο δοχείο δε θα πρέπει να μειώνεται κάτω από το 20% του συνολικού όγκου. Δηλαδή, ο όγκος του προϊόντος μεταβάλλεται στο 60% του όγκου του δοχείου. Όμως, $56.30 - 7.04 = 49.26 \text{ m}^3$. Άρα, ο συνολικός όγκος του δοχείου V-101 είναι

$$V_{101} = \frac{V_b}{0.6} = \frac{49.26}{0.6} = 82.1 \text{ m}^3$$

4.4.3 SEED FERMENTORS

Ο εμβολιασμός του μικροοργανισμού στον ζυμωτήρα πραγματοποιείται με ένα σύστημα seed fermenters. Το σύστημα αυτό αποτελείται από διαδοχικούς ζυμωτήρες αυξανόμενου όγκου. Εκτιμάται ότι η ανάπτυξη του μικροοργανισμού εντός της διάταξης διαρκεί, $t_s=12\text{h}$. Ο απαιτούμενος όγκος εμβολίου είναι $10\%V_R$ για τον κάθε ζυμωτήρα και ο συνολικός όγκος των seed fermentors καθορίζεται από τον αριθμό των αντιδραστήρων που φορτώνονται. Το scaling της διεργασίας γίνεται με ποσοστό 10% μέχρι ο μικρότερος αντιδραστήρας να είναι εργαστηριακού μεγέθους. Θεωρείται πως ο αναδευτήρας καταναλώνει 1kW/m^3 και έχει απόδοση 0.9.

Η κοστολόγηση των seed fermentors και των αναδευτήρων γίνεται χρησιμοποιώντας το NREL, με βάση την εξίσωση (). Χρησιμοποιείται $n=0.7$ για seed fermentors και $n=0.6$ για αναδευτήρες. Το CEPCI για την αρχική τιμή C_p^0 είναι 522. Τα τελικά αποτελέσματα κόστους για το 2018 ($\text{CEPCI}=603.1$) των seed fermentors και των αναδευτήρων τους, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.24.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.24: Seed Fermentors και αναδευτήρας για παραγωγή 151t/y PHB

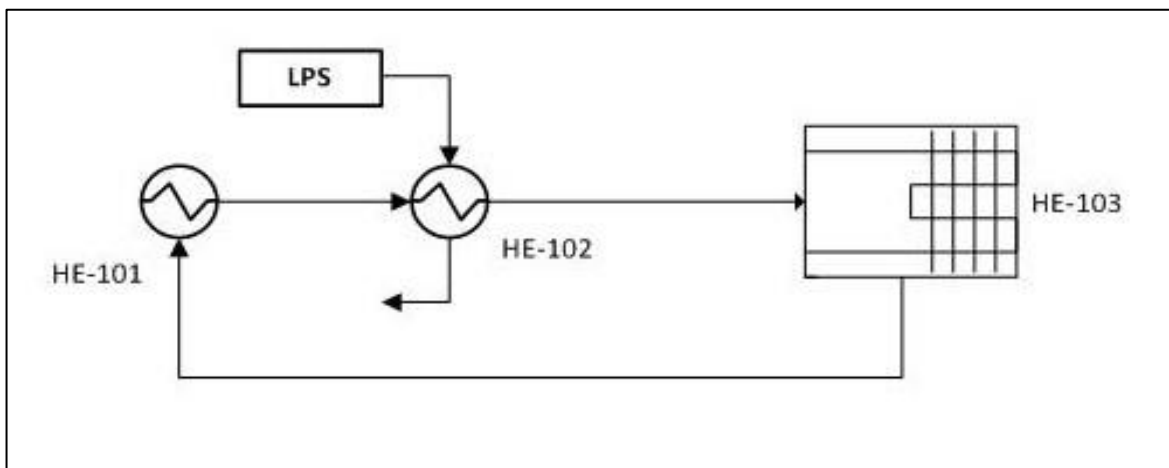
Seed Fermentors	$V_s \text{ (m}^3\text{)}$	Αναδευτήρας	H_p	Ηλ. Ενέργεια (kWh/y)
F-101	0.07	-	-	-
F-102	0.70	A-102	0.93	1,922.20
F-103	7.04	A-103	9.39	19,222

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.25: Seed Fermentors και αναδευτήρας για παραγωγή 151t/y PHB

Seed Fermentors	$V_s \text{ (m}^3\text{)}$	X_0	n	$C_p^0 \text{ (M\$)}$	$C_p \text{ (M\$)}$
F-101	0.07	0.3	0.7	0.0011	0.0014
F-102	0.70	3.03	0.7	0.0057	0.0069
F-103	7.04	30.28	0.7	0.0287	0.0343

4.4.4 ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

Η αποστείρωση είναι μια από τις πιο σημαντικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε μια παραγωγική διαδικασία που περιέχει βιοαντιδραστήρες. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας είναι πιθανή η ανάπτυξη μολυσματικών μικροοργανισμών για την καλλιέργεια εντός του ζυμωτήρα, και είναι πιθανή η παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων καθώς και η παρεμπόδιση παράγωγης του επιθυμητού προϊόντος. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός ενός συστήματος αποστείρωσης για να αποφευχθούν τέτοια συμβάντα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα αποστείρωσης που περιλαμβάνει δυο εναλλάκτες θερμότητας (HE-101, HE-102) και ένα σωλήνα (holding tube, HE-103). Η διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.11.



ΣΧΗΜΑ 4.11: Σύστημα αποστείρωσης τροφοδοσίας

4.4.5 ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ R-101

Όπως αναλύθηκε παραπάνω ο ωφέλιμος όγκος του αντιδραστήρα R-101 είναι 56.3 m^3 και ο συνολικός του όγκος είναι 70.4 m^3 . Το κόστος προμήθειας του αντιδραστήρα R-101 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.2) και είναι 76,243\$.

$$C_p^o(\$ @ 2007) = \exp [9.54 + 0.4 \cdot \ln(V)] = 76,243\$$$

Το κόστος αγοράς του βιοαντιδραστήρα για το έτος 2018 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(\$ @ 2018) = \frac{603.1}{528} \cdot C_p^o(\$ @ 2007) = \frac{603.1}{528} \cdot 76,243 = 87,087\$$$

4.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ PHB (DOWNSTREAM)

4.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζεται το τμήμα ανάκτησης του PHB (downstream), το οποίο περιλαμβάνει τις διεργασίες διαχωρισμού του από το μίγμα της ζύμωσης. Η διεργασία που ακολουθείται αφορά τη δυναμικότητα των $151 \text{ t} \cdot \text{y}^{-1}$ και απεικονίζεται στο Σχήμα 4.11.

Η διεργασία downstream αρχίζει με το διαχωρισμό των στερεών συστατικών από το μίγμα της ζύμωσης, το οποίο περιλαμβάνει κυρίως τη βιομάζα, καθώς και μερικά θρεπτικά συστατικά. Αυτό εισέρχεται στο δοχείο υποδοχής V-101. Αρχικά, εισέρχονται στον φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-201 για να απομακρυνθούν τα SCGs και μερική υγρασία (50%). Στη συνέχεια το μίγμα διαχωρίζεται σε ένα φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-202, όπου απομακρύνονται τα ανεπιθύμητα στερεά συστατικά (non-PHB), καθώς και η μισή ποσότητα νερού που περιέχει το ρεύμα. Μετά από αυτόν το διαχωρισμό το μίγμα εισέρχεται στο δοχείο ανάμιξης V-201. Εκεί αναμιγνύεται η βιομάζα με το surfactant (12 wt% της βιομάζας). Η ανάμιξη αυτή έχει ως σκοπό τη διάσπαση των μεμβρανών της βιομάζας. Στο ρεύμα που εξέρχεται από το δοχείο ανάμιξης προστίθεται υδατικό διάλυμα NaOCl (30 v/v%) σε αναλογία $\frac{1}{2}$ ως προς τη βιομάζα, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η πέψη της βιομάζας [79].

Το επόμενο βήμα της διεργασίας αποτελεί ο εκ νέου διαχωρισμός του μίγματος στον φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-203 με σκοπό την απομάκρυνση των surfactant και NaOCl που δεν καταναλώθηκαν, καθώς και των non-PHB και της μισής ποσότητας του εναπομείναντος νερού. Το μίγμα της βιομάζας εισέρχεται τώρα σε ένα δεύτερο δοχείο ανάμιξης V-202, όπου και αναμιγνύεται με υπεροξείδιο του υδρογόνου συγκέντρωσης 1.2 v/v% του κυρίως ρεύματος. Έπειτα ακολουθεί η αύξηση της κατά βάρος περιεκτικότητας του PHB και η απομάκρυνση ποσότητας νερού, non-PHB και υπεροξειδίου του υδρογόνου διαμέσου ενός εξατμιστήρα και το εξερχόμενο ρεύμα ψύχεται με τη βοήθεια ενός εναλλάκτη E-202 στην επιθυμητή θερμοκρασία των 40 °C. Τέλος, για την επίτευξη της ανάκτησης του PHB καθαρότητας 99.9 wt% και την απομάκρυνση της υγρασίας χρησιμοποιήθηκε ένας ξηραντήρας FBD-201 συμπιέζοντας ατμό μέσης πίεσης (mps) [79].

Η διεργασία προσομοιώθηκε με τη χρήση του λογισμικού Unisim. Στο Σχήμα 4.11 και 4.12 απεικονίζονται το διάγραμμα ροής της διεργασίας downstream καθώς και η προσομοίωση της στο λογισμικό, ενώ στον Πίνακα 4.26 συνοψίζονται τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας όπως προέκυψαν από την προσομοίωση στο Unisim.

4.5.2 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ & ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Σε αυτή την ενότητα (4.5.2) που ακολουθεί, υπολογίζονται οι διαστάσεις και το βασικό f.o.b κόστος αγοράς του εξοπλισμού της μονάδας ανάκτησης του PHB (Downstream). Για την κοστολόγηση του εξοπλισμού χρησιμοποιήθηκε τη βιβλιογραφία [81]. Όλες οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται βρίσκονται στο βιβλίο «Εισαγωγή στο Σχεδιασμό Χημικών Εργοστασίων» [82].

Τα κόστη υπολογίζονται σε \$ για το έτος 2018, για το οποίο ο δείκτης CEPCI είναι ίσος με 603.1. Όταν το κόστος είναι γνωστό για το έτος a, τότε το κόστος για το έτος b υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4).

$$C_p^o(\$@YEAR_b) = \frac{CEPCI_b}{CEPCI_a} \cdot C_p^o(\$@YEAR_a) \quad (4.4)$$

4.5.2.1 Δοχείο V-101

Το δοχείο V-101 είναι το δοχείο υποδοχής του μίγματος από τον βιοαντιδραστήρα. Το μίγμα έχει όγκο 56.3 m³, και επειδή θα λειτουργεί με συνεχή τρόπο στη διάρκεια των 8 ωρών της κάθε βάρδιας, ο όγκος του θα είναι 82.1 m³, όπως υπολογίστηκε παραπάνω. Το κόστος προμήθειας του δοχείου υπολογίζεται από την εξίσωση (4.14) ως εξής

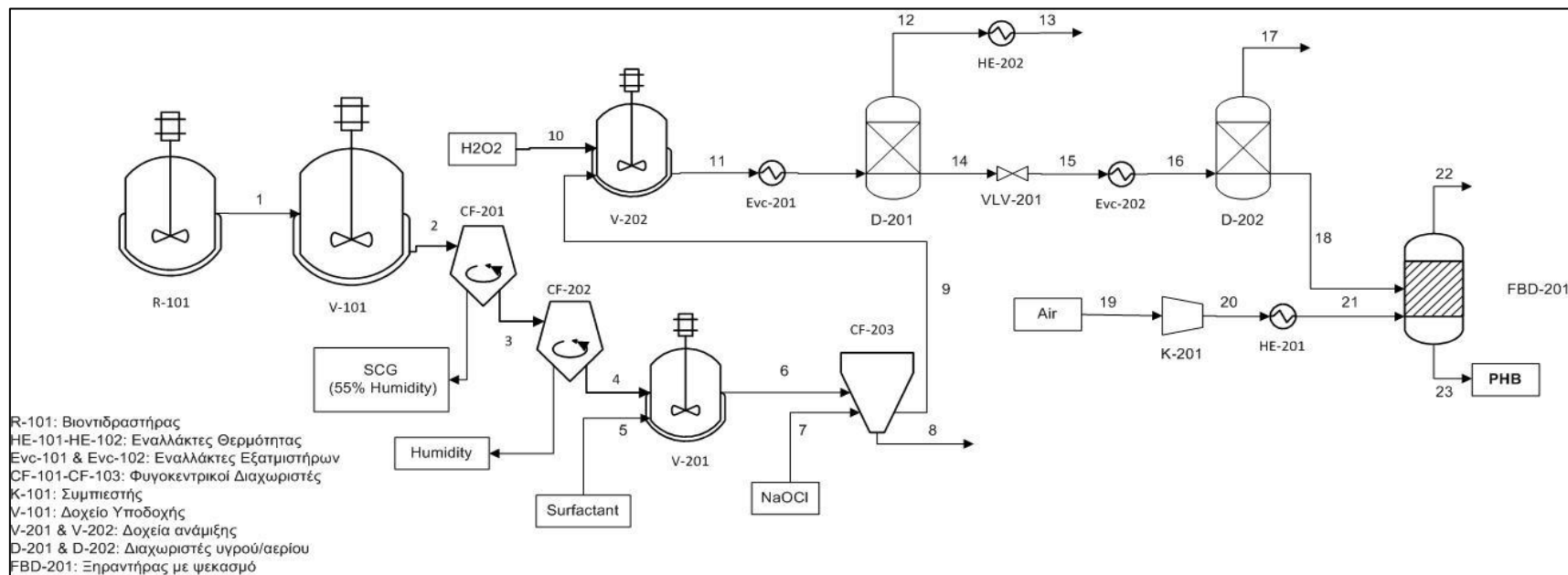
$$C_p^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln V) + 0.045355(\ln V)^2 \right] = 17,848\$$$

$$C_p^o(\$@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(\$@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 17,848 = 44,850\$$$

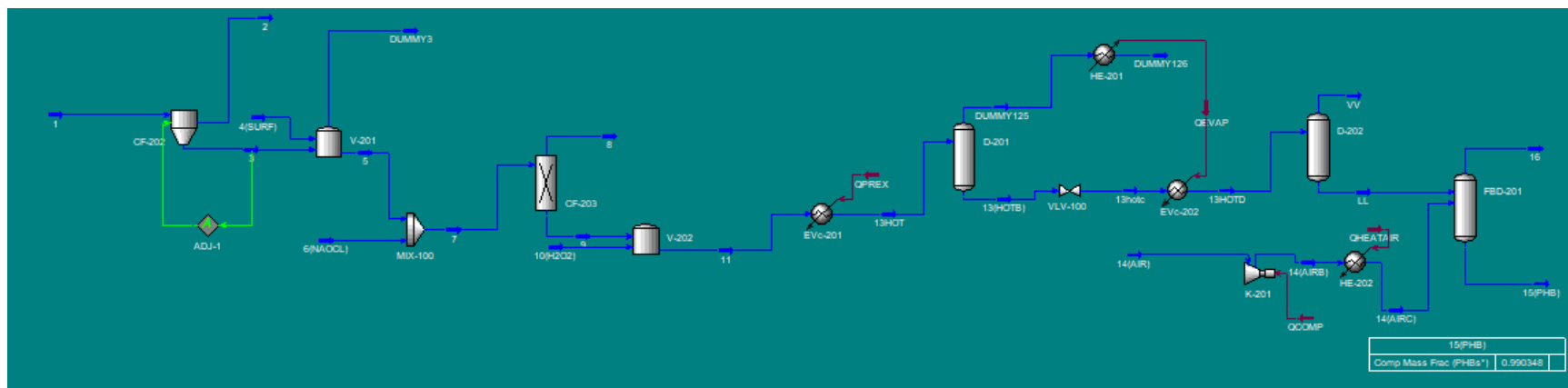
4.5.2.2 Δοχεία ανάμιξης V-201, V-202

Με την ίδια λογική, όπως στο δοχείο ανάμιξης V-101, και με χρήση της εξίσωσης (4.1), για δεδομένο χρόνο παραμονής $\tau = 1\text{h}$, χρόνο φόρτωσης 1 h καθώς και παροχή $Q_{V-201} = 1.633 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ προκύπτει

$$V_{\text{mix},201} = \frac{Q_{V-201} \cdot \tau}{0.8} = \frac{1.633 \text{ m}^3 / \text{h} \cdot 1 \text{ h}}{0.8} = 2 \text{ m}^3$$



ΣΧΗΜΑ 4.11: Διεργασία ανάκτησης των PHBs



ΣΧΗΜΑ 4.12: Προσομοίωση διεργασίας ανάκτησης του PHB στο Unisim Design

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.26 : Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων διεργασίας ανάκτησης PHBs (βλ. ΣΧΗΜΑ 4.11)

Ρεύμα	P (kPa)	T (°C)	Παροχή (kg/h)	Σύσταση							
				PHB	H ₂ O	nPHB	H ₂ O ₂	NaOCl	Air	Surf	SCG
1	120	35	7,037.5	0.0512	0.6550	0.0314	-	-	-	-	0.2624
2	120	35	7,037.5	0.0512	0.6550	0.0314	-	-	-	-	0.2624
3	120	25	2,885.95	0.1249	0.7985	0.0766	-	-	-	-	-
4	120	25	1,716.00	0.21	0.6612	0.1288	-	-	-	-	-
5	120	25	3.16	-	-	-	-	-	-	1.0	-
6	120	25	1,719.00	0.2096	0.6599	0.1286	-	-	-	0.0018	-
7	120	25	968.83	-	0.7	-	-	0.3	-	-	-
8	120	25	1,511.77	-	0.6595	0.1462	-	0.1923	-	0.0021	-
9	120	25	1,176.03	0.3064	0.6936	-	-	-	-	-	-
10	120	25	19.33	-	-	-	1.0	-	-	-	-
11	120	25.56	1,195.37	0.3014	0.6824	-	0.0162	-	-	-	-
12	100	99.95	333.43	-	0.9971	-	0.0029	-	-	-	-
13	100	99.45	333.43	-	0.9971	-	0.0029	-	-	-	-
14	100	99.95	861.93	0.4180	0.5606	-	0.0213	-	-	-	-
15	50	81.58	861.93	0.4180	0.5606	-	0.0213	-	-	-	-
16	50	82.57	861.93	0.4180	0.5606	-	0.0213	-	-	-	-
17	50	82.57	352.27	-	0.9922	-	0.0078	-	-	-	-
18	50	82.57	509.66	0.7069	0.2624	-	0.0307	-	-	-	-
19	120	25	2,440.00	-	-	-	-	-	1.0	-	-
20	120	112.7	2,440.00	-	-	-	-	-	1.0	-	-
21	240	150	2,440.00	-	-	-	-	-	1.0	-	-
22	50	40.79	2,585.83	-	0.051	-	0.0053	-	0.94 36	-	-
23	50	40.79	363.83	0.9903	0.0043	-	0.0053	-	-	-	-

Αντικαθιστώντας τον παραπάνω όγκο στην εξίσωση (4.2), προκύπτει το κόστος του δοχείου:

$$\begin{aligned} C_p^o(\text{M\$@2009}) &= \exp(9.6985 + 0.55 \cdot \ln(V_{201})) \\ &= \exp(9.6985 + 0.55 \cdot \ln(2)) = 23,855\$ \end{aligned}$$

Για τη μετατροπή του κόστους σε \$ για το έτος 2020 χρειάζονται οι δείκτες CECI για το 2009 και 2020, οι οποίοι είναι 521.9 και 603.1 αντίστοιχα. Η μετατροπή γίνεται με χρήση της εξίσωσης (4.4).

$$C_p^o(\text{M\$@2020}) = \frac{603.1}{521.9} \cdot 23,855 = 27,566\$$$

Με την ίδια λογική, όπως στο δοχείο ανάμιξης V-201, και με χρήση της εξίσωσης (4.1), για δεδομένο χρόνο παραμονής $\tau = 1\text{h}$ καθώς και παροχή $Q_{V-202} = 2.5137 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ προκύπτει:

$$V_{\text{mix},202} = \frac{Q_{V-202} \cdot \tau}{0.8} = \frac{1.121 \text{ m}^3 / \text{h} \cdot 1 \text{ h}}{0.8} = 1.4 \text{ m}^3$$

Αντικαθιστώντας τον παραπάνω όγκο στην εξίσωση (4.2), προκύπτει το κόστος του δοχείου:

$$\begin{aligned} C_p^o(\text{M\$@2009}) &= \exp(9.6985 + 0.55 \cdot \ln(V_{202})) \\ &= \exp(9.6985 + 0.55 \cdot \ln(1.4)) = 19,605\$ \end{aligned}$$

Για τη μετατροπή του κόστους σε \$ για το έτος 2020 χρειάζονται οι δείκτες CECI για το 2009 και 2018, οι οποίοι είναι 521.9 και 603.1 αντίστοιχα. Η μετατροπή γίνεται με χρήση της εξίσωσης (4.4).

$$C_p^o(\text{M\$@2018}) = \frac{603.1}{521.9} \cdot 19,605 = 22,656\$$$

4.5.2.3 Φυγοκεντρικοί διαχωριστές CF-201, CF-202 & CF-203

4.5.2.3.1 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-201

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του φυγοκεντρικού διαχωριστή είναι η ογκομετρική παροχή. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{CF-201} = 7.0375 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην εξίσωση (4.7) υπολογίζεται το κόστος ως εξής

$$C_p^o(\text{M\$@2004}) = 5.5 \times 10^3 \cdot (Q_{CF-201}) + 1.3 \times 10^5 = 168,706\$$$

Για τη μετατροπή του κόστους σε \$ για το έτος 2018, χρειάζονται οι δείκτες CECI για το 2004 και 2018 που είναι 444.2 και 603.1 αντίστοιχα. Η μετατροπή γίνεται με χρήση της εξίσωσης (4.4). Τα παραπάνω δεδομένα συνοψίζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 4.4.

$$C_p^o(\text{M\$@2018}) = \frac{603.1}{444.2} \cdot 168706 = 194,954\$$$

4.5.2.3.2 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-202

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του φυγοκεντρικού διαχωριστή είναι η ογκομετρική παροχή. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{CF-202} = 2.886 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ για λειτουργία 8 ωρών. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην εξίσωση (4.7) υπολογίζεται το κόστος ως εξής:

$$C_p^o(\text{M\$@2004}) = 5.5 \times 10^3 \cdot (Q_{CF-202}) + 1.3 \times 10^5 = 145,873\$$$

Για τη μετατροπή του κόστους σε \$ για το έτος 2014 χρειάζονται οι δείκτες CEPCI για το 2004 και 2018 που είναι 444.2 και 603.1 αντίστοιχα. Η μετατροπή γίνεται με χρήση της εξίσωσης (4.4). Τα παραπάνω δεδομένα συνοψίζονται αναλυτικότερα στον Παράρτημα Α.

$$C_p^o(\text{M\$@2018}) = \frac{603.1}{444.2} \cdot 145,873 = 168,568\$$$

4.5.2.3.3 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-203

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του φυγοκεντρικού διαχωριστή είναι η ογκομετρική παροχή. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{CF-203} = 2.575 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ για λειτουργία 8 ωρών. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην εξίσωση (4.7) υπολογίζεται το κόστος ως εξής:

$$C_p^o(\text{M\$@2004}) = 5.5 \times 10^3 \cdot (Q_{CF-203}) + 1.3 \times 10^5 = 144,163\$$$

Για τη μετατροπή του κόστους σε \$ για το έτος 2014 χρειάζονται οι δείκτες CEPCI για το 2004 και 2018 που είναι 444.2 και 603.1 αντίστοιχα. Η μετατροπή γίνεται με χρήση της εξίσωσης (4.4). Τα παραπάνω δεδομένα συνοψίζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα.

$$C_p^o(\text{M\$@2018}) = \frac{603.1}{444.2} \cdot 144,163 = 166,592\$$$

4.5.2.3.4 Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας φυγοκεντρικών διαχωριστών

Στη συγκεκριμένη περίπτωση λοιπόν, επιλέχθηκαν και οι δύο φυγοκεντρικοί διαχωριστές με ακροφύσια για απομάκρυνση στερεών-συνεχούς λειτουργίας (nozzle discharge disc) ισχύος 80 hp. Η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί εύκολα να υπολογιστεί για τη λειτουργία στο έτος. Η μετατροπή σε κιλοβατώρες το χρόνο γίνεται ως εξής

$$El_{CF-201,202,203} = 80\text{hp} \cdot \frac{1\text{kW}}{1.341\text{hp}} \cdot 8 \frac{\text{h}}{\text{batch}} \cdot 52 \frac{\text{batches}}{\text{y}} = 24,817.30 \frac{\text{kWh}}{\text{y}}$$

Το κόστος της ετήσιας ηλεκτρικής αυτής ενέργειας, αν το κόστος ανά κιλοβάτώρα είναι 0.06\$ υπολογίζεται εύκολα ως εξής:

$$C_{El,CF} = 3 \cdot 24,817.30 \frac{\text{kWh}}{\text{y}} \cdot 0.06 \frac{\$}{\text{kWh}} = 4,467.11 \frac{\$}{\text{y}} = 0.0045 \frac{\text{M\$}}{\text{y}}$$

4.5.2.4 Συμπιεστής K-201

4.5.2.4.1 Διαστασιολόγηση Συμπιεστή K-201

Η ισχύς του συμπιεστή K-201 δίνεται από το Unisim και είναι ίση με $P_{K-201} = 59.36 \text{ kW}$. Με χρήση της εξίσωσης (4.1) και αντικατάσταση των τιμών προκύπτει

$$C_{p,K-201}^o(\text{M\$@2009}) = 350,000 \left(\frac{X}{1408} \right)^{0.4784} = 350,000 \left(\frac{59.36}{1408} \right)^{0.4784} = 76,951\$$$

Για τη μετατροπή του κόστους σε \$ για το έτος 2014 χρειάζονται οι δείκτες CEPCI για το 2009 και 2018, οι οποίοι είναι 521.9 και 603.1 αντίστοιχα. Η μετατροπή γίνεται με χρήση της εξίσωσης (4.1).

$$C_p^o(\text{M\$@2018}) = \frac{603.1}{521.9} \cdot 76,951 = 88,924\$$$

4.5.2.4.2 Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας συμπιεστή K-201

Η λειτουργία του συμπιεστή είναι 8 ώρες την εβδομάδα. Το κόστος της ετήσιας ηλεκτρικής αυτής ενέργειας, αν το κόστος ανά κιλοβατώρα είναι 0.06\$ υπολογίζεται εύκολα ως εξής:

$$C_{el,K-201} = P_{K-201} \times t_{working} \times C_{el} = 59.36 \text{ kW} \cdot 8 \frac{\text{h}}{\text{batch}} \cdot 52 \frac{\text{batches}}{\text{y}} \cdot \frac{0.06\$}{\text{kWh}} = 1,481.63 \$/\text{y}$$

4.5.2.5 Εναλλάκτες θερμότητας HE-201 & HE-202

Σύμφωνα με τα δεδομένα του υποκεφαλαίου 4.2.6 για τον κάθε εναλλάκτη, καθώς και τα δεδομένα του Πίνακα 4.9 η διαστασιολόγησή τους προκύπτει μέσω των εξισώσεων (4.8) και (4.9).

4.5.2.5.1 Εναλλάκτης HE-201

$$\Delta T_{LM,HE-201} = \frac{(99.94-15)-(99.45-15)}{\ln \frac{(99.94-15)}{(99.45-15)}} = 84.69K$$

$$A_{HE-201} = \frac{Q_{HE-201}}{U \cdot \Delta T_{LM,E-201}} = \frac{209.6kW}{1 \frac{kW}{m^2 K} \cdot 84.69K} = 2.47 m^2$$

Το κόστος του εναλλάκτη προκύπτει από την εξίσωση (4.10):

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot \left((\ln(A))^2 \right) \right] = 3,910\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{238.7} \cdot C_p(@1979) = \frac{603.1}{238.7} \cdot 3,910\$ = 9,879\$$$

4.5.2.5.2 Εναλλάκτης HE-202

$$\Delta T_{LM,HE-202} = \frac{(180-150)-(180-110)}{\ln \frac{(180-150)}{(180-110)}} = 47.21K$$

$$A_{HE-202} = \frac{Q_{HE-202}}{U \cdot \Delta T_{LM,E-202}} = \frac{25.26kW}{0.15 \frac{kW}{m^2 K} \cdot 47.21K} = 3.57m^2$$

Το κόστος του εναλλάκτη προκύπτει από την εξίσωση (4.10):

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot \left((\ln(A))^2 \right) \right] = 4,152\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{238.7} \cdot C_p(@1979) = \frac{603.1}{238.7} \cdot 4,152\$ = 10,492\$$$

4.5.2.6 Εξατμιστήρες EV-201 & EV-202

Επειδή το HYSYS δεν διαθέτει μονάδα εξατμίσης, η προσομοίωση έγινε χρησιμοποιώντας εναλλάκτες θερμότητας για την αύξηση της θερμοκρασίας του μίγματος. Το ρεύμα εξόδου του εναλλάκτη εισέρχεται σε δοχείου διαχωρισμού αερίου-υγρού προκειμένου να απομακρυνθεί μεγάλη ποσότητα νερού και να αυξηθεί η συγκέντρωση του PHB. Για την κοστολόγηση των εξατμιστήρων είναι απα-

ραίτητη προϋπόθεση η διαστασιολόγηση των εναλλακτών θερμότητας. Για τους εναλλάκτες των εξατμιστήρων EV-201 & EV-202 η σταθερά U ισούται με $1 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [82]. Ο υπολογισμός της λογαριθμικής διαφοράς θερμοκρασίας και της επιφάνειας των εναλλακτών θερμότητας γίνεται με τις εξισώσεις (4.8) και (4.9) αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό του κόστους του εξατμιστήρα χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.20). Οι διαχωριστές αερίου/υγρού D-201 & D-202 κοστολογούνται με βάση την παράπλευρη επιφάνεια τους και υπολογίζεται το κόστος με βάση την εξίσωση (4.21).

$$C_{p,Evc}^o (@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right] \quad (4.20)$$

$$C_{p,D-200}^o (@2009) = \exp(12.0436 + 0.55 \cdot \ln(S)) \quad (4.21)$$

4.5.2.6.1 Εξατμιστήρας EV-201 (EVC-201 & D-201)

Το θερμικό φορτίο για τον εναλλάκτη του εξατμιστήρα EVC-201 δίνεται από το Unisim και το ΔT_{LM} υπολογίζεται από την εξίσωση (4.8) ως εξής

$$\Delta T_{LM,EVC-201} = \frac{(150-99.94)-(150-25.55)}{\ln \frac{(150-99.94)}{(150-25.55)}} = 81.69 \text{ K}$$

Εφόσον είναι γνωστή η θερμοκρασιακή διαφορά, υπολογίζεται η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας από την εξίσωση (4.9) ως εξής

$$A_{EVC-201} = \frac{Q_{EVC-201}}{U \cdot \Delta T_{LM,EVC-201}} = \frac{302.3 \text{ kW}}{1.0 \frac{\text{ kW}}{\text{ m}^2 \text{ K}} \cdot 81.69 \text{ K}} = 3.7 \text{ m}^2$$

Το κόστος αγοράς για τον εναλλάκτη EVC-201 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.10) ως εξής

$$C_{p,EVC-201}^o (@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right] = 4,181 \$$$

$$C_{p,EVC-201}^o (@2018) = \frac{603.1}{238.7} \cdot C_p (@1979) = \frac{603.1}{238.7} \cdot 4,181 \$ = 10,564 \$$$

Ο διαχωριστής αερίου/υγρού D-201 κοστολογείται με βάση την παράπλευρη επιφάνεια του. Η παροχή λαμβάνεται από το Unisim και είναι $1.12 \text{ m}^3/\text{h}$. Εφόσον το δοχείο είναι κατά 80% γεμάτο και ο χρόνος παραμονής είναι 1h, ο όγκος του υπολογίζεται ότι είναι $1.12/0.8 = 1.4 \text{ m}^3$. Για να βρούμε την διάμετρο, υποθέτουμε πως η διάμετρος είναι ίση με το ύψος και κάνουμε τον παρακάτω υπολογισμό

$$V_{D-201} = \frac{\pi D^2}{4} H \Rightarrow D = \left(\frac{4 \cdot V_{D-201}}{\pi} \right)^{1/3} = 1.21 \text{ m}$$

Η παράπλευρη επιφάνεια υπολογίζεται ως εξής

$$S_{D-201} = 2 \cdot \pi \cdot H \cdot D = 4,6 \text{ m}^2$$

Το κόστος του διαχωριστή υπολογίζεται από την εξίσωση (4.7) και είναι 393,537\$ για το έτος 2009. Για το έτος 2018 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.4) και είναι 449,512\$.

4.5.2.6.2 Εξατμιστήρας EV-202 (EVC-202 & D-202)

Το θερμικό φορτίο για τον εναλλάκτη του εξατμιστήρα EV-201 δίνεται από το Unisim και το ΔT_{LM} υπολογίζεται από την εξίσωση (4.8) ως εξής

$$\Delta T_{LM,EVC-202} = \frac{(150-82.54)-(150-99.94)}{\ln \frac{(150-82.54)}{(150-99.94)}} = 58.33K$$

Ομοίως εφόσον είναι γνωστή η θερμοκρασιακή διαφορά, υπολογίζεται η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας από την εξίσωση (4.9) ως εξής

$$A_{EVC-202} = \frac{Q_{EVC-202}}{U \cdot \Delta T_{LM,EVC-202}} = \frac{209.6kW}{1.0 \frac{kW}{m^2K} \cdot 58.33K} = 3.59m^2$$

Το κόστος αγοράς για τον εναλλάκτη EVC-202 υπολογίζεται από την εξίσωση (4.10) ως εξής

$$C_{p,EVC-201}^o(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right] = 4,156\$$$

$$C_{p,EVC-201}^o(@2018) = \frac{603.1}{238.7} \cdot C_p(@1979) = \frac{603.1}{238.7} \cdot 4,156\$ = 10,503\$$$

Ο διαχωριστής D-202 διαστασιολογείται και κοστολογείται με τον ίδιο τρόπο όπως ο διαχωριστής D-202. Άρα με παροχή 0.79 m³/h και χρόνο παραμονής 1hr, ο όγκος υπολογίζεται 1 m³. Υπολογίζεται η διάμετρος και το ύψος ότι είναι ίσα με 1.08 m και η παράπλευρη επιφάνεια 3.66 m². Ομοίως το κόστος αγοράς για το 2009 είναι ίσο με 347,043\$ και για το 2018 396,405\$. Τα αποτελέσματα της κοστολόγησης παρουσιάζονται και στον Πίνακα 4.27.

4.5.2.7 Ξηραντήρας με ψεκασμό FBD-201

Για την κοστολόγηση του εξατμιστήρα FBD-201 χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό εργαλείο υπολογισμού κόστους των Peters, Timmerhaus & West με τις εξής προδιαγραφές: SS-316 & διάμετρος 5.5m.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη χρήση του παραπάνω εργαλείου είναι η γνώση της παροχής του εξερχόμενου από τον εξατμιστήρα νερού, με αποτέλεσμα να μη χρειάζεται η διαστασιολόγησή του.

Αυτή είναι γνωστή από το πρόγραμμα προσομοίωσης Unisim και είναι ίση με $m_{H_2O} = 127.31 \text{ kg/h}$. Εισάγοντας την τιμή αυτή στο εργαλείο υπολογισμού, δίνεται το παρακάτω κόστος του ξηραντήρα με ψεκασμό:

$$C_p^o(M\$@2014) = 0.031M\$$$

Για τη μετατροπή του κόστους σε \$ για το έτος 2018, χρειάζεται ο δείκτης CEMCI για το 2014 που είναι 521.9. Η μετατροπή γίνεται με χρήση της εξίσωσης (4.4):

$$C_p^o(M\$@2018) = \frac{603.1}{521.9} \cdot 0.030951 M\$ = 0.0471 M\$$$

4.5.2.8 Δοχεία Αποθήκευσης

Η μονάδα απαιτεί αποθήκευση του H_2O_2 , του NaOCl και του παραγόμενου PHB. Να σημειωθεί πως για το Surfactant, δεν θα χρειαστεί δοχείο αποθήκευσης, εφόσον η παροχή του είναι πολύ μικρή ώστε να αγοραστεί δοχείο. Στον Πίνακα 4.28 συνοψίζονται τα στοιχεία για τον υπολογισμό του απαιτούμενου όγκου των δοχείων αποθήκευσης. Σε όλα τα δοχεία απαιτείται αποθήκευση υλικών για 25 ημέρες. Πρακτικά τα δοχεία αποθηκεύουν ποσότητα για 4 παρτίδες παραγωγής PHB η κάθε μία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.27: Κοστολόγηση Εξατμιστήρων EV-201 & EV-202

Εξοπλισμός		Χαρακτηριστικό Μέγεθος	$C_p^o(@2009)$ (M\$)	$C_p(@2018)$ (M\$)
EV-201	EVc-201	A = 3.70 m ²	0.0042	0.0106
	D-201	S = 4.60 m ²	0.3935	0.4495
EV-202	EVc-202	A = 3.59 m ²	0.0042	0.0106
	D-202	S = 3.66 m ²	0.347	0.3964

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.28: Διαστασιολόγηση και κοστολόγηση δοχείων αποθήκευσης μονάδας παραγωγής PHB

Συστατικό	Ογκομετρική παροχή (m ³ /h)	Χρόνος Παραμονής (d)	Όγκος Δοχείου (m ³)	Υλικό	$C_p^o(\$@1979)$	$C_p^o(\$@2018)$
Surfactant	0.0032	25	0.10	CS	-	-
H ₂ O ₂	0.0113	25	0.50	CS	508.76	1,278.47
NaOCl	0.2619	25	10.50	CS	11,778.69	29,598.87
PHB	0.2935	25	11.70	CS	11,924.51	29,965.31
ΣΥΝΟΛΟ (M\$)						0.0609

4.6 ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

4.6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

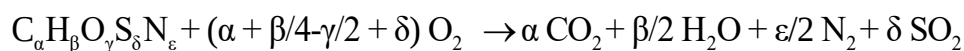
Στο παρόν κεφάλαιο σχεδιάζεται μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού για την κάλυψη των αναγκών των προαναφερθέντων μονάδων. Ο σχεδιασμός αυτής της μονάδας γίνεται για να μην υπάρχουν απόβλητα από τις προαναφερθείσες διεργασίες, εφόσον η εναπομένουσα βιομάζα δεν μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω για την παραγωγή βιοκαυσίμων ή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Δεν είναι δυνατή η περαιτέρω επεξεργασία, αφού το μόνο που απέμεινε στην βιομάζα είναι λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη που δεν έχουν διαλυθεί και για αυτό χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη. Ο σχεδιασμός γίνεται με βάση την έκθεση [83].

Η διεργασία ξεκινάει με την τροφοδότηση του υγρού απολιπομένου υπολείμματος (Defatted SCG) σε καυστήρα μαζί με φυσικό αέριο, το οποίο εξασφαλίζει την ασφάλεια της διεργασίας. Προθερμασμένο νερό διεργασίας εισέρχεται στον καυστήρα και υπερθερμαίνεται σε πίεση λίγο υψηλότερη από 60bar. Ο ατμός εισέρχεται σε μία τουρμπίνα πολλαπλών σταδίων η οποία παράγει ατμός (υψηλής και χαμηλής πίεσης) και ηλεκτρική ενέργεια. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται στη μονάδα, και όση απομένει χρησιμοποιείται για την κάλυψη των αναγκών των άλλων μονάδων. Το διάγραμμα ροής φαίνεται στο Σχήμα 4.13.

4.6.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Από τη διεργασία παραγωγής PHB μένει ως απόβλητο το απολιπομένο κατακάθι του καφέ (Defatted SCG). Αναλυτικότερα, σε κάθε παρτίδα απορρέουν από τον φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-201, 1,846.90 kg/h · 8h = 14,775.20 kg DSCG/batch και 2,304.65 kg/h · 8h = 18,437.20 kg H₂O/batch. Ο μεγάλος όγκος του υπολείμματος αποτελεί περίπου το 70% της αρχικής ποσότητας SCG (21t) και δεν αποτελεί λύση η απόρριψη του ως απόβλητο, λόγω δυνητικού περιβαλλοντικού φορτίου. Το στερεό υπόλειμμα περιέχει υγρασία σε ποσοστό 55.51%. Η ανάλυση βασίζεται στο ότι 100 kg στεγνής βιομάζας, χωρίς τέφρα, απαρτίζεται στοιχειομετρικά όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.29.

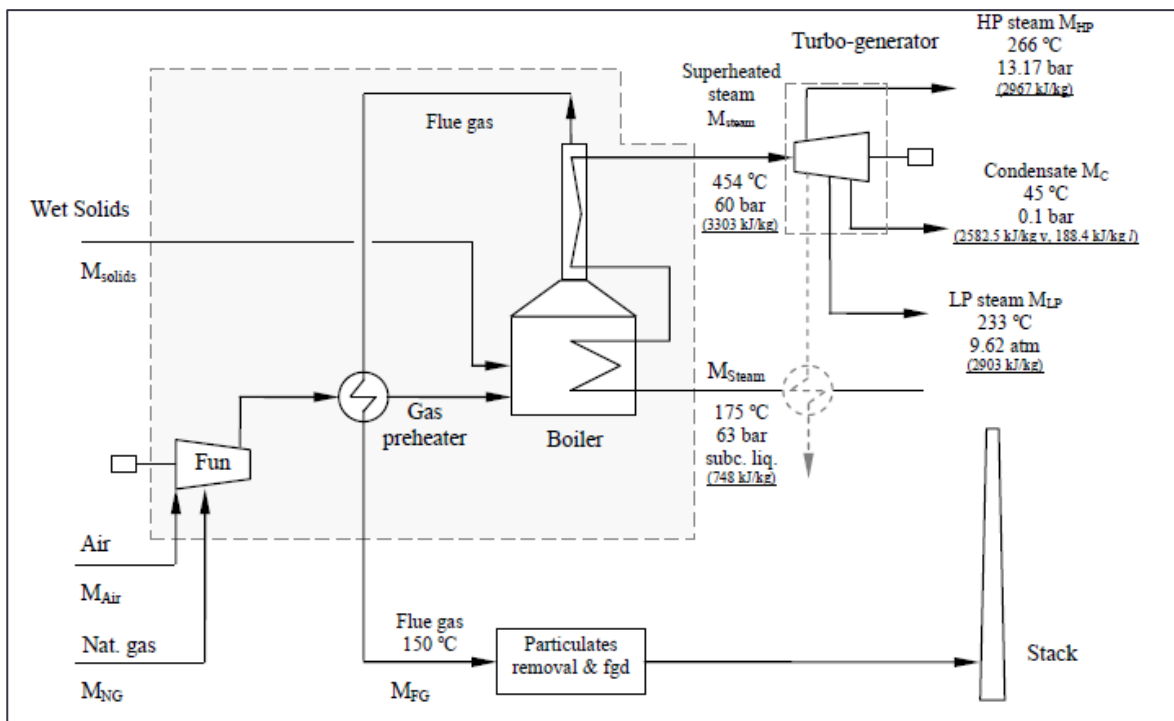
Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι η εξής



όπου $\alpha=c/12$, $\beta=h$, $\gamma=o/16$, $\delta=s/32$ και $\epsilon=n/14$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.29: Κατά βάρος σύσταση στοιχείων του καύσιμου αποβλήτου

Στοιχείο	kg στοιχείου σε 100 kg στεγνών στερεών	% κατά βάρος	kmol/h
C (carbon)	50 (c)	48.0	3,3
H hydrogen)	6 (h)	6.0	5.0
O (oxygen)	42 (o)	42.0	2.2
S (sulfur)	1.5 (s)	1.5	0.0
N (nitrogen)	0.5 (n)	2.5	0.1



ΣΧΗΜΑ 4.13: Διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού [83].

Η στοιχειομετρική αναλογία του αέρα είναι (αέρας: 21% O₂, 79% N₂, MW:28.84)

$$(c/12 + h/4 - o/32 + s/32) \cdot [1 + (79/21)] \text{ kmol αέρα ανά 100 στεγνών στερεών ή}$$

$$(c/12 + h/4 - o/32 + s/32) \cdot [1 + (79/21)] \cdot 28.84 \text{ kg αέρα ανά 100 στεγνών στερεών}$$

Από τα βιβλιογραφικά δεδομένα, η μέση ανωτέρα θερμογόνο δύναμη (Higher Heating Value - HHV) των SCG έπειτα την εξαγωγή του ελαίου (DSCGs) είναι περίπου 20 MJ/kg SCG και δεν επηρεάζεται από την παραγωγή των PHB [14,16,68].

Για να διατηρηθεί η καύση υποθέτουμε πως χρησιμοποιείται φυσικό αέριο (μεθάνιο), και η μοριακή του ροή υπολογίζεται με βάση την περιεκτικότητα σε άνθρακα (Carbon) της τροφοδοσίας του στερεού υπολείμματος. Το φυσικό αέριο και ο αέρας εισέρχονται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και γίνεται η αντίδραση καύσης στους 298 K. Η θερμότητα που απελευθερώνεται από την καύση ως κατωτέρα θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value - LHV) χρησιμοποιείται για την θέρμανση των καυσαερίων και την υπερθέρμανση του νερού τροφοδοσίας. Τα καυσαέρια εξέρχονται στους 150 °C για αποφυγή της διάβρωσης από την συμπύκνωση των οξέων, και επεξεργάζονται ώστε να αφαιρεθούν τα σωματίδια και το θείο για να πληρούνται τα πρότυπα εκπομπών καυσαερίων.

Ο υπερθερμασμένος ατμός (454 °C, 60 bar) που παράγεται από τον καυστήρα διοχετεύεται σε στροβιλογεννήτριας και ακολουθεί τον κλασικό κύκλο Rankine. Μέρος αυτού του ατμού συμπιέζεται υπό κενό (0.1 bar) για να βελτιώσει την απόδοση και ένα άλλο μέρος προθερμαίνει το εισερχόμενο νερό τροφοδοσίας προτού εισέλθει στον καυστήρα. Ό,τι απομένει χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού, χαμηλής και υψηλής πίεσης, και ηλεκτρικής ενέργειας με απόδοση 60%. Επίσης, γίνεται υπολογισμός των εκπομπών CO₂, CO, NO_x, SO₂ και H₂SO₄.

4.6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι υπολογισμοί για την παροχή οξυγόνου (αέρα), βιομάζας, μεθανίου και τα αποτελέσματα για την παραγόμενη ενέργεια λαμβάνουν χώρα στα υπολογιστικά φύλλα του *MS Excel*. Η παροχή βιομάζας στο τμήμα παραγωγής ενέργειας αποτελείται από 14,775.20 kg DSCG/batch και 18,437.20 kg H₂O/batch, δηλαδή χρησιμοποιούνται περίπου 33t στερεού υπολείμματος, με 55.51% υγρασία. Με βάση τις αντιδράσεις, που αναλύθηκαν στην ενότητα 4.6.2, και τον κύκλο διεργασιών που απεικονίζεται στο διάγραμμα ροής, λαμβάνουμε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.30.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.30: Είδος παραγόμενης ενέργειας, απόδοση και κόστος μονάδας παραγωγής ηλ. ενέργειας

ΕΙΔΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑ	ΑΠΟΔΟΣΗ
Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	0.11 MW_{el}	25%
Παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης	0.07 MW_{th}	15%
Παραγωγή ατμού χαμηλής πίεσης	0.15 MW_{th}	35%
Συνολική απόδοση		75%
ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΤΜΟΥ		
Υπολογισμός Κόστους F.O.B. (@2009)		1.00 M\$
Υπολογισμός Κόστους F.O.B. (@2018)		1.16 M\$

5. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η οικονομική ανάλυση για όλες τις διεργασίες που έχουν προαναφερθεί. Αναλύεται ο υπολογισμός του κόστους του εξοπλισμού, των πρώτων υλών και των βοηθητικών παροχών, που υπολογίστηκαν στο Κεφάλαιο 4 για τις διεργασίες ανάκτησης αντιοξειδωτικών, ελαίου, παραγωγής βιοντίζελ, PHB και ενέργειας/ατμού. Έπειτα γίνεται αξιολόγηση του επενδυτικού πλάνου για 30 χρόνια, ώστε να καθοριστεί η καθαρή παρούσα αξία και να γίνει διερεύνηση ως προς τη κερδοφορία αυτού του εγχειρήματος.

5.2 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, TPC

5.2.1 ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ, FCI

Στο κεφάλαιο 4 αναλύθηκε το κόστος εξοπλισμού με βάση τα χαρακτηριστικά μεγέθη του κάθε στοιχείου, για την κάθε μονάδα ξεχωριστά. Το συνολικό κόστος αγοράς, C_p , θα δίνεται από τη σχέση (5.1)

$$C_p = C_{p,antiox} + C_{p,oil} + C_{p,biod} + C_{p,PHB} + C_{p,PowerPlant} \quad (5.1)$$

Το κόστος πάγιου κεφαλαίου FCI υπολογίζεται από τη σχέση 5.2 [81]

$$FCI \cong 5C_p \quad (5.2)$$

Τα αποτελέσματα για τις μονάδες παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.

5.2.2 ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ, C_{RM}

Το κόστος πρώτων υλών, C_{RM} , σε μια χημική βιομηχανία είναι συνήθως ένα μεγάλο μέρος του συνολικού κόστους παραγωγής. Ο υπολογισμός κόστους για τις πρώτες ύλες έγινε βάσει της αρχικής τιμής που δίνεται από την ηλεκτρονική σελίδα www.alibaba.com. Οι απαιτούμενες ποσότητες σε πρώτες ύλες υπολογίστηκαν στο Κεφάλαιο 4, μέσω ισοζυγίων μάζας και του υπολογιστικού λογισμικού HYSYS, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζεται το κόστος πρώτων υλών βάσει στοιχείων που παρουσιάζονται στην ηλεκτρονική σελίδα www.alibaba.com.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Κόστος Πάγιου Κεφαλαίου FCI

Μονάδα	Παραγωγή Αντιοξειδωτικών	Εξαγωγή Ελαίου	Παραγωγή Βιοντίζελ	Παραγωγή PHBs	Παραγωγή Ενέργειας και ατμού
Κόστος Εξοπλισμού (M\$)	2.14	3.09	0.54	2.18	1.16
FCI (M\$)	10.71	15.44	2.71	10.89	5.80
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ (M \$)					FCI = 45.56

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: Κόστος Πρώτων Υλών

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΚΟΣΤΟΣ (\$/t)
EtOH	671.74
Hexane	1,000.00
MeOH	400.00
NaOMe 25% w/w	1,000.00
HCl 37% w/w	600.00
MEΘANIO (LNG)	526.50
CaH ₂ O ₂ (LIME)	100.00
NaOCl	300.00
SURFACTANT	200.00
H ₂ O ₂	400.00

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3: Υπολογισμός Κόστους Πρώτων Υλών, C_{RM}

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΠΑΡΟΧΗ (t/y)	ΚΟΣΤΟΣ (\$/t)	C _{RM} (M\$/y)
ΑΙΘΑΝΟΛΗ	873.60	671.74	0.0113
ΕΞΑΝΙΟ	24,226.02	1,000.00	0.4659
ΜΕΘΑΝΟΛΗ	14.28	400.00	0.0057
NaOMe 25% w/w	3.8730	1,000.00	0.0039
HCl 37% w/w	1.3119	600.00	0.0008
ΜΕΘΑΝΙΟ (LNG)	148.1316	526.50	0.08
CAH ₂ O ₂ (LIME)	27.4626	100.00	0.0027
NaOCl	120.9104	300.00	0.0363
SURFACTANT	1.3156	200.00	0.0003
H ₂ O ₂	8.0421	400.00	0.0032
ΘΡΕΠΤΙΚΑ	-	-	0.0502
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ (M \$)			C_{RM} = 0.6548

Το κόστος της αιθανόλης και του LNG υπολογίστηκε βάσει των στοιχείων του Πίνακα 5.2 και Πίνακα 5.3. Το κόστος των θρεπτικών για το upstream της διεργασίας παραγωγής PHB υπολογίζεται σε υπολογιστικό φύλλο Excel και είναι ίσο με 17.15 \$/m³. Αναλυτικά υπολογίζεται στο Παράρτημα Γ. Το συνολικό κόστος των πρώτων υλών C_{RM} παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.3.

5.2.3 ΚΟΣΤΟΣ ΑΜΕΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ, C_{OL}

Το κόστος άμεσης εργασίας υπολογίστηκε βάσει της μεθόδου του Ulrich. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει μια εκτίμηση των απαιτούμενων εργαζομένων ανά βάρδια για τη σωστή λειτουργία κάθε στοιχείου του εξοπλισμού. Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα στοιχεία για την άμεση εργασία ανά μονάδα εξοπλισμού με βάση τη μέθοδο του Ulrich.

Θεωρείται επίσης ότι οι μονάδες θα λειτουργούν 2 ημέρες κάθε εβδομάδα. Οι εργάτες που χρειάζονται ανά εβδομάδα είναι 2 (=2 × 24/24). Ωστόσο, εάν ληφθεί υπόψιν και η απουσία των εργαζομένων (κανονική άδεια ή ασθένεια) τότε χρειάζονται 2.3 εργαζόμενοι ανά θέση εργασίας. Ο ετήσιος μισθός των εργαζομένων είναι 21,000\$/γ. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι απαιτούμενοι εργαζόμενοι ανά μονάδα με βάση τον εξοπλισμό της. Επίσης, φαίνεται ο αριθμός των εργαζομένων βάσει της μεθόδου Ulrich καθώς και το κόστος άμεσης εργασίας, C_{OL}.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4: Απαιτούμενη άμεση εργασία ανά μονάδα εξοπλισμού για αντιπροσωπευτικά στοιχεία εξοπλισμού

Στοιχείο Εξοπλισμού	Εργαζόμενοι/Βάρδια
Αναμίκτες	0.3
Αντιδραστήρες ασυνεχείς	0.5
Δοχεία και Στήλες	0.2 – 0.5
Εναλλάκτες θερμότητας	0.05
Εξατμιστήρες	0.3
Ζυμωτήρες	0.2 – 0.3
Ξηραντήρες	0.5 – 1.0
Συμπιεστές	0.1 – 0.2
Φυγοκεντρικοί Διαχωριστές	0.25 – 0.50

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5: Συνολικό Κόστος Άμεσης Εργασίας

Εργοστασιακές Μονάδες	Εξαγωγή Αντιοξειδωτικών	Εξαγωγή Ελαίου	Παραγωγή Βιοντίζελ	Παραγωγή ΡΗΒ
Εργαζόμενοι/Βάρδια	2.90	2.65	4.30	8.90
Συντελεστής ¹	6.67	6.095	9.89	20.47
C _{OL} (M\$/y)	0.1401	0.1280	0.2077	0.4299
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΑΜΕΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ (M \$)				C_{OL} = 0.91

¹ Ο συντελεστής ισούται με (2d*24h/24work h + 0.3)

5.2.4 ΚΟΣΤΟΣ ΒΟΗΘΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΟΧΩΝ, C_{UT}

Το κόστος των βοηθητικών παροχών για τις διεργασίες έχουν υπολογιστεί στο Κεφάλαιο 5.2.2. Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται η κατανάλωση και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ψυκτικού υγρού, ατμού και νερού τροφοδοσίας, αλλά και το συνολικό κόστος των βοηθητικών παροχών.

5.2.5 ΑΜΕΣΗ ΚΟΣΤΗ, ΠΑΓΙΕΣ ΔΑΠΑΝΕΣ, ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ, TPC

Σε αυτό το σημείο είναι δυνατός ο υπολογισμός του συνολικού κόστους παραγωγής, TPC (total product cost). Το συνολικό κόστος παραγωγής μπορεί να αναλυθεί στις ακόλουθες κατηγορίες: άμεσα κόστη (direct cost ή DC), πάγιες δαπάνες (fixed charges ή FC) και γενικά έξοδα (general expenses ή GE). Τα παραπάνω υπολογίζονται από τις σχέσεις 5.3 – 5.5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.6: Σύνοψη κόστους βοηθητικών παροχών

Μονάδα	Ηλεκτρική Ενέργεια (MWh/y)*	Ψυκτικό Υγρό (t/y)		Νερό Τροφοδοσίας (t/y)	Ατμός (t/y)
		Προπάνιο	Ψυκτικό Νερό		
Παραγωγή Αντιοξειδωτικών	486.72	35,956.79	2,003.78	-	8,355.89
Εξαγωγή Ελαίου	880.75	-	2,112.43	-	5,004.83
Παραγωγή Βιοντίζελ	646.92	-	297.92	-	319.37
Παραγωγή PHBs	1,322.79	-	150.92	-	386.96
Σύνολο Κατανάλωσης	3,337.18	35,956.79	4,565.05	-	14,067.05
Παραγωγή Ατμού κ' Ηλ. Ενέργειας	915.42	-		832.2	2,496.60
Μοναδιαίο Κόστος	0.06 \$/kWh	25.81 \$/GJ	8.00 \$/GJ	0.067 \$/t	13.71\$/t
Κόστος Παροχών (M\$/y)	0.1453	0.3972	0.1357	0.0001	0.1586
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΒΟΗΘΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΟΧΩΝ (M \$)					C_{UT}= 1.17

$$DC = C_{RM} + C_{UT} + C_{WT} + 1.33 \cdot C_{OL} + 0.1 \cdot FCI \quad (5.3)$$

$$FC = 0.25 \cdot FCI \quad (5.4)$$

$$GE = 0.2 \cdot TPC \quad (5.5)$$

Η ανάλυση του συνολικού κόστους παραγωγής και η κατανομή των διάφορων εξόδων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.7.

Τελικά το συνολικό κόστος παραγωγής δίνεται από την σχέση 5.6

$$TPC = 1.22 \cdot (C_{RM} + C_{UT} + C_{WT}) + 2.66 \cdot C_{OL} + 0.195 \cdot FCI \quad (5.6)$$

Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως δεν υπάρχουν απόβλητα στις διεργασίες, οπότε δεν επιβαρύνει η επεξεργασία τους το συνολικό κόστος, άρα $C_{WT}=0$.

5.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΕΝΔΥΤΙΚΩΝ ΣΧΕΔΙΩΝ

5.3.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Η υλοποίηση της χρηματοοικονομικής ανάλυσης αναγνωρίζονται και ποσοτικοποιούνται τα οφέλη και τα κόστη ενός επενδυτικού σχεδίου. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τον υπολογισμό των καθαρών ταμειακών ροών που προκύπτουν από την ολοκλήρωση του σχεδίου. Έτσι εξετάζεται αν είναι επωφελής η υλοποίηση του συγκεκριμένου έργου. Ο υπολογισμός των ταμειακών ροών γίνεται με βάση τα απαιτούμενα κεφάλαια για επενδύσεις, τα έσοδα, τα έξοδα και τις αποσβέσεις. Η μεθοδολογία υπολογισμού της ετήσιας ταμειακής ροής αναλύεται παρακάτω σε οκτώ βήματα:

- Υπολογίζονται τα απαιτούμενα κεφάλαια τα οποία είναι το άθροισμα του παγίου κεφαλαίου, FCI, και του κεφαλαίου κίνησης, WC. Το κεφάλαιο κίνησης θεωρείται πως αντιστοιχεί στο 10% του παγίου κεφαλαίου.
- Τα ετήσια έσοδα, R, προέρχονται από το γινόμενο της συνολικής ποσότητας προϊόντων επί την μοναδιαία τιμή τους. Η μοναδιαία τιμή προϊόντος θεωρείται να αντιστοιχεί σε 6.5\$/kg PHB.
- Καθορίζονται τα έξοδα (COMwoD) όπου προέρχονται από ένα ευρύ φάσμα χρηματικών ροών οι οποίες είναι άμεσα συνδεδεμένες με το κόστος κατασκευής, την διαδικασία παραγωγής, με τα γενικά έξοδα διάθεσης και διοίκησης.
- Υπολογίζεται η απόσβεση (D) η οποία αποτελεί την μείωση της αξίας ενός καθορισμένου περιουσιακού στοιχείου το οποίο χρησιμοποιείται τουλάχιστον για ένα έτος, λόγω της χρονικής και λειτουργικής φθοράς ή της τεχνολογικής απαξίωσης.
- Τα ετήσια ακαθάριστα κέρδη (IT) προέρχονται από τη διάφορα εσόδων R και εξόδων, COMwoD.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.7: Ανάλυση συνολικού κόστους παραγωγής

Συνολικό Κόστος Παραγωγής (TPC)	Α) Άμεσα Κόστη (DC)			TPC ≈ 12.92 M\$
	A.1 Πρώτες ύλες	C _{RM}	≈ 7.59 M\$	
	A.2 Βοηθητικές Παροχές	C _{UT}		
	A.3. Άμεση εργασία	C _{OL}		
	A.4. Επεξεργασία αποβλήτων	C _{WT}		
	A.5. Επίβλεψη λειτουργίας	10-25% C _{OL}		
	A.6. Συντήρηση και επισκευές	2-10% FCI		
	A.7. Προμήθειες λειτουργίας	0.5-1% FCI		
	A.8. Κόστος εργαστηρίου	10-20% C _{OL}		
	A.9. Δικαιώματα ευρεσιτεχνίας	1-3% FCI		
	Β) Πάγια Κόστη (FC)			
	B.1. Αποσβέσεις	10% FCI	≈ 11.39 M\$	
	B.2. Φόροι και ασφάλιση	3-5 % FCI		
	B.3. Γενικές επιβαρύνσεις	5-15% FCI		
	Γ) Γενικά Έξοδα (GE)			
	Γ.1. Διοικητικά έξοδα	2-5% TPC	≈ 2.58 M\$	
	Γ.2. Πωλήσεις και διανομή	2-20% TPC		
	Γ.3. Έρευνα και ανάπτυξη	5% TPC		

- Το φορολογητέο εισόδημα, IT, υπολογίζεται σαν τη διάφορα των ακαθαρίστων κερδών, TI από την απόσβεση, D και πιθανών τόκων, I, που προέρχονται από δανεισμό.
 - Επιλέγονται οι φόροι που επιβαρύνουν το συνολικό κόστος και επιλέγεται ένα σταθερό ποσοστό επί της αξίας, 25% και για τα 20 χρόνια λειτουργίας.
 - Τέλος τα καθαρά κέρδη NI, υπολογίζονται από την διάφορα των ακαθαρίστων κερδών αφαιρώντας το, πολλαπλασιασμένο με το φόρο, φορολογητέο εισόδημα.
- Εν τέλει, η ταμειακή ροή για ένα έτος θα δίνεται από την Σχέση (5.7).

$$CF = [(R - COMwoD) - (D + 1)] \cdot (1 - \Phi) + D \pm \text{ροές κεφαλαίων} \quad (5.7)$$

Επιπρόσθετα, ως CCF ορίζεται το άθροισμα των χρηματικών ροών για μια χρονική περίοδο. Ο PVIF είναι ο συντελεστής παρούσας αξίας και ο υπολογισμός του γίνεται με τη χρήση της εξίσωσης 5.8.

$$PVIF = \frac{1}{(1 + 0.1)^n} \quad (5.8)$$

Το τελευταίο στάδιο αποτελεί ο υπολογισμός της καθαρής παρούσας αξίας NPV. Σε περίπτωση που έχει θετική τιμή καθιστά το σχέδιο κατάλληλο για χρηματοδότηση, διότι αναμένεται να επιφέρει μεγαλύτερα κέρδη από τα προσδοκώμενα στην εταιρία. Στην περίπτωση που NPV = 0 η επένδυση αποδίδει την ελάχιστη αποδεκτή απόδοση και τυγχάνει οριακής αποδοχής. Στην περίπτωση που NPV < 0 η επένδυση γίνεται ελάχιστη αποδεκτή χωρίς όμως αυτό να σημαίνει πως θα υπάρξει αυτόματη απώλεια χρημάτων αλλά η επένδυση μπορεί να αποδώσει λιγότερα κέρδη από τα αναμενόμενα. Τέλος ο υπολογισμός της καθαρής παρούσας αξίας υπολογίζεται με την χρήση της εξίσωσης 5.9.

$$NPV = \sum_{k=0}^N \frac{CF_k}{(1+i)^k} \quad (5.9)$$

5.3.1.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Η ολοκλήρωση της αξιολόγησης έγινε για 30 χρόνια λειτουργίας των μονάδων με δυναμικότητα, 15.30 t/y αντιοξειδωτικά, 157.80 t/y βιοντίζελ και 151.34 t/y PHB. Τα κέρδη προέρχονται από την πώληση των παραπάνω τριών προϊόντων. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως η επιχείρηση δεν θα επιφέρει έσοδα τα τρία πρώτα χρόνια, εφόσον θα βρίσκεται υπό κατασκευή. Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται τα ετήσια κέρδη με βάση το κάθε προϊόν. Οι υπολογισμοί έγιναν με τη χρήση του υπολογιστικού λογισμικού Excel. Οι πίνακες χρηματικών ροών παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Γ. Με βάση τη μοναδιαία τιμή των τριών προϊόντων που επιλέχθηκε μέσω βιβλιογραφίας, υπολογίστηκε η ελάχιστη τιμή πώλησης του κάθε προϊόντος έτσι ώστε να μηδενίζεται η καθαρή παρούσα αξία. Τα απαραίτητα στοιχεία για την ανάλυση των επενδυτικών σχεδίων είναι το Κόστος Πάγιο Κεφαλαίου (FCI), το Κεφάλαιο Κίνησης (WC) που αντιστοιχεί στο 5% του FCI, ο φόρος εισοδήματος που είναι 35% και το συνολικό κόστος παραγωγής (TPC). Τα παραπάνω στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.8: Ετήσια παραγωγή προϊόντων και κέρδη

Προϊόν	Ποσότητα (t/y)	Τιμή Πώλησης (\$/t)	Κέρδη (\$/y)
Αντιοξειδωτικά	15.29	40,000.00	611,520
Βιοντίζελ	156.80	937.00	146,924
PHB	151.34	6,500.00	983,715
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΕΡΔΟΣ (\$/y)			1,742,159

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.9: Στοιχεία για οικονομική ανάλυση

FCI (M\$)	Οικόπεδο (M\$)	WC (M\$)	C _{RM} (M\$)	C _{UT} (M\$)
45.56	2.00	2.27	0.65	1.17
Φόρος Εισοδήματος		Επιστροφή Φόρου	TPC (M\$)	C _{OL} (M\$)
35%		10%	12.92	0.91

Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία και τους υπολογισμούς στα φύλλα Excel, η τελική καθαρή παρούσα αξία είναι

$$NPV = -158.86 \text{ M\$} < 0$$

Άρα η επένδυση δεν είναι συμφέρουσα υπό αυτές τις συνθήκες.

5.3.2 ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ, MSP

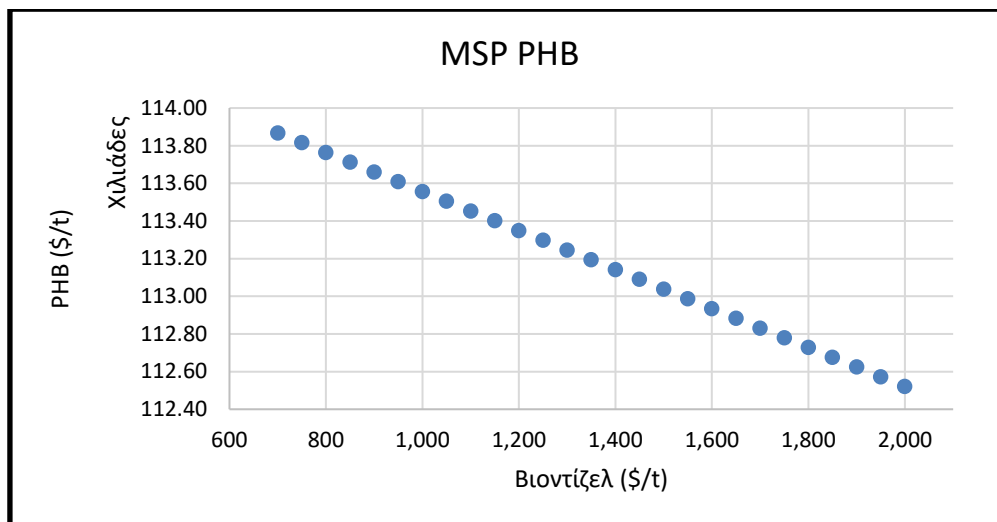
Ένας παράγοντας που εξετάζεται για την βελτίωση του επενδυτικού πλάνου είναι η ελάχιστη τιμή πώλησης (Minimum Selling Price) των προϊόντων. Ειδικότερα, αναζητείται η ελάχιστη τιμή για την οποία μηδενίζεται η τελική καθαρή παρούσα αξία ($NPV=0$).

Με τη βοήθεια του υπολογιστικού φύλλου Excel διατηρούμε σταθερή την τιμή πώλησης δύο προϊόντων και με τη βοήθεια του εργαλείου goal seek υπολογίζεται η ελάχιστη τιμή πώλησης του τρίτου προϊόντος έτσι ώστε $NPV=0$. Οι σταθερές τιμές των προϊόντων ορίζονται από την βιβλιογραφία και οι υπολογιζόμενες ελάχιστες τιμές πώλησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10.

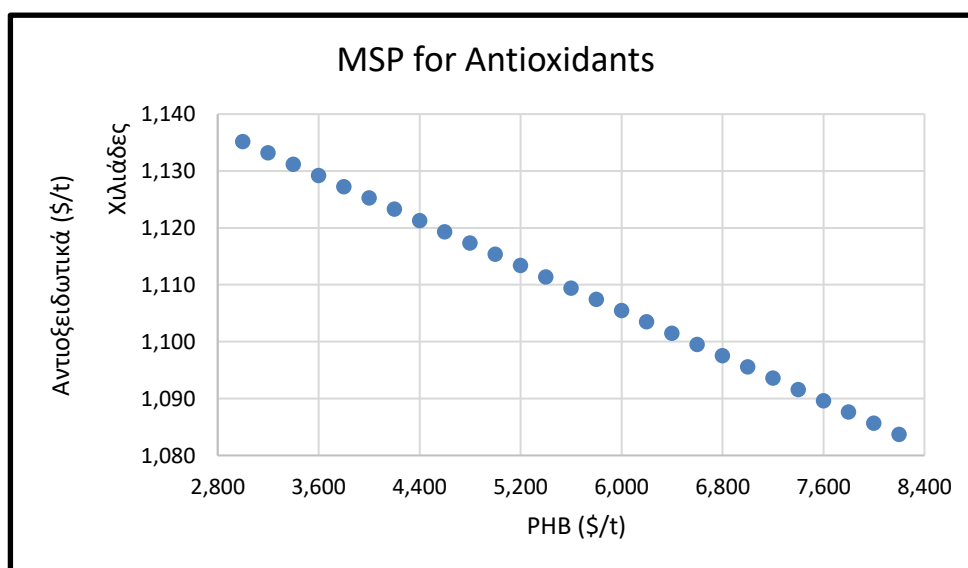
Στα Διαγράμματα 5.1-5.3 παρουσιάζονται οι μεταβολές της τιμής των προϊόντων PHB, βιοντίζελ και αντιοξειδωτικών αντίστοιχα, συναρτήσει της τιμής του δεύτερου προϊόντος που μεταβάλλεται η τιμή του μέσα σε ένα διάστημα το οποίο είναι κοντά στην τιμή αγοράς του. Έτσι, στο Διάγραμμα 5.1 διατηρείται σταθερή η παρούσα τιμή αγοράς των αντιοξειδωτικών (40,000\$/t), και με την αύξηση της τιμής του βιοντίζελ στο εύρος τιμών 700-2,000\$, βρίσκουμε την τιμή των PHB για να μηδενίζεται το NPV. Με την ίδια μέθοδο, διατηρώντας σταθερή την τιμή του βιοντίζελ στα 930\$/t, και μεταβάλλοντας την τιμή των PHB στο εύρος 6,500-8,200\$/t σχεδιάζεται το Διάγραμμα 5.2. Τέλος, για το Διάγραμμα 5.3 διατηρείται σταθερή η τιμή των PHB στα 6,500\$/t και μεταβάλλεται η τιμή των αντιοξειδωτικών στο εύρος 40,000-66,000\$/t, ώστε να βρεθεί η τιμή του βιοντίζελ. Τα αποτελέσματα για την ελάχιστη τιμή πώλησης του κάθε προϊόντος παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10. Η ελάχιστη τιμή πώλησης των προϊόντων είναι αρκετά υψηλότερη από την παρούσα αξία των προϊόντων στην αγορά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.10: Ελάχιστη τιμή πώλησης προϊόντων

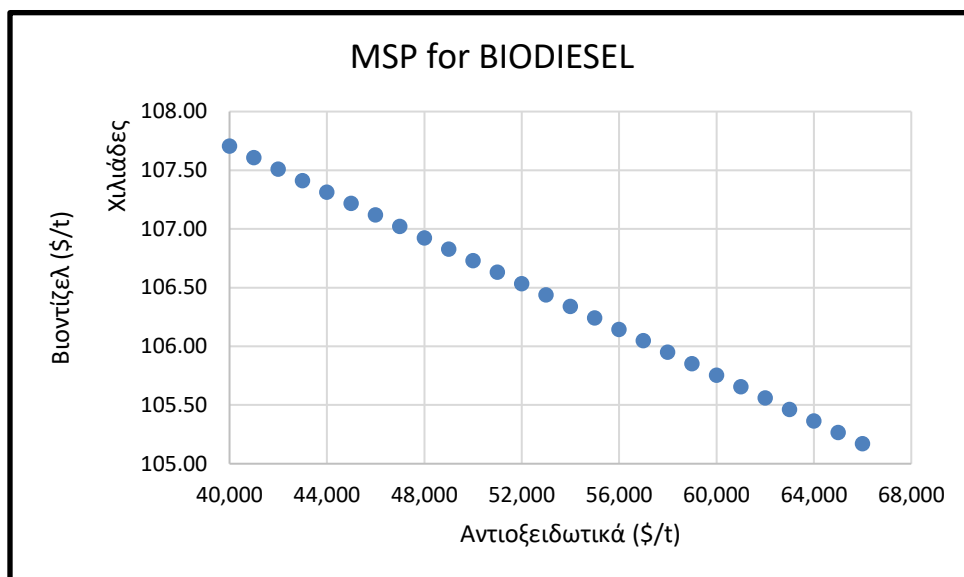
Προϊόν	Αντιοξειδωτικά	Βιοντίζελ	PHB
Τιμή Βιβλιογραφίας (\$/t)	40,000.00	937.00	6,500.00
MSP (\$/t)	1,134,996.73	107,696.80	113,613.33



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.1: Μεταβολή της ελάχιστης τιμής πώλησης του PHB συναρτήσει της τιμής πώλησης του βιοντίτζελ, διατηρώντας σταθερή την τιμή των αντιοξειδωτικών.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.2: Μεταβολή της ελάχιστης τιμής πώλησης του βιοντίτζελ συναρτήσει της τιμής πώλησης των αντιοξειδωτικών, διατηρώντας σταθερή την τιμή των PHB.



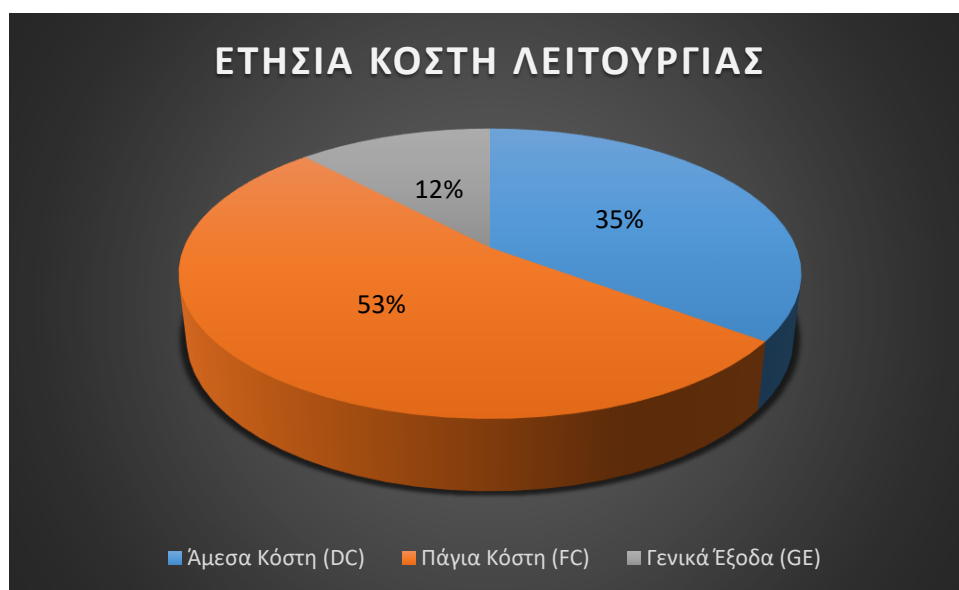
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.3: Μεταβολή της ελάχιστης τιμής πώλησης των αντιοξειδωτικών συναρτήσει της τιμής πώλησης του PHB, διατηρώντας σταθερή την τιμή του βιοντίζελ.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

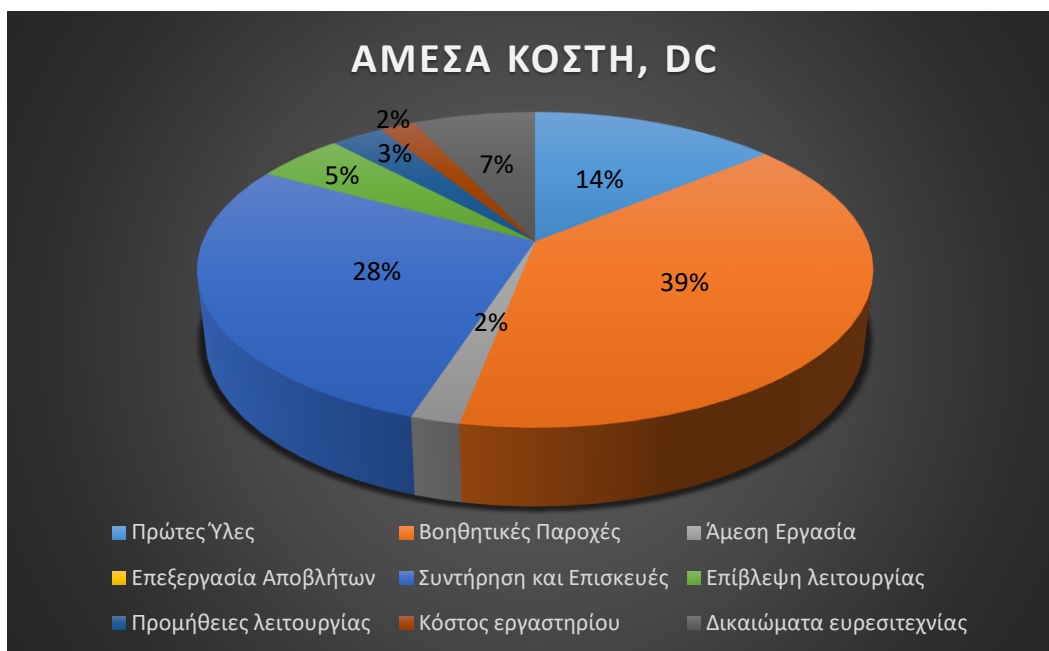
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα, τα οποία προκύπτουν από την ανάλυση που διενεργήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, και οι προτάσεις για μελλοντική μελέτη.

Το κύριο συμπέρασμα της παρούσας τεχνοοικονομικής ανάλυσης είναι ότι η επένδυση για το εξεταζόμενο εγχείρημα δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα. Σημαντικό ρόλο για το τελικό αποτέλεσμα παίζουν η μικρή παραγωγικότητα, οι ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας και ο μεγάλος όγκος εναπομένουσας βιομάζας που χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας. Ειδικότερα, το 70% του αρχικού κατακαθιού απομένει ως στερεό υπόλειμμα κατά την ανάκτηση των PHBs. Συνεπώς, παρόλο που επιλέχθηκαν μέθοδοι εξαγωγής με μεγάλη απόδοση για κάθε συστατικό, μόνο το 30% καταλήγει ως προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Η ιδέα για αξιοποίηση της εναπομείνουσας βιομάζας ως καύσιμο για τη τροφοδότηση της κύριας μονάδας, δεν επιβαρύνει οικονομικά το εγχείρημα όσο τα άλλα τμήματα της μονάδας. Επίσης, δεν υπάρχουν στερεά και υγρά απόβλητα από την μονάδα, εφόσον το μόνο απόβλητο που υπάρχει μετά την ανάκτηση των PHB χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού. Ωστόσο, προτείνεται η μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του τμήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, έτσι ώστε να διερευνηθεί και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της μονάδας.

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται ο επιμερισμός των ετήσιων κοστών λειτουργίας της μονάδας. Το 53% αποτελείται από τις πάγιες δαπάνες και περιλαμβάνει τις αποσβέσεις, τους φόρους, τις ασφαλίσσεις και τις γενικές επιβαρύνσεις. Το 35% του συνολικού κόστους παραγωγής (TPC) καταλαμβάνουν τα άμεσα κόστη. Το υπόλοιπο 12% του ετήσιου κόστους λειτουργίας αντιστοιχεί στα γενικά έξοδα, που απαρτίζεται από τα διοικητικά έξοδα, τα έξοδα πωλήσεων, διανομών και τα απαιτούμενα έξοδα για έρευνα και ανάπτυξη.



ΣΧΗΜΑ 6.1: Κατανομή ετήσιων κοστών λειτουργίας μονάδας



ΣΧΗΜΑ 6.2: Κατανομή άμεσων κοστών λειτουργίας μονάδας

Το κόστος πάγιου κεφαλαίου, FCI, έχει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της κερδοφορίας της επένδυσης. Το τμήμα της μονάδας που συμβάλλει σε μεγαλύτερο βαθμό στο FCI είναι η μονάδα παραγωγής εξαγωγής ελαίου με ποσοστό 34%. Ακολουθούν οι μονάδες παραγωγής PHB και το τμήμα εξαγωγής αντιοξειδωτικών με ποσοστό 24% και τα δύο. Το τμήμα παραγωγής ενέργειας και ατμού αποτελεί το 13% και τελευταία έρχεται η μονάδα παραγωγής βιοντίζελ. Να σημειωθεί πως το FCI είναι αρκετά υψηλό, 45.56 M\$, και σε συνδυασμό με την χαμηλή παραγωγικότητα κρίνουν την επένδυση ασύμφορη. Βεβαίως, χωρίς παραμετρική ανάλυση, δεν είναι σίγουρο πως η μεγαλύτερη παραγωγικότητα θα επιφέρει και υψηλότερα κέρδη. Για αυτό, λοιπόν, προτείνεται η παραμετρική ανάλυση για τις παρούσες διεργασίες.

Η ελάχιστη τιμή πώλησης των παραγόμενων προϊόντων είναι μη ανταγωνιστική σε σχέση με τα συμβατικά προϊόντα με παρόμοιες ιδιότητες, όπως είναι το πολυαιθυλένιο (PE) ή το ντίζελ σε σχέση με τα PHBs και το βιοντίζελ, αντίστοιχα, της εξεταζόμενης μονάδας. Αυτό συμβαίνει διότι το κόστος πάγιου κεφαλαίου είναι αρκετά μεγάλο για την παραγωγικότητα της μονάδας. Είναι δυνατή η μείωση του συνολικού κόστους των διεργασιών ανάκτησης αντιοξειδωτικών, εξαγωγής ελαίου, παραγωγής βιοντίζελ και PHBs και η μείωση ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται στα προαναφερθέντα τμήματα. Για το τμήμα ανάκτησης των αντιοξειδωτικών, απαιτείται βελτιστοποίηση σε δύο στοιχεία του εξοπλισμού, ώστε να μειωθεί το κόστος του εξοπλισμού αλλά και η καταναλισκόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Αυτά είναι ο εξατμιστήρας με μηχανική ανασυμπίεση MVR-101 και ο συμπιεστής C-101. Αυτά τα δύο έχουν τιμή αγοράς 0.34M\$ και 0.45M\$ αντίστοιχα, ενώ το συνολικό κόστος αγοράς του εξοπλισμού για το τμήμα ανάκτησης των αντιοξειδωτικών ανέρχεται στην τιμή 2.14M\$. Το κόστος εξοπλισμού ανάκτησης του ελαίου είναι το υψηλότερο, με τιμή 3.1M\$, παρόλο που το έλαιο δεν αποτελεί άμεσο προϊόν πώλησης. Ο λόγος είναι ότι ο εξατμιστήρας D-101, στο τμήμα ανάκτησης του ελαίου, έχει μεγάλη χωρητικότητα. Οπότε το κόστος αγοράς του ανέρχεται στην τιμή 2.23 M\$, με το συνολικό κόστος εξοπλισμού του τμήματος ανάκτησης ελαίου να είναι 3.09 M\$. Το κόστος εξοπλισμού της μονάδας παραγωγής βιοντίζελ είναι το χαμηλότερο, παρόλο που είναι αρκετά περίπλοκη διεργασία. Ωστόσο, είναι δυνατή η ανακυκλοφορία της γλυκερίνης, αλλά πρέπει να γίνει εκτενής μελέτη για τον σχεδιασμό μονάδας που λειτουργεί με συνεχή τρόπο.



ΣΧΗΜΑ 6.3: Ποσοστιαία κατανομή του κόστους πάγιου κεφαλαίου, FCI

Στο τμήμα παραγωγής των PHB, μπορεί να γίνει βελτιστοποίηση στον βιοαντιδραστήρα R-101 έτσι ώστε να υπάρχει μέγιστη παραγωγικότητα με την μικρότερη δυνατή παροχή πρώτων υλών. Στο τμήμα ανάκτησης των PHB, οι εξατμιστήρες EV-201 και EV-202 έχουν το υψηλότερο κόστος με τιμή 0.46Μ\$ και 0.41Μ\$ αντίστοιχα, με το συνολικό κόστος του τμήματος να ανέρχεται στα 1.79Μ\$. Συνεπώς, απαιτείται βελτιστοποίηση στους δύο αυτούς εξατμιστήρες. Τέλος, το τμήμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχει χαμηλό κόστος εξοπλισμού σε σχέση με τα άλλα τμήματα και για αυτό δεν παρουσιάζεται άμεσο πρόβλημα για βελτιστοποίηση της διεργασίας ή του εξοπλισμού.

Το συγκεκριμένο εγχείρημα για την παραγόμενη ποσότητα SCGs στον Δήμο Πατρέων και την τιμή πώλησης των προϊόντων κρίνεται πως δεν είναι οικονομικά συμφέρον. Η μονάδα θα επιφέρει κέρδος, πιθανώς, για μεγαλύτερες δυναμικότητες. Για μία Περιφέρεια της Ελλάδος όπως είναι η Αττική, η κατανάλωση καφέ και η επεξεργασία της παραγόμενης ποσότητας κατακαθιού αποφέρει μεγάλο κέρδος με την πώληση των προϊόντων.

Παρατηρείται πως οι υψηλές απαιτήσεις για ατμό και ψυκτικό υγρό, εκτοξεύουν την τιμή των βοηθητικών παροχών. Ο παρεχόμενος ατμός αποτελεί το 42% του συνολικού κόστους, με το προπάνιο που χρησιμοποιείται ως ψυκτικό υγρό να αποτελεί το 34% του κόστους βοηθητικών παροχών. Για μείωση του κόστους βοηθητικών παροχών προτείνεται βελτιστοποίηση στους εναλλάκτες θερμότητας που γίνεται η χρήση του προπάνιου και του ατμού.

Το εξάνιο είναι η πρώτη ύλη με το υψηλότερο κόστος και είναι απαραίτητο μόνο στην εξαγωγή του ελαίου. Αποτελεί το 71% του κόστους πρώτων υλών και είναι δυνατή η ανακύκλωσή του στην διεργασία εξαγωγής του ελαίου. Συνεπώς, προτείνεται η αποθήκευση του σε δοχεία και η ανακύκλωση σε κάθε Batch.

Ένα σημαντικό συμπέρασμα που βγαίνει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι ότι για να γίνει ανταγωνιστική η τιμή των παραγόμενων αντιοξειδωτικών, βιοντίτζελ και PHBs σε σχέση με τα αντιοξειδωτικά που παράγονται από άλλες πηγές, με το ντίτζελ από ορυκτά καύσιμα και τα συμβατικά πλαστικά αντίστοιχα, πρέπει να αναπτυχθεί μονάδα πολλαπλάσιας δυναμικότητας. Το συγκεκριμένο εγχείρημα απαιτεί την ανάλογη απορρόφηση του κάθε προϊόντος από την αγορά. Η αγορά των αντιοξειδωτικών έφτασε τα 2,923Μ\$ το 2015 και εκτιμάται ότι θα φτάσει τα 4,531Μ\$ μέχρι το 2022 [82]. Η

παγκόσμια αγορά βιοντίζελ ανήλθε στα 36.42B\$ το 2019 και προβλέπεται να αυξηθεί 4.7% με ένα υγιή σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης, ή αλλιώς CAGR, κατά την περίοδο 2020-2026 [83]. Τέλος, η παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών PHBs προβλέπεται να αυξηθεί κατά 18.69% κατά την περίοδο 2021-2025 [84]. Η αύξηση της ζήτησης θα έλθει εφόσον τα προϊόντα από φυτική βιομάζα έχουν ανταγωνιστική τιμή σε σχέση με τα διαδεδομένα προϊόντα. Συνεπώς, είναι καίριο το ζήτημα εύρεσης μεθόδων που έχουν χαμηλό κόστος και υψηλή απόδοση. Επίσης, με την διεύρυνση των τομέων ε-φαρμογής των αντιστοιχιστικών και των PHB, θα αυξηθεί και η παγκόσμια ζήτηση αυτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. www.ico.org (International Coffee Organization website)
2. European Standard Contract for Coffee (ESCC) 2021 Edition (as amended)
3. Galanakis, C. M. (Ed.). (2017). Handbook of coffee processing by-products: sustainable applications. Academic Press.
4. Atabani, A. E., Ala'a, H., Kumar, G., Saratale, G. D., Aslam, M., Khan, H. A., ... & Mahmoud, E. (2019). Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. *Fuel*, 254, 115640.
5. Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry*.
6. de Alves, M. C., Da Silva, F. M., Moraes, J. C., Pozza, E. A., de Oliveira, M. S., Souza, J. C., & Alves, L. S. (2011). Geostatistical analysis of the spatial variation of the berry borer and leaf miner in a coffee agroecosystem. *Precision Agriculture*, 12(1), 18-31.
7. Marraccini, P., Ramos, H. J., Vieira, L. G. E., Ferrão, M. A. G., Da Silva, F. R., Taquita, J. A., ... & Andrade, A. C. (2009). Study of drought-tolerance mechanisms in coffee plants by an integrated analysis. In 22nd International Conference on Coffee Science, ASIC 2008, Campinas, SP, Brazil, 14-19 September, 2008 (pp. 874-881). Association Scientifique Internationale du Café (ASIC).
8. Farah, A., & de Paula Lima, J. (2019). Consumption of chlorogenic acids through coffee and health implications. *Beverages*, 5(1), 11.
9. Illy, A., & Viani, R. (Eds.). (2005). *Espresso coffee: the science of quality*. Academic Press.
10. Costa, A. S., Alves, R. C., Vinha, A. F., Barreira, S. V., Nunes, M. A., Cunha, L. M., & Oliveira, M. B. P. (2014). Optimization of antioxidants extraction from coffee silverskin, a roasting by-product, having in view a sustainable process. *Industrial Crops and Products*, 53, 350-357.
11. Mussatto, S. I., Machado, E. M., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, 4(5), 661-672.
12. Murthy, P. S., & Naidu, M. M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and recycling*, 66, 45-58.
13. Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and bioprocess technology*, 7(12), 3493-3503.
14. Caetano, N. S., Silva, V. F., Melo, A. C., Martins, A. A., & Mata, T. M. (2014). Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(7), 1423-1430.
15. Cruz, R., Cardoso, M. M., Fernandes, L., Oliveira, M., Mendes, E., Baptista, P., ... & Casal, S. (2012). Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(32), 7777-7784.
16. Vardon, D. R., Moser, B. R., Zheng, W., Witkin, K., Evangelista, R. L., Strathmann, T. J., ... & Sharma, B. K. (2013). Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(10), 1286-1294.
17. Ali, H. S., Mansour, A. F., Kamil, M. M., & Hussein, A. M. S. (2018). Formulation of nutraceutical biscuits based on dried spent coffee grounds. *International Journal of Pharmacology*, 14(4), 584-594.
18. Go, A. W., Conag, A. T., & Cuizon, D. E. S. (2016). Recovery of sugars and lipids from spent coffee grounds: a new approach. *Waste and biomass valorization*, 7(5), 1047-1053.

19. Wang, H. M. D., Cheng, Y. S., Huang, C. H., & Huang, C. W. (2016). Optimization of high solids dilute acid hydrolysis of spent coffee ground at mild temperature for enzymatic saccharification and microbial oil fermentation. *Applied biochemistry and biotechnology*, 180(4), 753-765.
20. Bravo, J., Juaniz, I., Monente, C., Caemmerer, B., Kroh, L. W., De Peña, M. P., & Cid, C. (2012). Evaluation of spent coffee obtained from the most common coffeemakers as a source of hydrophilic bioactive compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(51), 12565-12573.
21. Panusa, A., Zuorro, A., Lavecchia, R., Marrosu, G., & Petrucci, R. (2013). Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(17), 4162-4168.
22. Bravo, J., Monente, C., Juárez, I., De Peña, M. P., & Cid, C. (2013). Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee. *Food Research International*, 50(2), 610-616.
23. Jang, H., Ocon, J. D., Lee, S., Lee, J. K., & Lee, J. (2015). Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell. *Journal of Power sources*, 296, 433-439.
24. Kwon, E. E., Yi, H., & Jeon, Y. J. (2013). Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresource technology*, 136, 475-480.
25. Ballesteros, L. F., Ramirez, M. J., Orrego, C. E., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2017). Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *Journal of Food Engineering*, 199, 1-8.
26. Hardgrove, S. J., & Livesley, S. J. (2016). Applying spent coffee grounds directly to urban agriculture soils greatly reduces plant growth. *Urban forestry & urban greening*, 18, 1-8.
27. Cruz, R., Mendes, E., Torrinha, Á., Morais, S., Pereira, J. A., Baptista, P., & Casal, S. (2015). Revalorization of spent coffee residues by a direct agronomic approach. *Food Research International*, 73, 190-196.
28. Arulrajah, A., Kua, T. A., Horpibulsuk, S., Mirzababaei, M., & Chinkulkijniwat, A. (2017). Recycled glass as a supplementary filler material in spent coffee grounds geopolymers. *Construction and Building Materials*, 151, 18-27.
29. Arulrajah, A., Kua, T. A., Suksiripattanapong, C., Horpibulsuk, S., & Shen, J. S. (2017). Compressive strength and microstructural properties of spent coffee grounds-bagasse ash based geopolymers with slag supplements. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1491-1501.
30. Arulrajah, A., Kua, T. A., Phetchuay, C., Horpibulsuk, S., Mahghoolpilehrood, F., & Disfani, M. M. (2016). Spent coffee grounds–fly ash geopolymer used as an embankment structural fill material. *Journal of materials in civil engineering*, 28(5), 04015197.
31. Wu, C. S. (2015). Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, 121, 51-59.
32. Obruca, S., Benesova, P., Kucera, D., Petrik, S., & Marova, I. (2015). Biotechnological conversion of spent coffee grounds into polyhydroxyalkanoates and carotenoids. *New biotechnology*, 32(6), 569-574.
33. Obruca, S., Petrik, S., Benesova, P., Svoboda, Z., Eremka, L., & Marova, I. (2014). Utilization of oil extracted from spent coffee grounds for sustainable production of polyhydroxyalkanoates. *Applied microbiology and biotechnology*, 98(13), 5883-5890.
34. Moreno, A. D., Susmozas, A., Oliva, J. M., & Negro, M. J. (2020). Overview of bio-based industries. In *Biobased Products and Industries* (pp. 1-40). Elsevier.
35. Mengal, P., Wubbolts, M., Zika, E., Ruiz, A., Brigitta, D., Pieniadz, A., & Black, S. (2018). Bio-based Industries Joint Undertaking: The catalyst for sustainable bio-based economic growth in Europe. *New biotechnology*, 40, 31-39.

36. Fiorentino, G., Zucaro, A., & Ulgiati, S. (2019). Towards an energy efficient chemistry. Switching from fossil to bio-based products in a life cycle perspective. *Energy*, 170, 720-729.
37. Chinthapalli, R., Skoczinski, P., Carus, M., Baltus, W., de Guzman, D., Käß, H., ... & Ravenstijn, J. (2019). Biobased building blocks and polymers—global capacities, production and trends, 2018–2023. *Industrial Biotechnology*, 15(4), 237-241.
38. Spekrijse, J., Lammens, T., Parisi, C., Ronzon, T., & Vis, M. (2019). Insights into the European market of bio-based chemicals. Publications Office of the European Union, Luxembourg.
39. Puri, B., & Hall, A. (1998). *Phytochemical dictionary: a handbook of bioactive compounds from plants*. CRC press.
40. Afanas' ev, I. B., Dcrozko, A. I., Brodskii, A. V., Kostyuk, V. A., & Potapovitch, A. I. (1989). Chelating and free radical scavenging mechanisms of inhibitory action of rutin and quercetin in lipid peroxidation. *Biochemical pharmacology*, 38(11), 1763-1769.
41. Khoddami, A., Wilkes, M. A., & Roberts, T. H. (2013). Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18(2), 2328-2375.
42. Mussatto, S. I. (2015). Generating biomedical polyphenolic compounds from spent coffee or silverskin. In *Coffee in health and disease prevention* (pp. 93-106). Academic Press.
43. Liang, N., & Kitts, D. D. (2014). Antioxidant property of coffee components: assessment of methods that define mechanisms of action. *Molecules*, 19(11), 19180-19208.
44. Kedare, S. B., & Singh, R. P. (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal of food science and technology*, 48(4), 412-422.
45. Tuntiwiwattanapun, N., Monono, E., Wiesenborn, D., & Tongcumpou, C. (2017). In-situ transesterification process for biodiesel production using spent coffee grounds from the instant coffee industry. *Industrial Crops and Products*, 102, 23-31.
46. Cowie, J. M. G., & Arrighi, V. (2007). *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. CRC press.
47. Münzel, T., Afanas' ev, I. B., Kleschyov, A. L., & Harrison, D. G. (2002). Detection of superoxide in vascular tissue. *Arteriosclerosis, thrombosis, and vascular biology*, 22(11), 1761-1768.
48. Fox, G. P., Wu, A., Yiran, L., & Force, L. (2013). Variation in caffeine concentration in single coffee beans. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(45), 10772-10778.
49. Dai, J., & Mumper, R. J. (2010). Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313-7352.
50. Upadhyay, R., Ramalakshmi, K., & Rao, L. J. M. (2012). Microwave-assisted extraction of chlorogenic acids from green coffee beans. *Food Chemistry*, 130(1), 184-188.
51. Jenkins, R. W., Stageman, N. E., Fortune, C. M., & Chuck, C. J. (2014). Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. *Energy & Fuels*, 28(2), 1166-1174.
52. Campos-Vega, R., Loarca-Pina, G., Vergara-Castaneda, H. A., & Oomah, B. D. (2015). Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, 45(1), 24-36.
53. Banerjee, A., Singh, V., Solanki, K., Mukherjee, J., & Gupta, M. N. (2013). Combi-protein coated microcrystals of lipases for production of biodiesel from oil from spent coffee grounds. *Sustainable Chemical Processes*, 1(1), 1-9.
54. Karmee, S. K. (2018). A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste Management*, 72, 240-254.
55. Pavlović, M. D., Buntić, A. V., Šiler-Marinković, S. S., & Dimitrijević-Branković, S. I. (2013). Ethanol influenced fast microwave-assisted extraction for natural antioxidants obtaining from spent filter coffee. *Separation and Purification Technology*, 118, 503-510.

56. Acevedo, F., Rubilar, M., Scheuermann, E., Cancino, B., Uquiche, E., Garcés, M., ... & Shene, C. (2013). Spent coffee grounds as a renewable source of bioactive compounds. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 7(3), 420-428.
57. Xu, H., Wang, W., Liu, X., Yuan, F., & Gao, Y. (2015). Antioxidative phenolics obtained from spent coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by subcritical water extraction. *Industrial Crops and Products*, 76, 946-954.
58. Burniol-Figols, A., Cenian, K., Skiadas, I. V., & Gavala, H. N. (2016). Integration of chlorogenic acid recovery and bioethanol production from spent coffee grounds. *Biochemical Engineering Journal*, 116, 54-64.
59. Reverchon, E., & De Marco, I. (2006). Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *The Journal of Supercritical Fluids*, 38(2), 146-166.
60. Couto, R. M., Fernandes, J., Da Silva, M. G., & Simoes, P. C. (2009). Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. *The journal of Supercritical fluids*, 51(2), 159-166.
61. Caetano, N. S., Silva, V. F., & Mata, T. M. (2012). Valorization of coffee grounds for biodiesel production. *Chemical Engineering Transactions*, 26.
62. Haile, M. (2014). Integrated valorization of spent coffee grounds to biofuels. *Biofuel Research Journal*, 1(2), 65.
63. de Melo, M. M., Barbosa, H. M., Passos, C. P., & Silva, C. M. (2014). Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: measurement of extraction curves, oil characterization and economic analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*, 86, 150-159.
64. Somnuk, K., Eawlex, P., & Prateepchaikul, G. (2017). Optimization of coffee oil extraction from spent coffee grounds using four solvents and prototype-scale extraction using circulation process. *Agriculture and Natural Resources*, 51(3), 181-189.
65. Dominković, D. F., Bačeković, I., Pedersen, A. S., & Krajačić, G. (2018). The future of transportation in sustainable energy systems: Opportunities and barriers in a clean energy transition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1823-1838.
66. Luque, R., & Melero, J. A. (Eds.). (2012). *Advances in biodiesel production: Processes and technologies*. Elsevier.
67. Pruszko, R. (2015, January). Biodiesel production. In *Bioenergy* (pp. 339-359). Academic Press.
68. Caetano, N. S., Caldeira, D., Martins, A. A., & Mata, T. M. (2017). Valorisation of spent coffee grounds: production of biodiesel via enzymatic catalysis with ethanol and a co-solvent. *Waste and Biomass Valorization*, 8(6), 1981-1994.
69. Caetano, N. S., Mata, T. M., Martins, A. A., & Felgueiras, M. C. (2017). New trends in energy production and utilization. *Energy Procedia*, 107, 7-14.
70. Roy, I., Philip, S. E., Rai, R., & Valappil, S. P. (2007). PHA Biosynthesis in *Bacillus cereus* SPV. In *International Conference on Biodegradable Polymers: their production, characterisation and application*.
71. Tsang, Y. F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y. S., ... & Jeon, Y. J. (2019). Production of bioplastic through food waste valorization. *Environment international*, 127, 625-644.
72. Kovalcik, A., Obruca, S., Fritz, I., & Marova, I. (2019). Polyhydroxyalkanoates: their importance and future. *BioResources*, 14(2), 2468-2471.
73. Koutinas, A. A., Vlysidis, A., Pleissner, D., Kopsahelis, N., Garcia, I. L., Kookos, I. K., ... & Lin, C. S. K. (2014). Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. *Chemical Society Reviews*, 43(8), 2587-2627.
74. Philip, S., Keshavarz, T., & Roy, I. (2007). Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications. *Journal of chemical technology & biotechnology: International research in process, Environmental & clean technology*, 82(3), 233-247.

75. Rehm, B. H. (2007). Biogenesis of microbial polyhydroxyalkanoate granules: a platform technology for the production of tailor-made bioparticles. *Current issues in molecular biology*, 9(1), 41.
76. Silva, L. F., Taciro, M. K., Michelin Ramos, M. E., Carter, J. M., Pradella, J. G. C., & Gomez, J. G. C. (2004). Poly-3-hydroxybutyrate (P3HB) production by bacteria from xylose, glucose and sugarcane bagasse hydrolysate. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 31(6), 245-254.
77. Shrivastav, A., Kim, H. Y., & Kim, Y. R. (2013). Advances in the applications of polyhydroxyalkanoate nanoparticles for novel drug delivery system. *BioMed research international*, 2013.
78. Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee, W. C., & Foglia, T. A. (2006). A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource technology*, 97(4), 671-678.
79. Posada, J. A., Rincón, L. E., & Cardona, C. A. (2012). Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: addressing the glycerol problem. *Bioresource Technology*, 111, 282-293.
80. Cavaleiro, J. M., de Almeida, M. C. M., Grandfils, C., & Da Fonseca, M. M. R. (2009). Poly (3-hydroxybutyrate) production by *Cupriavidus necator* using waste glycerol. *Process biochemistry*, 44(5), 509-515.
81. Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., & West, R. E. (2003). *Plant design and economics for chemical engineers* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.
82. Κούκος Κ. Ιωάννης (2019). Εισαγωγή στον Σχεδιασμό Χημικών Εργοστασίων
83. Ioannis K. Kookos (2018). Preliminary Design for the Boiler/Turbogenerator System
84. <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/natural-antioxidants-market>
85. <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/biodiesel-market>
86. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/polyhydroxybutyrate-market-4017>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

A.1 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

A.1.1 Αντιδραστήρας R-101

Η ογκομετρική παροχή που δίνεται από το Unisim είναι η $Q_B=19.56 \text{ m}^3/\text{h}$. Παρακάτω υπολογίζεται ο όγκος του αντιδραστήρα R-101

$$V_T = \frac{Q_B \cdot t}{0.8}, \text{ όπου } Q_B = 19.56 \text{ m}^3/\text{h}$$
$$\Rightarrow V_T = \frac{19.56 \text{ m}^3 / \text{h} \cdot 1 \text{ h}}{0.8} \Rightarrow V_T = 24.50 \text{ m}^3$$

Το δοχείο διαστασιολογείται με βάση τον κανονισμό ASME F&D για τα κατακόρυφα δοχεία. Η διάμετρος του δοχείου θα είναι ίση με το 90% του ύψους του. Οι παράμετροι για τον υπολογισμό σπειροσφαιρικής κεφαλής στο δοχείο λαμβάνουν τις εξής τιμές σύμφωνα με το υπολογιστικό πρόγραμμα στον εξής ιστότοπο <https://checalc.com/calc/vessel.html>.

$k = 0.50 \text{ m}$, παράμετρος ακτίνας αρθρώσεων

$D = 2.76 \text{ m}$, διάμετρος δοχείου

$H = 3.15 \text{ m}$, ύψος δοχείου

$f = 2.76 \text{ m}$, παράμετρος ακτίνας πιάτων

$a = 0.68 \text{ m}$, ακτίνα αρθρώσεων

Από την διάμετρο του αντιδραστήρα υπολογίζονται και οι διαστάσεις για τον αναδευτήρα. Οι διαστάσεις του αναδευτήρα υπολογίζονται ως εξής

$$\frac{D_p}{D} = \frac{1}{3} \Rightarrow D_p = 0.92 \text{ m}, D_p \text{ η διάμετρος της προπέλας}$$

$$L_p = \frac{D}{4} = 0.69 \text{ m}, \text{ όπου } L_p \text{ το μήκος της προπέλας}$$

$$W_p = \frac{D}{5} = 0.55 \text{ m}, \text{ όπου } W_p \text{ το πλάτος της προπέλας}$$

Το πλάτος των διαφραγμάτων (baffles) υπολογίζεται ως εξής

$$\frac{B}{D} = \frac{1}{12} \Rightarrow B=0.23\text{m}, \text{ όπου } B \text{ το πλάτος των baffles}$$

Η απόσταση της προπέλας από πυθμένα δοχείου ορίζεται ως το ύψος C και η αναλογία είναι

$$\frac{C}{D} = \frac{1}{3} \Rightarrow C = 1.0 \text{ m}$$

Το κόστος του αντιδραστήρα R-101 υπολογίζεται γνωρίζοντας τον όγκο του από την παρακάτω εξίσωση ως εξής

$$C_p^o (\$ @ 2007) = \exp [9.54 + 0.4 \cdot \ln(V)] = \exp [9.54 + 0.4 \cdot \ln(113.1)] = 92,163 \$$$

Για την αναγωγή του κόστους αγοράς στο έτος 2018, χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση

$$C_p^o(\$ @ 2018) = \frac{603.1}{528} \cdot C_p^o(\$ @ 2007) = \frac{603.1}{528} \cdot 92,163 = 105,271\$$$

A.1.2 Εξατμιστήρας MVR-101 και Συμπιεστής C-101

Για τον αναλυτικό υπολογισμό του εξατμιστήρα MVR-101 πραγματοποιείται μία σειρά υπολογισμών. Από το ολικό ισοζύγιο των στερεών έχουμε ότι

$$L_o w_o = L w \Rightarrow L = L_o \frac{w_o}{w} = 12,750.86 \cdot \frac{2.88 \times 10^{-3}}{0.40} = 91.93 \text{ kg/h}$$

Και από το ολικό ισοζύγιο μάζας έχουμε επίσης ότι

$$V = L_o - L = 12,750.86 - 91.93 = 12,658.93 \text{ kg/h} = 3.52 \text{ kg/s} = 0.1755 \text{ kmol/s}$$

Το ισεντροπικό έργο υπολογίζεται από την εξίσωση () όπου θα χρησιμοποιήσουμε $\alpha=0.24$ για τους ατμούς

$$w_{s,\Delta S=0} = \frac{R_g T}{a} \left[\left(\frac{P_d}{P_s} \right)^a - 1 \right] = \frac{8.314 \cdot 336.45}{0.24} \left[\left(\frac{100 \text{ kPa}}{25 \text{ kPa}} \right)^{0.24} - 1 \right] = 4,600.81 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι

$$W_c = \frac{w_{s,\Delta S=0}}{e_c} V = \frac{4,600.81 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}}{0.75} \cdot 0.1755 \frac{\text{kmol}}{\text{s}} = 1,076.59 \text{ kW}$$

Η θερμοκρασία των υδρατμών υπολογίζεται από τις εξισώσεις () και ()

$$T_d' = T \left(\frac{P_d}{P} \right)^a = 336.45 \left(\frac{1.6}{1} \right)^{0.24} = 376.63 \text{ K}$$

$$T_d = T + \frac{T_d' - T}{e_c} = 336.45 + \frac{376.63 - 336.45}{0.75} = 390.02 \text{ K}$$

Η θερμοκρασία κορεσμού των υδρατμών σε 0.25 bar υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$T_s = \frac{3798.3}{11.622 - \ln P_i} - 227.03 = 64.96^\circ \text{C} = 338.11 \text{ K}$$

Η θερμότητα εξάτμισης του ατμού στις συνθήκες του εξατμιστήρα (1bar, 100°C) είναι

$$\Delta H_{\text{vap},w}(100^\circ \text{C}) = 2492.9 - 2.0523T - 3.0752 \times 10^{-3} T^2 = 2,256.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T} = \frac{V \cdot \Delta H_{vap,w}(T)}{U \cdot \Delta T} = \frac{V \cdot \Delta H_{vap,w}(100^\circ C)}{[2 + 0.05(T_s - T)] \cdot \Delta T} = \frac{3.52 \frac{kg}{s} \cdot 2,256.9 \frac{kJ}{kg}}{2.083 \frac{kW}{m^2 K} \cdot 1.66 K} = 6.53 m^2$$

Το κόστος αγοράς του εξατμιστήρα MVR-101 υπολογίζεται ως εξής

$$\log_{10} C_p = 5.0238 + 0.3475 \cdot \log_{10} A + 0.0703 \cdot (\log_{10} A)^2$$

$$\Rightarrow C_p = 225,770.61 \$[@CEPCI = 400] = 225,771 \$(@ 2000)$$

Για την αναγωγή του κόστους αγοράς στο έτος 2018, χρησιμοποιείται η εξίσωση ()

$$C_p^o(\$ @ 2018) = \frac{603.1}{400} \cdot C_p^o(\$ @ 2000) = 340,405 \$$$

Το χαρακτηριστικό μέγεθος του συμπιεστή είναι το καταναλισκόμενο έργο, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι 1,076.59 kW. Οπότε το κόστος αγοράς του συμπιεστή C-101 υπολογίζεται ως εξής

$$\log_{10} C_p = 2.2897 + 1.3604 \cdot \log_{10} W_c - 0.1027 \cdot (\log_{10} W_c)^2$$

$$\Rightarrow C_p = 295,356 \$[@CEPCI = 400] = 295,356 \$(@ 2000)$$

Για την αναγωγή του κόστους αγοράς στο έτος 2018, χρησιμοποιείται η εξίσωση ()

$$C_p^o(\$ @ 2018) = \frac{603.1}{400} \cdot C_p^o(\$ @ 2000) = 445,323 \$$$

A.1.3 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-101

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του φυγοκεντρικού διαχωριστή είναι η ογκομετρική παροχή εισόδου σε αυτόν. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{CF-201} = 18.02 m^3 h^{-1}$. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην παρακάτω εξίσωση υπολογίζεται το κόστος για το 2007.

$$C_p^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V})\right) = 114,478.79 \$$$

Το κόστος για το 2018 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 114,478.79 = 130,762 \$$$

A.1.4 Εναλλάκτες θερμότητας HE-101 – HE-105

Για τον αναλυτικό υπολογισμό του κόστους αγοράς εναλλακτών θερμότητας, πρέπει πρώτα να υπολογιστούν κάποιες παράμετροι, όπως είναι η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας και η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας για τον κάθε εναλλάκτη. Αυτό γίνεται με τις δύο παρακάτω εξισώσεις

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{h,in} - T_{c,out}) - (T_{h,out} - T_{c,in})}{\ln \frac{(T_{h,in} - T_{c,out})}{(T_{h,out} - T_{c,in})}}$$

$$A_{HE} = \frac{Q_{HE}}{U \cdot \Delta T_{LM}}$$

Το κόστος των εναλλακτών για το έτος 1979 υπολογίζεται από την εξίσωση

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right]$$

και η μετατροπή για το έτος 2018 γίνεται όπως παραπάνω για CEPCI(1979) = 240

A.1.3.1 Εναλλάκτης θερμότητας HE-101

$$\Delta T_{LM,HE-101} = \frac{(60 - 2) - (4 + 15)}{\ln \frac{(60 - 2)}{(4 + 15)}} = 10.65 \text{ K}$$

$$A_{HE-101} = \frac{Q_{HE-101}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-101}} = \frac{1,254 \text{ kW}}{0.3 \text{ kWm}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 10.65 \text{ K}} = 362.49 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(362.49) + 0.06811 \cdot ((\ln(362.49))^2) \right] = 45,319\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 45,319\$ = 114,504\$$$

A.1.3.2 Εναλλάκτης θερμότητας HE-102

$$\Delta T_{LM,HE-102} = \frac{(120 - 63.3) - (100 - 4)}{\ln \frac{(120 - 63.3)}{(100 - 4)}} = 74.63 \text{ K}$$

$$A_{HE-102} = \frac{Q_{HE-102}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-102}} = \frac{8,267 \text{ kW}}{3.0 \text{ kWm}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 74.63 \text{ K}} = 36.92 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(36.92) + 0.06811 \cdot ((\ln(36.92))^2) \right] = 9,352\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 9,352\$ = 23,630\$$$

A.1.3.3 Εναλλάκτης θερμότητας HE-103

$$\Delta T_{LM,HE-103} = \frac{(223.1-10.0)-(25-20)}{\ln \frac{(223.1-10.0)}{(25-20)}} = 55.46 \text{ K}$$

$$A_{HE-103} = \frac{Q_{HE-103}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-103}} = \frac{9,022 \text{ kW}}{3.0 \text{ kWm}^{-2}\text{K}^{-1} \cdot 55.46 \text{ K}} = 54.23 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(54.23) + 0.06811 \cdot \left((\ln(54.23))^2 \right) \right] = 11,477\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 11,477\$ = 28,999\$$$

A.1.3.4 Εναλλάκτης θερμότητας HE-104

$$\Delta T_{LM,HE-104} = \frac{(150-103)-(140-4)}{\ln \frac{(150-103)}{(140-4)}} = 78.52 \text{ K}$$

$$A_{HE-104} = \frac{Q_{HE-104}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-104}} = \frac{3,419 \text{ kW}}{0.6 \text{ kWm}^{-2}\text{K}^{-1} \cdot 78.52 \text{ K}} = 72.57 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(72.57) + 0.06811 \cdot \left((\ln(72.57))^2 \right) \right] = 13,587\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 13,587\$ = 34,329\$$$

A.1.3.5 Εναλλάκτης θερμότητας HE-105

$$\Delta T_{LM,HE-105} = \frac{(103-20)-(25-10)}{\ln \frac{(103-20)}{(25-10)}} = 39.75 \text{ K}$$

$$A_{HE-105} = \frac{Q_{HE-105}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-105}} = \frac{3,019 \text{ kW}}{3.0 \text{ kWm}^{-2}\text{K}^{-1} \cdot 39.75 \text{ K}} = 25.32 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(25.32) + 0.06811 \cdot \left((\ln(25.32))^2 \right) \right] = 7,800\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 7,800\$ = 19,708\$$$

A.1.5 Εξατμιστήρας D-101

Ο εξατμιστήρας D-101 κοστολογείται ως κατακόρυφο δοχείο και το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση είναι η επιφάνεια. Η ογκομετρική παροχή στο δοχείο είναι ίση με $4.75 \text{ m}^3/\text{h}$ και ορίζεται ο χρόνος παραμονής 1 hr . Ο όγκος του δοχείου υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$V = \frac{\tau \cdot Q}{0.8} = \frac{1\text{h} \cdot 4.75\text{m}^3 / \text{h}}{0.8} = 5.90 \text{ m}^3$$

Αν το ύψος του δοχείου είναι ίσο με την διάμετρό του, τότε η διάμετρος υπολογίζεται ως εξής

$$V = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{\pi D^3}{4} \Rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \Rightarrow D = H = 1.96\text{m}$$

Η επιφάνεια του εξατμιστήρα υπολογίζεται ως εξής

$$S = 2\pi \frac{D}{2} H \Rightarrow S = 12.07\text{m}^2$$

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση είναι η επιφάνεια του εξατμιστήρα και το κόστος για το 2007 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2007) = \exp(12.0436 + 0.55 \cdot \ln(A)) = 668,972.12\$$$

Το κόστος του εξατμιστήρα για το 2018 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 668,972.12 = 764,123\$$$

A.1.6 Δοχεία αποθήκευσης T-101 - T-104

Το χαρακτηριστικό μέγεθος των δοχείων αποθήκευσης είναι ο όγκος τους. Ο όγκος τους υπολογίζεται με βάση την παραγωγή για 25 ημέρες. Δηλαδή, τα δοχεία έχουν χωρητικότητα προϊόντος για 4 παρτίδες. Το κόστος των δοχείων για το έτος 1979 υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$C_p^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln V) + 0.045355(\ln V)^2 \right]$$

A.1.6.1 Δοχείο αποθήκευσης SCG, T-101

Στο δοχείο T-101 αποθηκεύεται SCG προτού χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των αντιοξειδωτικών. Η ογκομετρική παροχή είναι $7.61 \text{ m}^3/\text{h}$ για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 304.4 m^3 . Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,T-101}^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(304.4)) + 0.045355(\ln(304.4))^2 \right] = 28,410\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,T-101}^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 28,410 = 71,393\$$$

A.1.6.2 Δοχείο αποθήκευσης SCG, T-102

Στο δοχείο T-102 αποθηκεύεται αιθανόλη που έχει απομείνει από την διεργασία ανάκτησης των αντιοξειδωτικών. Η ογκομετρική παροχή είναι 2.64 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 105.52 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,T-102}^o (\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(105.52)) + 0.045355(\ln(105.52))^2 \right] = 19,275\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,T-102}^o (@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 19,275 = 48,437\$$$

A.1.6.3 Δοχείο αποθήκευσης SCG, T-103

Στο δοχείο T-103 αποθηκεύονται τα αντιοξειδωτικά που ανακτήθηκαν. Η ογκομετρική παροχή είναι 0.0919 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 3.69 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,T-103}^o (\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(3.69)) + 0.045355(\ln(3.69))^2 \right] = 11,046\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,T-103}^o (@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 11,046 = 27,758\$$$

A.1.6.4 Δοχείο αποθήκευσης SCG, T-104

Στο δοχείο T-104 αποθηκεύεται κατακάθι (κέικ) που έχει απομείνει από την διεργασία ανάκτησης των αντιοξειδωτικών. Η ογκομετρική παροχή είναι 0.52 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 20.7 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,T-104}^o (\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(20.7)) + 0.045355(\ln(20.7))^2 \right] = 12,949\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,T-104}^o (@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 12,949 = 32,540\$$$

A.1.7 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διαστασιολόγησης/κοστολόγησης

Τα αποτελέσματα για την κοστολόγηση της μονάδας ανάκτησης αντιοξειδωτικών παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.1..

ΠΙΝΑΚΑΣ Α.1: Συγκεντρωτικά στοιχεία διαστασιολόγησης και κοστολόγησης μονάδας ανάκτησης αντιοξειδωτικών

Στοιχείο	Χαρακτηριστικό Μέγεθος	Υλικό	Κόστος Αγοράς (M\$)	CEPCI	Κόστος Αγοράς M\$@2018 CEPCI = 603.1
R-101	D = 3.15 m, V = 24.5 m ³	SS034	0.5000	528.4	0.0571
CF-101	Q = 18.02 m ³ /h , P = 125 hp	SS034	0.1145	528.4	0.1308
MVR-101	A = 6.53 m ²	SS034	0.2258	400	0.3404
D-101	D = 1.96 m , A = 12.07 m ²	CS	0.669	528	0.7642
HE-101	A = 392.49 m ²	CS	0.0453	238.7	0.1145
HE-102	A = 36.92 m ²	CS	0.0094	238.7	0.0236
HE-103	A = 67.13 m ²	CS	0.0130	238.7	0.0328
HE-104	A = 72.57 m ²	CS	0.0136	238.7	0.0343
HE-105	A = 25.32 m ²	CS	0.0078	238.7	0.0197
C-101	P = 1076.59 kW	SS034	0.2954	400	0.4454
T-301	V = 304.4 m ³	CS	0.0284	240	0.0714
T-302	V = 105.52 m ³	CS	0.0193	240	0.0484
T-303	V = 3.68 m ³	CS	0.0110	240	0.0278
T-304	V = 20.7 m ³	CS	0.0129	240	0.0325
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΑΓΟΡΑΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (M\$) ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟ (M\$)					2.1391 FCI = 10.6955

A.2 ΤΜΗΜΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΛΑΙΟΥ

A.2.1 Αντιδραστήρας MT-101

Στον αντιδραστήρα MT-101 εισέρχεται το cake, δηλαδή το στερεό κατάλοιπο που απέμεινε από την διεργασία εξαγωγής των αντιοξειδωτικών, και το εξάνιο ώστε να γίνει η εξαγωγή του ελαίου. Ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι μία ώρα. Η συνολική ογκομετρική παροχή ισούται με την παροχή από το ρεύμα του cake και του ρεύματος του εξανίου με τιμή $2.63 \text{ m}^3/\text{h}$ και $87.88 \text{ m}^3/\text{h}$ αντίστοιχα. Συνεπώς, η παροχή εισόδου του αντιδραστήρα ισούται με $90.51 \text{ m}^3/\text{h}$. Ορίζεται το ύψος του δοχείου ίσο με τη διάμετρο του και ο όγκος του υπολογίζεται ως εξής από την παρακάτω εξίσωση

$$V = \frac{\tau \cdot Q}{0.8} = \frac{1\text{h} \cdot 90.53 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}}{0.8} \Rightarrow V = 113.10 \text{ m}^3$$

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του αντιδραστήρα είναι ο όγκος του. Το κόστος προμήθειας του αντιδραστήρα MT-101 υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση ως εξής

$$C_p^o (\$ @ 2007) = \exp [9.54 + 0.4 \cdot \ln(V)] = \exp [9.54 + 0.4 \cdot \ln(113.1)] = 92,163\$$$

Για να βρεθεί το κόστος στο 2018 χρησιμοποιείται η εξίσωση (4.4) με $\text{CEPCI}(@2007)=528$. Και έτσι το κόστος υπολογίζεται ότι είναι $105,271\$ @ 2018$.

$$C_p^o (@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 92,163 = 105,271\$$$

A.2.2 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-101

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του φυγοκεντρικού διαχωριστή CF-101 είναι η ογκομετρική παροχή. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{\text{CF-101}} = 90.51 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην εξίσωση υπολογισμού του κόστους προκύπτει ότι

$$C_p^o (\$ @ 2007) = \exp [10 + 0.57 \cdot \ln(V)] = \exp [10 + 0.57 \cdot \ln(90.51)] = 287,251\$$$

Το κόστος αγοράς για το έτος 2018 υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση ως εξής

$$C_p^o (@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 287,251 = 328,108\$$$

A.2.3 Εξατμιστήρας D-101

Ο εξατμιστήρας D-101 κοστολογείται ως κατακόρυφο δοχείο και το χαρακτηριστικό μέγεθος του είναι η επιφάνεια. Η ογκομετρική παροχή στο δοχείο είναι $88.30 \text{ m}^3/\text{h}$ και ορίζεται ο χρόνος παραμονής ίσος με 1 hr . Ορίζεται η διάμετρος ίση με το ύψος, και ο όγκος του δοχείου με τη διάμετρο υπολογίζονται ως εξής

$$V = \frac{\tau \cdot Q}{0.8} = \frac{1\text{h} \cdot 88.30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}}{0.8} \Rightarrow V = 110.40 \text{ m}^3$$
$$V = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{\pi D^3}{4} \Rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \Rightarrow D = H = 5.2 \text{ m}$$

Έπειτα, η επιφάνεια του δοχείου υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$S = 2\pi \frac{D}{2} H = 2\pi \frac{5.2^2}{2} \Rightarrow S = 84.95 \text{ m}^2$$

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση είναι η επιφάνεια του εξατμιστήρα και το κόστος για το 2007 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2007) = \exp(12.0436 + 0.55 \cdot \ln(A)) = \exp(12.0436 + 0.55 \cdot \ln(84.95)) = 1,956,614\$$$

Το κόστος του εξατμιστήρα D-101 για την αναγωγή στο 2018 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 1,956,614 = 2,234,913\$$$

A.2.3 Συμπιεστής C-101

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του συμπιεστή C-101 είναι το καταναλισκόμενο έργο, το οποίο είναι ίσο με 608.3 kW. Χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση για τον υπολογισμό του κόστους

$$\log_{10} C_p = 2.2897 + 1.3604 \cdot \log_{10} W_c - 0.1027 \cdot (\log_{10} W_c)^2 \Rightarrow$$

$$C_p(@CEPCI = 400) = 144,876\$$$

Η αναγωγή για το έτος 2018 γίνεται ως εξής

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{400} \cdot 144,876\$ = 165,482\$$$

A.2.4 Εναλλάκτες θερμότητας HE-101- HE-103

Για τον αναλυτικό υπολογισμό του κόστους αγοράς εναλλακτών θερμότητας, πρέπει πρώτα να υπολογιστούν κάποιες παράμετροι, όπως είναι η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας και η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας για τον κάθε εναλλάκτη. Αυτό γίνεται με τις δύο παρακάτω εξισώσεις

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{h,in} - T_{c,out}) - (T_{h,out} - T_{c,in})}{\ln \frac{(T_{h,in} - T_{c,out})}{(T_{h,out} - T_{c,in})}}$$

$$A_{HE} = \frac{Q_{HE}}{U \cdot \Delta T_{LM}}$$

Το κόστος των εναλλακτών για το έτος 1979 υπολογίζεται από την εξίσωση

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot ((\ln(A))^2) \right]$$

A.2.4.1 Εναλλάκτης θερμότητας HE-101

$$\Delta T_{LM,HE-101} = \frac{(130-25)-(41.7-15)}{\ln \frac{(130-25)}{(41.7-15)}} = 47.85 \text{ K}$$

$$A_{HE-101} = \frac{Q_{HE-101}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-101}} = \frac{86.32kW}{1.0kWm^{-2}K^{-1} \cdot 47.85K} = 1.80 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(1.80) + 0.06811 \cdot \left((\ln(1.80))^2 \right) \right] = 3,769\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,769\$ = 4,305\$$$

A.2.4.2 Εναλλάκτης θερμότητας HE-102

$$\Delta T_{LM,HE-102} = \frac{(150-130)-(140-66.9)}{\ln \frac{(150-130)}{(140-66.9)}} = 40.97 \text{ K}$$

$$A_{HE-102} = \frac{Q_{HE-102}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-102}} = \frac{7,541kW}{1.0kWm^{-2}K^{-1} \cdot 40.79K} = 184.06 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(184.06) + 0.06811 \cdot \left((\ln(184.06))^2 \right) \right] = 25,161\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 25,161\$ = 28,740\$$$

A.2.4.3 Εναλλάκτης θερμότητας HE-102prime

$$\Delta T_{LM,HE-102 \text{ prime}} = \frac{(148-25)-(68.61-15)}{\ln \frac{(148-25)}{(68.61-15)}} = 83.56 \text{ K}$$

$$A_{HE-102 \text{ prime}} = \frac{Q_{HE-102 \text{ prime}}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-102 \text{ prime}}} = \frac{7,541kW}{0.7kWm^{-2}K^{-1} \cdot 83.56K} = 128.92 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(128.92) + 0.06811 \cdot \left((\ln(128.92))^2 \right) \right] = 19,602\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 19,602\$ = 22,390\$$$

A.2.4.4 Εναλλάκτης θερμότητας HE-103

$$\Delta T_{LM,HE-103} = \frac{(130-15) - (25-20)}{\ln \frac{(130-15)}{(25-20)}} = 35.08 \text{ K}$$

$$A_{HE-101} = \frac{Q_{HE-101}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-101}} = \frac{26.32 \text{ kW}}{0.5 \text{ kWm}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 35.08 \text{ K}} = 1.50 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(1.50) + 0.06811 \cdot \left(\ln(1.50) \right)^2 \right] = 3,712\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,712\$ = 4,240\$$$

A.2.5 Δοχεία αποθήκευσης T-101 - T-104

Το χαρακτηριστικό μέγεθος των δοχείων αποθήκευσης είναι ο όγκος τους. Ο όγκος τους υπολογίζεται με βάση την παραγωγή για 25 ημέρες. Δηλαδή, τα δοχεία έχουν χωρητικότητα προϊόντος για 4 παρτίδες. Το κόστος των δοχείων για το έτος 1979 υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$C_p^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln V) + 0.045355(\ln V)^2 \right]$$

A.2.5.1 Δοχείο αποθήκευσης εξανίου, T-101

Στο δοχείο T-101 αποθηκεύεται εξάνιο για την ανάκτηση του ελαίου. Η ογκομετρική παροχή είναι 87.88 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 878.80 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,T-101}^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(878.8)) + 0.045355(\ln(878.8))^2 \right] = 46,381\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,T-101}^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 46,381 = 116.552\$$$

A.2.5.1 Δοχείο αποθήκευσης DSCG, T-102

Στο δοχείο T-101 αποθηκεύεται το απολιπομένο SCG (DSCG). Η ογκομετρική παροχή είναι 2.21 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 88.28 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,T-102}^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(88.28)) + 0.045355(\ln(88.28))^2 \right] = 18,238\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,T-102}^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 18,238 = 45,832\$$$

A.2.5.1 Δοχείο αποθήκευσης ελαίου SCG, T-103

Στο δοχείο T-103 αποθηκεύεται έλαιο SCG προτού χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ. Η ογκομετρική παροχή είναι 0.42 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 16.95 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,T-103}^o (\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(16.95)) + 0.045355(\ln(16.95))^2 \right] = 12,538\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,T-103}^o (@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 12,538 = 31,508\$$$

A.2.6 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διαστασιολόγησης/κοστολόγησης

Τα αποτελέσματα για την κοστολόγηση της μονάδας ανάκτησης αντιοξειδωτικών παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ Α.2: Συγκεντρωτικά στοιχεία διαστασιολόγησης και κοστολόγησης μονάδας ανάκτησης ελαίου

Στοιχείο	Χαρακτηριστικό Μέγεθος	Υλικό	Κόστος Αγοράς (M\$)	CEPCI	Κόστος Αγοράς M\$@2018 CEPCI = 603.1
R-101	D = 5.24 m, V = 113.1 m ³	SS034	0.0922	528	0.1053
CF-101	Q = 90.51 m ³ /h, P = 125 hp	SS034	0.2873	528	0.3282
D-101	D = 5.2 m, A = 84.95 m ²	CS	1.9566	528	2.2349
HE-101	A = 47.85 m ²	CS	0.0038	528	0.0043
HE-102	A = 40.97 m ²	CS	0.0252	528	0.0287
HE-102prime	A = 128.92 m ²	CS	0.0196	528	0.0224
HE-103	A = 1.26 m ²	CS	0.0037	528	0.0042
C-101	P = 608.3 kW	SS034	0.1449	400	0.1655
T-301	V = 3515.2 m ³	CS	0.0464	240	0.1166
T-302	V = 88.28 m ³	CS	0.0182	240	0.0458
T-303	V = 16.95 m ³	CS	0.0125	240	0.0315
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΑΓΟΡΑΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (M\$) ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ (M\$)					3.0874 FCI = 15.437

A.3 ΤΜΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

A.3.1 Αντιδραστήρες R-101 & R-102

Οι αντιδραστήρες R-101 & R-102 έχουν χρόνο παραμονής 1 h. Τα ρεύματα 1 και 7 που εισέρχονται στον αντιδραστήρα R-101 έχουν ογκομετρικές παροχές (βλ. Πίνακα __) 0.4186 και m³/h και 0.085 m³/h, αντίστοιχα. Συνεπώς, ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα R-101 είναι 0.5036 m³ και ο συνολικός όγκος υπολογίζεται ως εξής 0.5036/0.8 = 0.63 m³. Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση των αντιδραστήρων είναι ο όγκος τους. Συνεπώς, το f.o.b κόστος αγοράς του αντιδραστήρα για το έτος 2007, υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(\$@2007) = 1.8 \cdot \exp [9.745 + 0.55(\ln(V))] \Rightarrow$$
$$C_p^o(\$@2007) = 1.8 \cdot \exp [9.745 + 0.55(\ln(0.63))] = 23,829\$$$

Για το έτος 2018 (CEPCI=550), το κόστος αγοράς του αντιδραστήρα R-101 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{550} \cdot 23,829 = 29,130\$$$

Το ρεύμα 10 που εισέρχεται στον αντιδραστήρα R-102 έχει ογκομετρική παροχή 0.478 m³/h. Ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα υπολογίζεται ότι είναι 0.478 m³/h·1h = 0.478 m³ και ο συνολικός όγκος είναι 0.478/0.8 = 0.6 m³.

Το κόστος αγοράς του αντιδραστήρα R-102, κατασκευασμένου από SS που περιέχει αναμίκτη και μανδύα, υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(\$@2007) = 1.8 \cdot \exp [9.745 + 0.55(\ln(V))] \Rightarrow$$
$$C_p^o(\$@2007) = 1.8 \cdot \exp [9.745 + 0.55(\ln(0.60))] = 23,198\$$$

Για το έτος 2018 (CEPCI=550), το κόστος αγοράς του αντιδραστήρα R-102 υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{550} \cdot 23,198 = 25,437\$$$

A.3.2 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-101 & HE-102

Για τον αναλυτικό υπολογισμό του κόστους αγοράς εναλλακτών θερμότητας, πρέπει πρώτα να υπολογιστούν κάποιες παράμετροι, όπως είναι η λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας και η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας για τον κάθε εναλλάκτη. Αυτό γίνεται με τις δύο παρακάτω εξισώσεις

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{h,in} - T_{c,out}) - (T_{h,out} - T_{c,in})}{\ln \frac{(T_{h,in} - T_{c,out})}{(T_{h,out} - T_{c,in})}}$$
$$A_{HE} = \frac{Q_{HE}}{U \cdot \Delta T_{LM}}$$

Το κόστος των εναλλακτών για το έτος 1979 υπολογίζεται από την εξίσωση

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(A) + 0.06811 \cdot \left((\ln(A))^2 \right) \right]$$

A.3.2.1 Εναλλάκτης θερμότητας HE-101

$$\Delta T_{LM,HE-101} = \frac{(60-25)-(30-15)}{\ln \frac{(60-25)}{(30-15)}} = 23.60 \text{ K}$$

$$A_{HE-101} = \frac{Q_{HE-101}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-101}} = \frac{7.98kW}{0.7kWm^{-2}K^{-1} \cdot 23.60K} = 0.48 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(0.48) + 0.06811 \cdot \left((\ln(0.48))^2 \right) \right] = 3,741\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,741\$ = 4,273\$$$

A.3.2.2 Εναλλάκτης θερμότητας HE-102

$$\Delta T_{LM,HE-102} = \frac{(120-60)-(100-31)}{\ln \frac{(120-60)}{(100-31)}} = 64.40 \text{ K}$$

$$A_{HE-102} = \frac{Q_{HE-102}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-102}} = \frac{7.14kW}{1.0kWm^{-2}K^{-1} \cdot 64.40K} = 0.11 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(0.11) + 0.06811 \cdot \left((\ln(0.11))^2 \right) \right] = 4,906\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 4,906\$ = 5,604\$$$

A.3.3 Διαχωριστές υγρού/υγρού D-101 & D-102

Οι διαχωριστές υγρού/υγρού D-101 και D-102 κοστολογούνται με βάση το χαρακτηριστικό μέγεθος του που είναι η ογκομετρική παροχή. Οι ογκομετρικές παροχές στους διαχωριστές D-101 & D-102 είναι ίσες με 0.50 m³/h και 0.48 m³/h αντίστοιχα. Ο χρόνος παραμονής ορίζεται 1 hr. Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση είναι η ογκομετρική παροχή. Το κόστος προμήθειας των διαχωριστών υ/υ D-101 και D-102 υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις

$$C_{p,D-101}^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V})\right) = \exp(10 + 0.57 \cdot \ln(0.50)) = 14,849\$$$

$$C_{p,D-101}^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 14,849\$ = 16,961\$$$

$$C_{p,D-102}^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V})\right) = \exp(10 + 0.57 \cdot \ln(0.48)) = 14,457\$$$

$$C_{p,D-102}^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 14,457\$ = 16,513\$$$

A.3.4 Δοχείο ανάμιξης V-201

Για το δοχείο V-201, όπου πραγματοποιείται ανάμιξη του biodiesel με θερμό νερό και εξουδετέρωση του καταλύτη, θα θεωρήσουμε χρόνο παραμονής 30 min. Τα ρεύματα 12, 14 και 15 που εισέρχονται στο δοχείο V-201 έχουν ογκομετρικές παροχές (βλ. Πίνακα) 0.4586 m³/h, 0.0006 m³/h και 0.4532 m³/h, αντίστοιχα. Ο ενεργός όγκος του δοχείου είναι

$$(0.4586 + 0.0006 + 0.4532) \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{30}{60} \text{ h} = 0.48 \text{ m}^3$$

Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 0.48 m³/0.8 = 0.6 m³. Θεωρώντας ότι H_L = D, μπορεί να υπολογιστεί η διάμετρος και το ύψος του δοχείου

$$V = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{\pi D^3}{4} \Rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \Rightarrow D = H = 0.91 \text{ m}$$

Όσον αφορά το κόστος αγοράς ενός δοχείου κατασκευασμένου από SS304 που περιέχει αναμίκτη και μανδύα, υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις ως εξής

$$C_p(@2007) = 1.8 \exp(9.754 + 0.55 \ln(V)) = 30,724 \cdot V^{0.55} = 23,198\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{550} \cdot C_p(@2007) = \frac{603.1}{550} \cdot 23,198 = 25,438\$$$

A.3.5 Φυγοκεντρικός διαχωριστής CF-201

Οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές υγρού/υγρού έχουν ύψος μεταξύ 0.5 m και 2 m και διάμετρο μεταξύ 0.2 και 1 m, ενώ το κόστος αγοράς προσδιορίζεται από την ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας V' σε m³/h. Η ογκομετρική παροχή στον φυγοκεντρικό διαχωριστή CF-201 είναι ίση με 0.9123 m³h⁻¹. Το κόστος προμήθειας του διαχωριστή υπολογίζεται ως εξής

$$C_p^o(@2007) = \exp\left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V})\right) = \exp(10 + 0.57 \cdot \ln(0.9123)) = 20,904\$$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot C_p^o(@2007) = \frac{603.1}{528} \cdot 20,904 = \$23,877\$$$

A.3.6 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-201 & HE-202

Οι υπολογισμοί για τους εναλλάκτες πραγματοποιούνται όπως και παραπάνω αλλά για άλλα δεδομένα.

A.3.6.1 Εναλλάκτης θερμότητας HE-201

$$\Delta T_{LM, HE-201} = \frac{(150 - 118.7) - (140 - 52.04)}{\ln \frac{(150 - 118.7)}{(140 - 52.04)}} = 54.84 \text{ K}$$

$$A_{HE-201} = \frac{Q_{HE-201}}{U \cdot \Delta T_{LM, HE-201}} = \frac{20.11 \text{ kW}}{0.7 \text{ kWm}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 54.84 \text{ K}} = 0.52 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp\left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(0.52) + 0.06811 \cdot \left(\ln(0.52)\right)^2\right] = 3,717\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,717\$ = 4,246\$$$

A.3.6.2 Εναλλάκτης θερμότητας HE-202

$$\Delta T_{LM, HE-202} = \frac{(619.4 - 120) - (69 - 15)}{\ln \frac{(619.4 - 120)}{(69 - 15)}} = 200.23 \text{ K}$$

$$A_{HE-101} = \frac{Q_{HE-101}}{U \cdot \Delta T_{LM, HE-101}} = \frac{7.48 \text{ kW}}{1.0 \text{ kWm}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 200.23 \text{ K}} = 0.48 \text{ m}^2$$

$$C_p(@1979) = \exp\left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(0.48) + 0.06811 \cdot \left(\ln(0.48)\right)^2\right] = 3,641\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,641\$ = 9,150\$$$

A.3.6 Δοχείο D-201

Η διαστασιολόγηση του δοχείου D-201 θα γίνει με την παρακάτω μέθοδο. Θεωρούμε χρόνο παρμονής του υγρού ίσο με 20 min, οπότε από την Εξίσωση () λαμβάνουμε ότι

$$V_L = \tau \left(\frac{L'}{\rho_L} \right) = 20 \cdot 60s \left(\frac{\frac{380.22 \text{ kg}}{3600 \text{ s}}}{834.7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \right) = 0.15 \text{ m}^3$$

Θεωρούμε ότι $u_v = 15 \text{ m/s}$.

$$V' = u_v \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \rho_v \Rightarrow D = \sqrt{\frac{4V'}{\pi u_v \rho_v}} = \sqrt{\frac{4 \frac{23.72 \text{ kg}}{3600 \text{ s}}}{\pi \cdot 15 \cdot 0.00193}} = 0.54 \text{ m}$$

Τόσο η μεγάλη διάμετρος όσο και η υψηλή ταχύτητα είναι αποτέλεσμα του υψηλού κενού που επικρατεί στο δοχείο. Για το ύψος του υγρού, έχουμε ότι

$$H_L = \left(\frac{V_L}{\pi D^2 / 4} \right) = \frac{0.15 \text{ m}^3}{0.23 \text{ m}^2} = 0.65 \text{ m}$$

Το ύψος είναι μικρό για τη δεδομένη διάμετρο. Μία πιθανή λύση είναι να αυξηθεί ο χρόνος πα-
ραμονής του υγρού σε 60 min, οπότε ο όγκος του υγρού και το ύψος του δοχείου θα τριπλασιαστούν.
Έτσι θα ισχύει και η ανισότητα $H > 3D$. Άρα ο όγκος και το ύψος θα είναι 0.45 m^3 και 1.95 m αντίστοιχα.

Για τον υπολογισμό του κόστους, ξεκινάμε με τον υπολογισμό του βάρους (μάζας) του δοχείου

$$W = 155.6 \cdot D \cdot (H + 0.812 \cdot D) = 155.6 \cdot 0.54 \cdot (1.95 + 0.812 \cdot 0.54) = 200.70 \text{ kg}$$

Το κόστος αγοράς για δοχεία από κοινό χάλυβα μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξί-
σωση

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= \exp(8.114 - 0.16449 \cdot \ln(W) + 0.04333 \cdot \ln(W)^2) \\ &= \exp(8.114 - 0.16449 \cdot \ln(200.7) + 0.04333 \cdot \ln(200.7)^2) = 4,722\$ \end{aligned}$$

Η αναγωγή του κόστους για το έτος 2018 γίνεται με την παρακάτω εξίσωση

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{200} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{200} \cdot 4,722 = 14,238\$$$

Να σημειωθεί πως για ακριβέστερους υπολογισμούς για το δοχείο D-201, πρέπει να υπολογιστεί και η αύξηση του πάχους του δοχείου εφόσον λειτουργεί υπό κενό και δεν πρέπει να καταρρεύσει υπό την ατμοσφαιρική πίεση.

A.3.8 Αποστακτικές στήλες T-301 & T-302

Ο σχεδιασμός της στήλης T-301 διαχωρισμού της γλυκερίνης από το νερό και τη μεθανόλη βασί-
στηκε σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού/ατμού από το *Κεφάλαιο 13 του Perry's Handbook, 7th ed.* και για το μίγμα νερό/γλυκερίνη.

Θεωρούμε ότι η στήλη περιέχει μόνο τρεις βαθμίδες πλέον του μερικού αναβραστήρα και ολικού συμπυκνωτή. Ο λόγος αναρροής που χρησιμοποιήθηκε είναι 0.1. Για την εύρεση της διαμέτρου, θα εφαρμόσουμε τις Εξισώσεις () & (). Από το UniSim λαμβάνουμε τα απαιτούμενα δεδομένα και υπολογίζουμε την μεγαλύτερη επιφάνεια, η οποία αντιστοιχεί στον 3ο δίσκο

$$A_{net} = \frac{V \cdot MW}{3\sqrt{\rho_v}} = \frac{27.35 \frac{kmol}{s} \cdot 18.11 \frac{kg}{kmol}}{3 \frac{m}{s} \sqrt{0.3085 \frac{kg}{m^3} \sqrt{\frac{kg}{m^3}}}} = 0.0826 \text{ m}^2$$

Η διάμετρος που αντιστοιχεί στην μέγιστη επιφάνεια δίνεται από την εξίσωση ()

$$D_c = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{net}}{\lambda \pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0.0826 \text{ m}^2}{0.88\pi}} = 0.12 \text{ m}$$

Για το ύψος της στήλης, θα θεωρήσουμε συντελεστή απόδοσης 0.5 και απόσταση δίσκων 0.696 m. Οι πραγματικές βαθμίδες είναι $3/0.5 = 6$ και, θεωρώντας 40% προσαύξηση για την κορυφή και τη βάση, έχουμε

$$H = 1.4 \cdot (6 - 1) \cdot 0.6096 = 4.27 \text{ m}$$

Θα υπολογίσουμε, αρχικά, το βάρος του κελύφους της στήλης

$$W = 155.6 \cdot D \cdot (H + 0.812 \cdot D) = 155.6 \cdot 0.12 \cdot (4.27 + 0.812 \cdot 4.27) = 81.55 \text{ kg}$$

Το κόστος του κελύφους θα υπολογιστεί από τις Εξισώσεις (3.18)–(3.20)

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= \exp(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(W) + 0.02468 \cdot (\ln(W))^2) + 834.86 \cdot D^{0.63316} \cdot H^{0.80161} \\ &= \exp(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(81.55) + 0.02468 \cdot (\ln(81.55))^2) + 834.86 \cdot 0.12^{0.63316} \cdot 4.27^{0.80161} = 4,427\$ \end{aligned}$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 4,427 = 11,124\$$$

Για το κόστος αγοράς των δίσκων, έχουμε ότι

$$C_p^o(@1979) = 6 \cdot 278.38 \cdot \exp[0.5705D] \cdot \max\left\{1, \frac{2.25}{1.0414^{NT}}\right\} = 3,563\$$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,563 = 8,953\$$$

Ο σχεδιασμός της στήλης T-302 διαχωρισμού της μεθανόλης από το νερό βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού/ατμού από το Κεφάλαιο 13 του Perry's Handbook, 7th ed. (ΠΙΝΑΚΑΣ 13.1). Μερικά από τα δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα __. Τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του ελάχιστου λόγου αναρροής και του αριθμού των βαθμίδων. Για την εύρεση της διαμέτρου θα εφαρμόσουμε τις Εξισώσεις (__) & (__)

Από το UniSim λαμβάνουμε την παροχή μάζας του αερίου $V' = 246.27 \text{ kg/h} = 0.0684 \text{ kg/s}$. Η πυκνότητα είναι 1.175 kg/m^3

$$A_{net} = \frac{V \cdot MW}{3\sqrt{\rho_V}} = \frac{0.0684 \frac{\text{kg}}{\text{s}}}{3 \frac{\text{m}}{\text{s}} \sqrt{1.165 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}} = 0.02 \text{ m}^2$$

Η διάμετρος που αντιστοιχεί στην μέγιστη επιφάνεια δίνεται από την εξίσωση ()

$$D_C = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{net}}{\lambda \pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0.02 \text{ m}^2}{0.88 \pi}} = 0.17 \text{ m}$$

Για το ύψος της στήλης, θα θεωρήσουμε συντελεστή απόδοσης 0.5 και απόσταση δίσκων 0.077 m. Οι πραγματικές βαθμίδες είναι $22/0.5 = 44$ και, θεωρώντας 10% προσαύξηση για την κορυφή και τη βάση, έχουμε

$$H = 1.1 \cdot (44 - 1) \cdot 0.45 = 21.29 \text{ m}$$

Θα υπολογίσουμε, αρχικά, το βάρος του κελύφους της στήλης

$$W = 155.6 \cdot D \cdot (H + 0.812 \cdot D) = 155.6 \cdot 0.17 \cdot (21.29 + 0.812 \cdot 0.17) = 566.81 \text{ kg}$$

Το κόστος του κελύφους θα υπολογιστεί από τις Εξισώσεις (3.18)–(3.20)

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= \exp\left(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(W) + 0.02468 \cdot (\ln(W))^2\right) + 834.86 \cdot D^{0.63316} \cdot H^{0.80161} \\ &= \exp(6.95 + 0.1808 \cdot \ln(566.81) + 0.02468 \cdot (\ln(566.81))^2) + 834.86 \cdot 0.17^{0.63316} \cdot 21.29^{0.80161} = 12,007\$ \\ C_p^o(@2018) &= \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 12,007 = 30,172\$ \end{aligned}$$

Για το κόστος αγοράς των δίσκων, έχουμε ότι

$$\begin{aligned} C_p^o(@1979) &= 44 \cdot 278.38 \cdot \exp[0.5705D] \cdot \max\left\{1, \frac{2.25}{1.0414^{NT}}\right\} = 13,496\$ \\ C_p^o(@2018) &= \frac{603.1}{240} \cdot C_p^o(@1979) = \frac{603.1}{240} \cdot 13,496 = 33,914\$ \end{aligned}$$

A.3.9 Εναλλάκτες Θερμότητας HE-301 - HE-304

Οι υπολογισμοί για τους εναλλάκτες θερμότητας πραγματοποιούνται όπως προηγουμένως.

A.3.9.1 Εναλλάκτης θερμότητας HE-301

$$\Delta T_{LM, HE-301} = \frac{(150 - 118.7) - (140 - 52.04)}{\ln \frac{(150 - 118.7)}{(140 - 52.04)}} = 48.9\text{K}$$

$$A_{HE-301} = \frac{Q_{HE-301}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-301}} = \frac{377.70kW}{0.3kWm^{-2}K^{-1} \cdot 48.9K} = 25.75 m^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(25.75) + 0.06811 \cdot \left((\ln(25.75))^2 \right) \right] = 10,611\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 10,611\$ = 26,665\$$$

A.3.9.2 Εναλλάκτης θερμότητας HE-302

$$\Delta T_{LM,HE-302} = \frac{(85.15 - 25) - (74.1 - 15)}{\ln \frac{(85.15 - 25)}{(74.1 - 15)}} = 59.62 K$$

$$A_{HE-302} = \frac{Q_{HE-302}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-302}} = \frac{359.6kW}{0.6kWm^{-2}K^{-1} \cdot 59.62K} = 10.05m^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(10.05) + 0.06811 \cdot \left((\ln(10.05))^2 \right) \right] = 5,429\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 5,429\$ = 13,643\$$$

A.3.9.3 Εναλλάκτης θερμότητας HE-303

$$\Delta T_{LM,HE-303} = \frac{(150 - 120) - (140 - 60)}{\ln \frac{(150 - 120)}{(140 - 60)}} = 60 K$$

$$A_{HE-303} = \frac{Q_{HE-303}}{U \cdot \Delta T_{LM,HE-303}} = \frac{76.11kW}{1.5kWm^{-2}K^{-1} \cdot 60K} = 0.85 m^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(0.85) + 0.06811 \cdot \left((\ln(0.85))^2 \right) \right] = 4,922\$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 4,922\$ = 12,369\$$$

A.3.9.4 Εναλλάκτης θερμότητας HE-304

$$\Delta T_{LM,HE-304} = \frac{(150 - 120) - (140 - 15)}{\ln \frac{(150 - 120)}{(140 - 15)}} = 44 K$$

$$A_{HE-304} = \frac{Q_{HE-304}}{U \cdot \Delta T_{LM, HE-304}} = \frac{73.75 kW}{0.6 kW m^{-2} K^{-1} \cdot 44 K} = 2.79 m^2$$

$$C_p(@1979) = \exp \left[8.202 + 0.01506 \cdot \ln(2.79) + 0.06811 \cdot \left((\ln(2.79))^2 \right) \right] = 3,981 \$$$

$$C_p(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 3,981 \$ = 10,004 \$$$

A.3.9 Διαχωριστής υ/υ X-301

Το χαρακτηριστικό μέγεθος για την κοστολόγηση του διαχωριστή υγρού/υγρού είναι η ογκομετρική παροχή του ρεύματος εισόδου σε αυτόν. Η παροχή δίνεται από τα δεδομένα του προγράμματος προσομοίωσης UniSim και είναι ίση με $Q_{CF-201} = 0.4791 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Αντικαθιστώντας την παροχή αυτή στην παρακάτω εξίσωση και υπολογίζεται το κόστος ως εξής

$$C_p^o(@2007) = \exp \left(10 + 0.57 \cdot \ln(\dot{V}) \right) = \exp(10 + 0.57 \cdot \ln(0.4791)) = 14,481 \$$$

$$C_p^o(@2018) = \frac{603.1}{528} \cdot 14,481 = 16,540 \$$$

A.3.10 Δοχεία αποθήκευσης V-401 - V-404

Το χαρακτηριστικό μέγεθος των δοχείων αποθήκευσης είναι ο όγκος τους. Ο όγκος τους υπολογίζεται με βάση την παραγωγή για 25 ημέρες. Δηλαδή, τα δοχεία έχουν χωρητικότητα προϊόντος για 4 παρτίδες. Το κόστος των δοχείων για το έτος 1979 υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$C_p^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln V) + 0.045355(\ln V)^2 \right]$$

A.3.10.1 Δοχείο αποθήκευσης μεθανόλης, V-401

Στο δοχείο V-401 αποθηκεύεται μεθανόλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Η ογκομετρική παροχή είναι $0.04 \text{ m}^3/\text{h}$ για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 1.70 m^3 . Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,V-401}^o(\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(1.70)) + 0.045355(\ln(1.70))^2 \right] = 11,230 \$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,V-401}^o(@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 11,230 = 28,219 \$$$

A.3.10.2 Δοχείο αποθήκευσης NaOMe, V-402

Στο δοχείο V-402 αποθηκεύεται το NaOMe. Η ογκομετρική παροχή είναι 0.01 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 0.5 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,V-402}^o (\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(0.5)) + 0.045355(\ln(0.5))^2 \right] = 509\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,V-402}^o (@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 509 = 557\$$$

A.3.10.3 Δοχείο αποθήκευσης γλυκερίνης, V-403

Στο δοχείο V-403 αποθηκεύεται η γλυκερίνη αφότου λάβει μέρος η παραγωγή βιοντίζελ. Η ογκομετρική παροχή είναι 0.05 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 2.20 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,V-403}^o (\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(2.20)) + 0.045355(\ln(2.20))^2 \right] = 11,101\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,V-403}^o (@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 11,101 = 27,896\$$$

A.3.10.4 Δοχείο αποθήκευσης βιοντίζελ, V-404

Στο δοχείο V-404 αποθηκεύεται το παραγόμενο βιοντίζελ. Η ογκομετρική παροχή είναι 0.43 m³/h για 8 ώρες ανά παρτίδα. Συνεπώς, για 4 παρτίδες σε 25 ημέρες, ο όγκος του δοχείου είναι 17.40 m³. Το κόστος για το 1979 υπολογίζεται ως εξής

$$C_{p,V-404}^o (\$@1979) = \exp \left[9.369 - 0.1045(\ln(17.40)) + 0.045355(\ln(17.40))^2 \right] = 12,589\$$$

Και για το έτος 2018 γίνεται η εξής μετατροπή

$$C_{p,V-404}^o (@2018) = \frac{603.1}{240} \cdot 12,589 = 31,635\$$$

A.3.11 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διαστασιολόγησης/κοστολόγησης

Τα αποτελέσματα για την κοστολόγηση της μονάδας ανάκτησης αντιοξειδωτικών παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.3.

ΠΙΝΑΚΑΣ Α.3: Συγκεντρωτικά στοιχεία διαστασιολόγησης και κοστολόγησης μονάδας παραγωγής βιοντίζελ

Στοιχείο	Χαρακτηριστικό Μέγεθος	Υλικό	Κόστος Αγοράς (M\$)	CEPCI	Κόστος Αγοράς M\$@2018 CEPCI = 603.1
R-101	D = 0.93 m, V = 0.63 m ³	SS034	0.0238	528	0.0261
R-101	D = 0.91 m, V = 0.60 m ³	SS034	0.0232	528	0.0254
HE-101	A = 0.48 m ²	CS	0.0037	528	0.0043
HE-102	A = 0.11 m ²	CS	0.0049	528	0.0056
D-101	Q = 0.5007 m ³ /h, P = 30 hp	CS	0.0148	528	0.0169
D-102	Q = 0.4777 m ³ /h, P = 30 hp	CS	0.0145	528	0.0166
ΠΕΡΙΟΧΗ 100 ΣΥΝΟΛΟ					0.1655
V-201	D = 0.91 m, V = 0.6 m ³	SS034	0.0232	550	0.0254
CF-201	Q = 0.9123 m ³ /h, P = 30 hp	CS	0.0209	528	0.0239
HE-201	A = 0.52 m ²	CS	0.0037	200	0.0042
HE-202	A = 0.04 m ²	CS	0.0072	444	0.0083
VP-201	-	CS	0.0750	444	0.1019
D-201	D = 0.54 m, W = 200.7 kg	CS	0.0047	200	0.0142
ΠΕΡΙΟΧΗ 200 ΣΥΝΟΛΟ					0.1779
V-301	D = 0.73 m, V = 0.30 m ³	SS304	0.0158	550	0.0174
T-301	D = 0.12 m, H = 4.27 m	CS	0.0044	240	0.0111
	Δίσκοι sieve trays (6)	CS	0.0036	240	0.0090
HE-301	A = 25.75 m ²	CS	0.0106	240	0.0267
HE-302	A = 10.05 m ²	CS	0.0054	240	0.0136
T-302	D = 0.17 m, H = 21.29 m	CS	0.0120	240	0.0302
	Δίσκοι sieve trays (44)	CS	0.0135	240	0.0339
HE-303	A = 0.85 m ²	CS	0.0049	240	0.0124

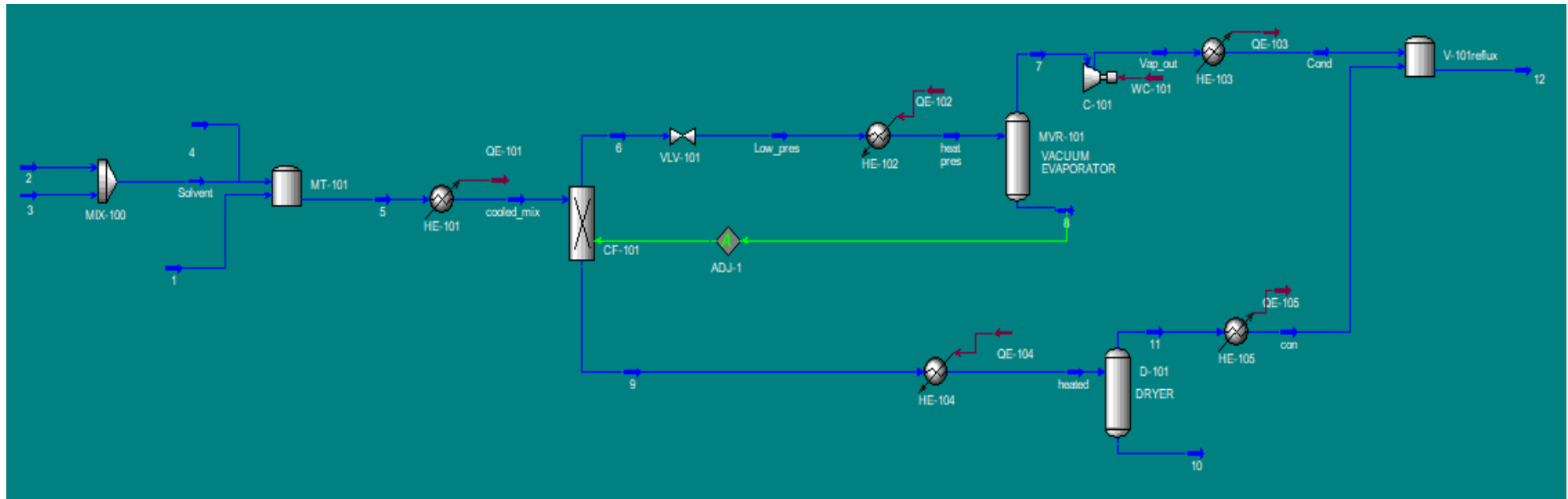
HE-304	A = 2.79 m ²	CS	0.0040	240	0.0100
X-301	Q = 0.4791 m ³ /h, P = 30 hp	CS	0.0145	528	0.0166
ΠΕΡΙΟΧΗ 300 ΣΥΝΟΛΟ					0.1809

T-401	V = 1.70 m ³	CS	0.0112	240	0.0282
T-402	V = 0.50 m ³	HDPE	0.0005	240	0.0006
T-403	V = 2.20 m ³	CS	0.0111	240	0.0279
T-404	V = 17.4 m ³	CS	0.0126	240	0.0316
ΠΕΡΙΟΧΗ 400 ΣΥΝΟΛΟ					0.0883
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΑΓΟΡΑΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (M\$)					0.54
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ (M\$)					FCI = 2.71

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Β.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΣΤΟ UNISIM DESIGN

Ο σχεδιασμός της μονάδας ανάκτησης αντιοξειδωτικών γίνεται με βάση την εβδομαδιαία παροχή SCGs για τον Δήμο Πατρέων, η οποία είναι 21t/week. Τα SCGs περιέχουν 65% υγρασία, συνεπώς η συνολική παροχή είναι 60,900 kg/week. Παρακάτω παρουσιάζεται στην Εικόνα Β.1 το διάγραμμα ροής τη διεργασίας στο Unisim και στον Πίνακα Β.1 παρουσιάζονται αναλυτικά τα ισοζύγια μάζας των ρευμάτων της διεργασίας ανάκτησης των αντιοξειδωτικών.



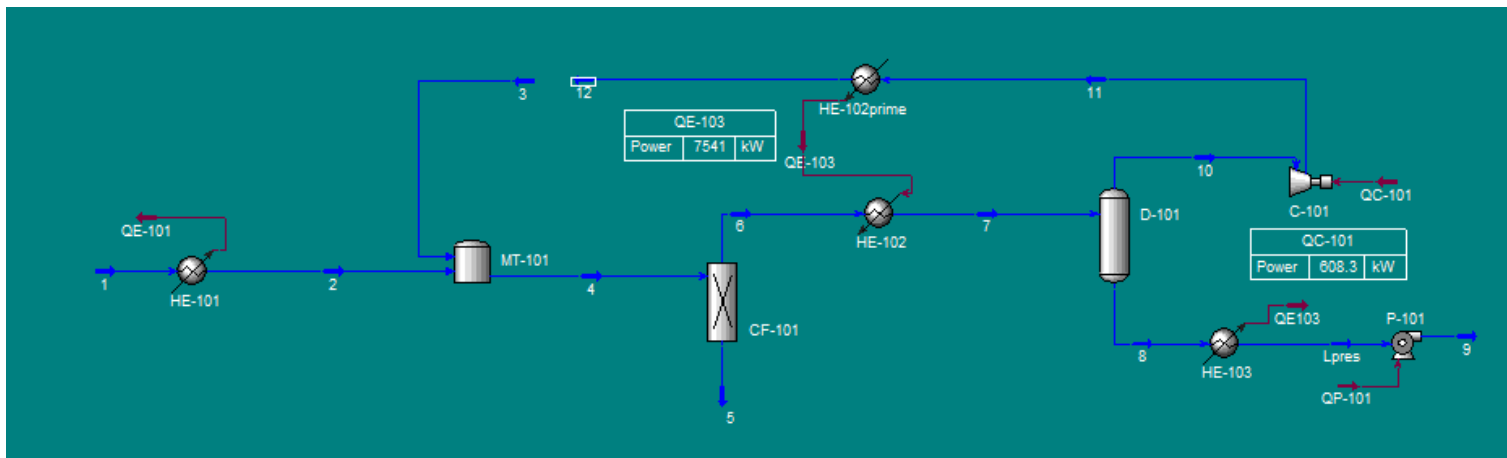
ΕΙΚΟΝΑ Β.1: Διάγραμμα ροής διεργασίας ανάκτησης αντιοξειδωτικών

ΠΙΝΑΚΑΣ Β.1: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων διεργασίας ανάκτησης αντιοξειδωτικών

Ρεύμα	1	2	3	4 (sparger)	5	6
Θερμοκρασία (°C)	25	25	25	120	60	4
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	2,625.00	0.0	0.0	0.0	2,625.00	36.75
H ₂ O	4,987.50	0.0	8,400	1,444.00	14,831.00	10,614.00
EtOH	0.0	2,100.00	0.0	0.0	2,100.00	2,100.00
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	7,613.00	2,100.00	8,400	1,444.00	19,556.25	12,750
Ρεύμα	7	8	9	10	11	12
Θερμοκρασία (°C)	63.30	63.30	4	103	103	25
Πίεση (bar)	0.25	0.25	1.1	1.1	1.1	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	0.00	0.00	2,588.30	2,588.30	0.00	0.00
Αντιοξειδωτικά	0.00	36.75	0.0	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	10,559.00	55.08	4,217.50	0.00	4,217.10	14,776
EtOH	2,100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2,100
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	12,659	91.93	6,805	2,588	4,217	16,876

B.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ ΣΤΟ UNISIM DESIGN

Η διεργασία ανάκτησης του ελαίου βασίζεται στο εναπομένον SCG Cake από την διεργασία ανάκτησης αντιοξειδωτικών, το οποίο έχει παροχή 20,466 kg/week. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα Β.2 και τα ισοζύγια μάζας παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.2.



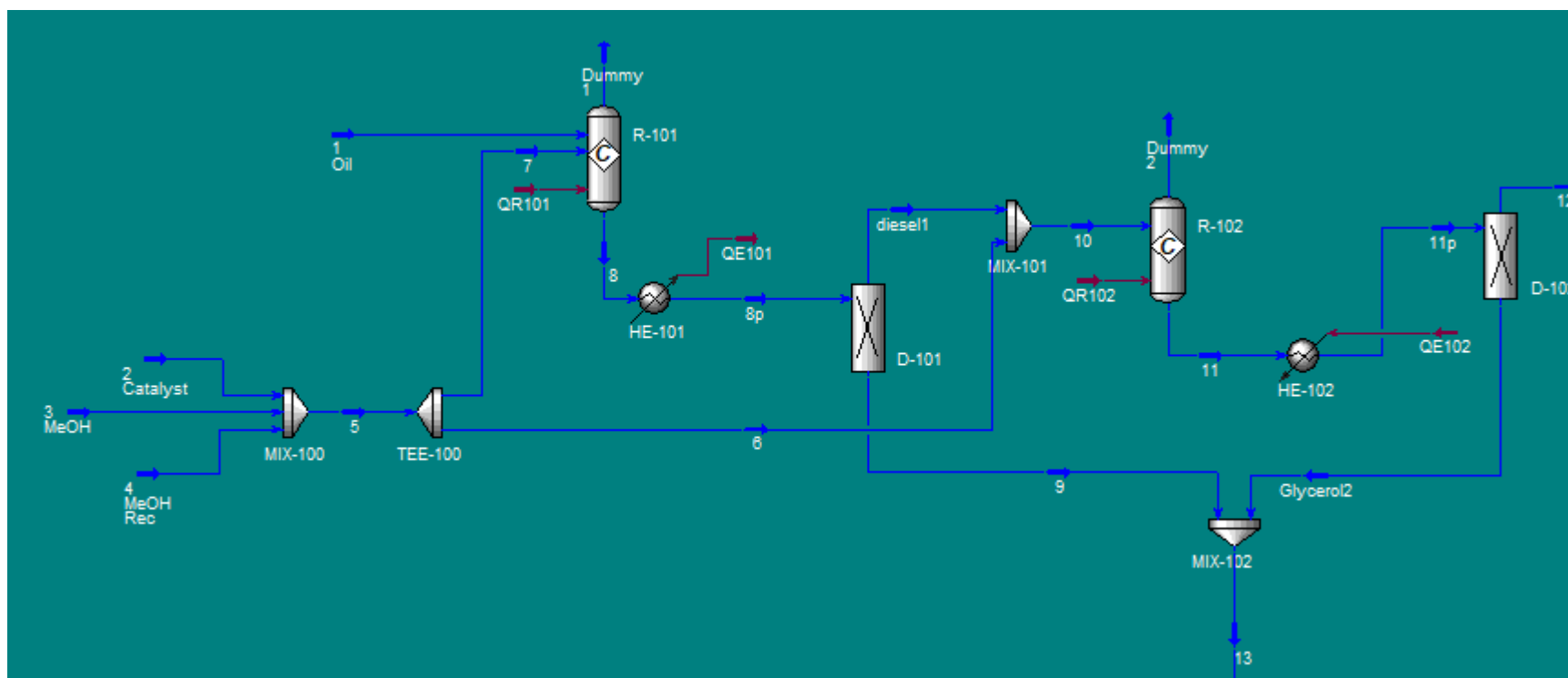
ΕΙΚΟΝΑ Β.2: Διάγραμμα ροής διεργασίας ανάκτησης ελαίου

ΠΙΝΑΚΑΣ Β.2: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων διεργασίας ανάκτησης ελαίου

Ρεύμα	1	2	3	4	5	6
Θερμοκρασία (°C)	103	41.7	68.7	66.7	66.7	66.9
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	2,588.25	2,588.25	0.00	2,588.25	2,207.10	0.00
Έλαιο SCG	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	380.52
η-Εξάνιο	0.00	0.00	58,236	58,236	0.00	58,236
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	2,588	2,588	58,236	60,824	2,207	58,616
Ρεύμα	7	8	9	10	11	12
Θερμοκρασία (°C)	130	130	25	103	148	68.61
Πίεση (bar)	0. 5	0. 5	1	1.1	1.03	1
Παροχές (kg/h)						
SCG	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Έλαιο SCG	380.52	380.52	380.52	0.00	0.00	0.00
η-Εξάνιο	58,236	3.08	3.08	58,233	58,233	58,233
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	12,659	384	384	58,233	58,233	16,876

B.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΟ UNISIM DESIGN

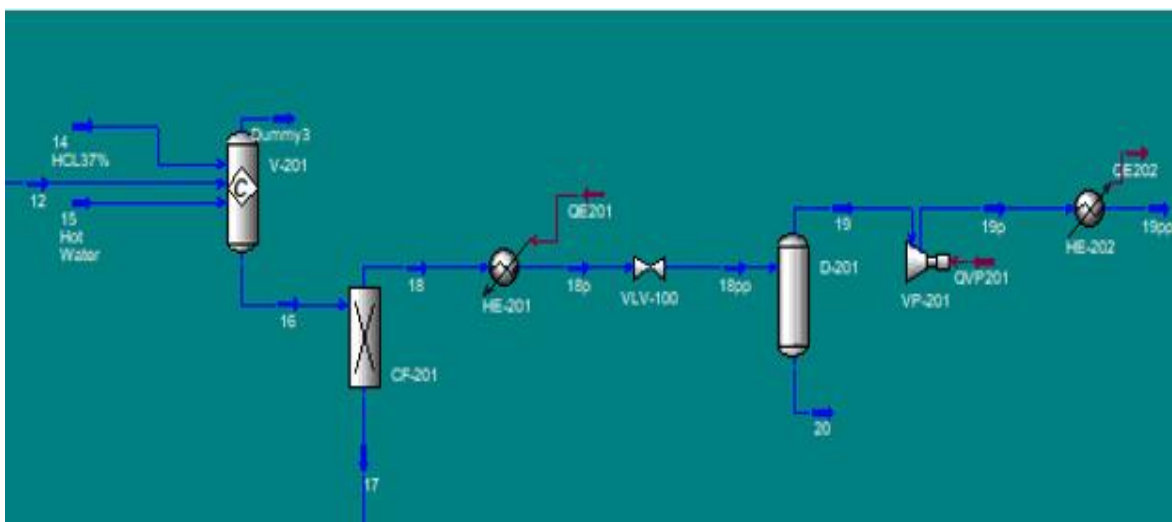
Η παραγωγή βιοντίζελ ακολουθεί την ανάκτηση του ελαίου, το οποίο καλείται ως Triolein στην προσομοίωση στο Unisim. Η μαζική παροχή του ελαίου ανέρχεται στα 380.52kg/h. Στις Εικόνες B.3, B.4 και B.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής των περιοχών 100, 200 και 300 αντίστοιχα. Στους Πίνακες B.3, B.4 και B.5 παρουσιάζονται τα ισοζύγια μάζας για τις περιοχές 100, 200 και 300 αντίστοιχα.



ΕΙΚΟΝΑ B.3: Διάγραμμα ροής περιοχής (100) μετατροπής ελαίου σε biodiesel

ΠΙΝΑΚΑΣ Β.3: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων περιοχής (100) μετατροπής ελαίου σε bio-diesel

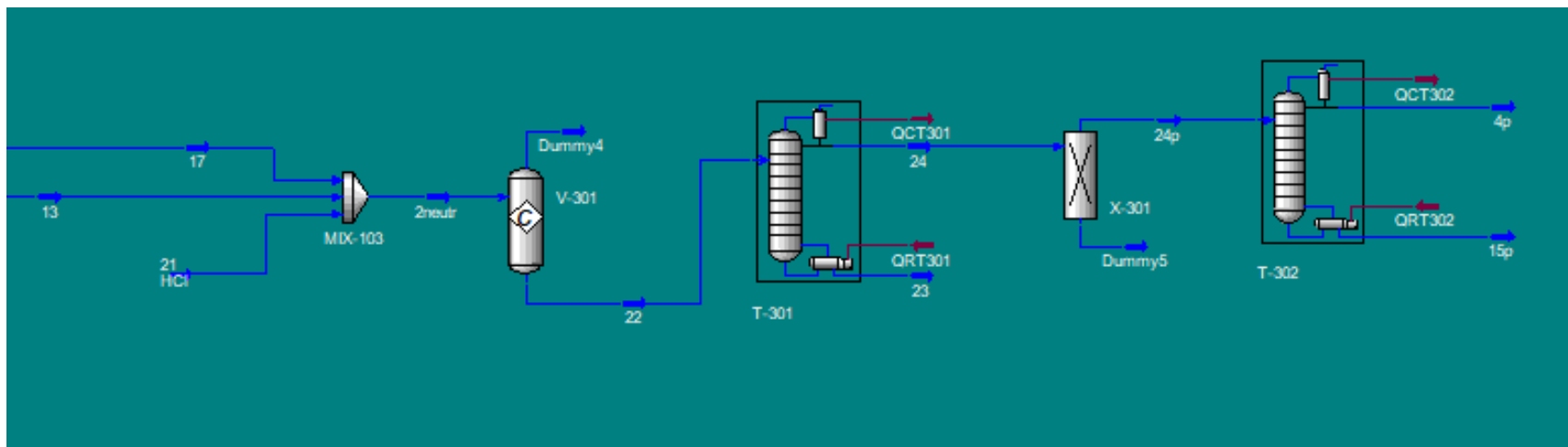
Ρεύμα	1	2	3	4	5	6	7
Θερμοκρασία (°C)	25	25	25	64.54	44.5	44.5	44.5
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)							
Triolein	380.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MeOH	0.00	6.98	34.33	41.31	82.62	16.525	66.095
NaOMe	0.00	2.33	0.00	0.00	2.33	0.4655	1.8620
Biodiesel	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γλυκερίνη	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Νερό	0.00	0.00	0.00	0.0228	0.0228	0.004	0.0188
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	380.52	9.31	34.33	41.35	84.97	16.99	67.98
Ρεύμα	8	9	10	11	12	13	
Θερμοκρασία (°C)	60	30	31	60	30	30	
Πίεση (bar)	2	1	1	1	1	1	
Παροχές (kg/h)							
Triolein	38.052	0.04	38.014	3.8014	3.7976	0.0419	
MeOH	28.916	11.57	33.87	30.16	18.10	23.63	
NaOMe	1.862	0.74	1.58	1.58	0.95	1.38	
Biodiesel	344.04	0.34	343.70	378.07	377.69	0.72	
Γλυκερίνη	35.62	35.59	0.036	3.59	0.0036	39.18	
Νερό	0.0188	0.0075	1.60	0.02	0.01	0.01	
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	448.51	48.29	417.22	417.22	400.55	64.96	



ΕΙΚΟΝΑ Β.4: Διάγραμμα ροής περιοχής (200) ανάκτησης και καθαρισμού biodiesel

ΠΙΝΑΚΑΣ Β.4: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων περιοχής (200) ανάκτησης και καθαρισμού biodiesel

Ρεύμα	12	14	15	16	17	18	19	20
Θερμοκρασία (°C)	30	25	60	51.37	51.07	52.04	75	75
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1	0.05	0.05
Παροχές (kg/h)								
Triolein	3.7976	0.00	0.00	3.8	0.0038	3.7962	0.0007	3.79
MeOH	18.10	0.00	0.00	18.30	17.21	0.91	0.91	0.0008
NaOMe	0.95	0.00	0.00	0.60	0.90	0.00	0.00	0.00
Biodiesel	377.69	0.00	0.00	377.69	0.38	377.31	0.38	376.93
Γλυκερίνη	0.0036	0.00	0.00	0.004	0.004	0.00004	0.00	0.00004
Νερό	0.01	0.4032	452.27	452.68	21.72	1.14	22.42	0.22
HCl	0.00	0.2368	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NaCl	0.00	0.00	0.00	0.38	0.3796	0.00038	0.00	0.0004
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	400.55	0.64	452.27	853.46	448.80	404.66	23.27	380.94



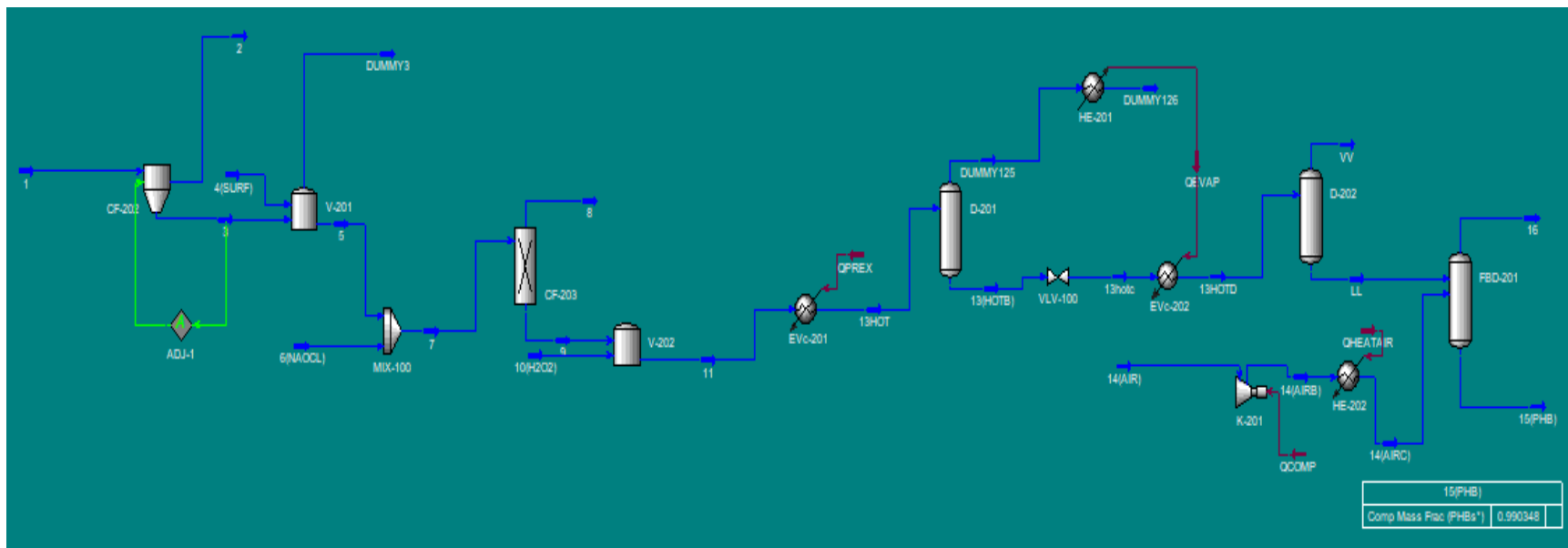
ΕΙΚΟΝΑ Β.5: Διάγραμμα ροής περιοχής (300) ανάκτησης και καθαρισμού μεθανόλης και γλυκερίνης

ΠΙΝΑΚΑΣ Β.4: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων περιοχής (300) ανάκτησης και καθαρισμού μεθανόλης και γλυκερίνης

Ρεύμα	13	17	21	22	23	24
Θερμοκρασία (°C)	30	52.06	25	63.93	133.10	92.12
Πίεση (bar)	1	1	1	1	1	1
Παροχές (kg/h)						
Triolein	0.0419	0.0038	0.0	0.0457	0.05	0.00
MeOH	23.63	17.21	0.0	41.8363	0.003	41.83
NaOMe	1.38	0.90	0.0	0.5988	0.60	0.00
Biodiesel	0.72	0.38	0.0	1.0996	0.0	1.0996
Γλυκερίνη	39.18	0.004	0.0	39.18	39.18	0.00
Νερό	0.01	21.72	1.5835	431.6460	7.20	424.44
HCl	0.0	0.00	0.93	0.00	0.00	0.00
NaCl	0.0	0.3796	0.0	1.8697	1.87	0.00
ΣΥΝΟΛΟ (kg/h)	64.96	448.80	2.514	516.28	48.9	467.38

B.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ PHB ΣΤΟ UNISIM DESIGN

Η προσομοίωση της ανάκτησης των PHB γίνεται με σκοπό τον διαχωρισμό του Cake, των στοιχείων που δεν αποτελούν PHB (non-PHBs) Και των PHB. Το διάγραμμα ροής της προσομοίωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα B.6 και τα ισοζύγια μάζας και οι συνθήκες των ρευμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα B.6.



ΕΙΚΟΝΑ B.6: Διάγραμμα ροής διεργασίας ανάκτησης PHB

ΠΙΝΑΚΑΣ Β.6: Ισοζύγια μάζας και συνθήκες ρευμάτων διεργασίας ανάκτησης PHB

Ρεύμα	P (kPa)	T (°C)	Παροχή (kg/h)	Σύσταση							
				PHB	H ₂ O	nPHB	H ₂ O ₂	NaOCl	Air	Surf	SCG
1	120	35	7,037.5	0.0512	0.6550	0.0314	-	-	-	-	0.2624
2	120	35	7,037.5	0.0512	0.6550	0.0314	-	-	-	-	0.2624
3	120	25	2,885.95	0.1249	0.7985	0.0766	-	-	-	-	-
4	120	25	1,716.00	0.21	0.6612	0.1288	-	-	-	-	-
5	120	25	3.16	-	-	-	-	-	-	1.0	-
6	120	25	1,719.00	0.2096	0.6599	0.1286	-	-	-	0.0018	-
7	120	25	968.83	-	0.7	-	-	0.3	-	-	-
8	120	25	1,511.77	-	0.6595	0.1462	-	0.1923	-	0.0021	-
9	120	25	1,176.03	0.3064	0.6936	-	-	-	-	-	-
10	120	25	19.33	-	-	-	1.0	-	-	-	-
11	120	25.56	1,195.37	0.3014	0.6824	-	0.0162	-	-	-	-
12	100	99.95	333.43	-	0.9971	-	0.0029	-	-	-	-
13	100	99.45	333.43	-	0.9971	-	0.0029	-	-	-	-
14	100	99.95	861.93	0.4180	0.5606	-	0.0213	-	-	-	-
15	50	81.58	861.93	0.4180	0.5606	-	0.0213	-	-	-	-
16	50	82.57	861.93	0.4180	0.5606	-	0.0213	-	-	-	-
17	50	82.57	352.27	-	0.9922	-	0.0078	-	-	-	-
18	50	82.57	509.66	0.7069	0.2624	-	0.0307	-	-	-	-
19	120	25	2,440.00	-	-	-	-	-	1.0	-	-
20	120	112.7	2,440.00	-	-	-	-	-	1.0	-	-
21	240	150	2,440.00	-	-	-	-	-	1.0	-	-
22	50	40.79	2,585.83	-	0.051	-	0.0053	-	0.943 6	-	-
23	50	40.79	363.83	0.9903	0.0043	-	0.0053	-	-	-	-

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Γ.1 ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Το κόστος πάγιου κεφαλαίου υπολογίζεται από το κόστος εξοπλισμού του κάθε τμήματος της μονάδας και παίζει σημαντικό ρόλο στο επενδυτικό πλάνο. Στον Πίνακα Γ.1 παρουσιάζεται το κόστος εξοπλισμού και το κόστος πάγιου κεφαλαίου για κάθε τμήμα της μονάδας.

ΠΙΝΑΚΑΣ Γ.1: Κόστος εξοπλισμού μονάδων παραγωγής προϊόντων προστιθέμενης αξίας.

Τμήματα Μονάδας	Κόστος Εξοπλισμού (M\$)	FCI (M\$)
Ανάκτηση αντιοξειδωτικών	2.14	10.70
Ανάκτηση Ελαίου	3.09	15.44
Παραγωγή Βιοντίζελ	0.54	2.71
Παραγωγή & Ανάκτηση PHBs	2.18	10.89
Παραγωγή Ενέργειας & Ατμού	1.16	5.80
ΣΥΝΟΛΟ (M\$)	9.11	45.55

Γ.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΡΗΜΑΤΙΚΩΝ ΡΟΩΝ

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τον υπολογισμό μιας ετήσιας ταμειακής ροής περιγράφεται εκτενώς στο Κεφάλαιο 5.

Το κεφάλαιο κίνησης θα δίνεται από τη σχέση

$$WC = 0.1 \cdot FC$$

Τα συνολικά έσοδα της επιχείρησης για τιμή προϊόντος 6.5\$/kg θα δίνονται από τη σχέση

$$R = P_{\text{antiox}}(t/y) \cdot \frac{40,000\$}{t} + P_{\text{biodiesel}}(t/y) \cdot \frac{937\$}{t} + P_{\text{PHB}}(t/y) \cdot \frac{3,000\$}{t}$$

Η ετήσια απόσβεση θα δίνεται από τη από το γινόμενο του FCI επί ενός ποσοστού που αναφέρεται στην μείωση της αξίας του περιουσιακού στοιχείου. Τα ετήσια αυτά ποσοστά είναι σταθερά και παρουσιάζονται στον Πίνακα Γ.2. Για τον πρώτο χρόνο το ποσοστό αυτό είναι 14.29%. Άρα για τον πρώτο χρόνο η απόσβεση θα δίνεται από τη σχέση

$$D = 0.1429 \cdot FCI$$

Τα έξοδα COMwoD θα δίνονται από τη σχέση

$$COMwoD = COM - D$$

Τα ακαθάριστα κέρδη θα δίνονται από τη σχέση

$$TI = R - COMwoD - D$$

Για φορολογία 25%, το φορολογητέο εισόδημα θα δίνεται από τη σχέση

$$IT = 0.25 \cdot TI$$

Τέλος τα καθαρά κέρδη υπολογίζονται από τη διάφορα των ακαθαρίστων κερδών με το φορολογητέο εισόδημα

$$NI = TI - IT$$

Έπειτα ακολουθείται η διαδικασία που περιεγράφηκε στο Κεφάλαιο 5 για τον υπολογισμό των CF, CCF, PVIF, NPV. Για τον υπολογισμό των χρηματικών ροών χρησιμοποιήθηκε υπολογιστικό φύλλο Excel και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα Γ.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ Γ.2: Χρηματικές ροές δυναμικότητας 15t/γ αντιστοιχιστικών, 157t/γ βιοντίζελ και 151t/γ PHB.

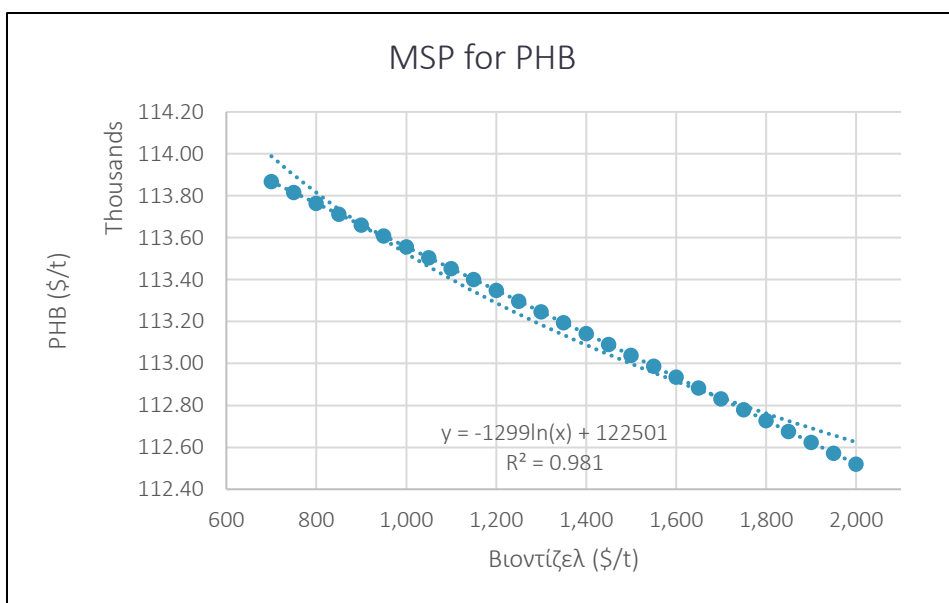
Revenues	TPC	Depreciation	Net revenues	Losses forward	Taxable	Taxes	Disc factor	Cash Income	Cash Flow	YEAR
							1.2100	-\$5,644,480	-\$6,829,821	-2
							1.1000	-\$27,333,600	-\$30,066,960	-1
							1.0000	-\$16,855,720	-\$16,855,720	0
\$1,212,467	\$12,918,225	\$6,509,952	-\$18,215,711	\$0	-\$18,215,711	\$0	0.9091	-\$11,705,758	-\$10,641,598	1
\$1,212,467	\$12,918,225	\$11,156,664	-\$22,862,423	-\$18,215,711	-\$41,078,133	\$0	0.8264	-\$11,705,758	-\$9,674,180	2
\$1,212,467	\$12,918,225	\$7,967,744	-\$19,673,503	-\$41,078,133	-\$60,751,636	\$0	0.7513	-\$11,705,758	-\$8,794,709	3
\$1,212,467	\$12,918,225	\$5,689,944	-\$17,395,703	-\$60,751,636	-\$78,147,339	\$0	0.6830	-\$11,705,758	-\$7,995,190	4
\$1,212,467	\$12,918,225	\$4,068,151	-\$15,773,909	-\$78,147,339	-\$93,921,248	\$0	0.6209	-\$11,705,758	-\$7,268,355	5
\$1,212,467	\$12,918,225	\$4,063,595	-\$15,769,354	-\$93,921,248	-\$109,690,601	\$0	0.5645	-\$11,705,758	-\$6,607,595	6
\$1,212,467	\$12,918,225	\$4,068,151	-\$15,773,909	-\$109,690,601	-\$125,464,511	\$0	0.5132	-\$11,705,758	-\$6,006,905	7
\$1,212,467	\$12,918,225	\$2,031,798	-\$13,737,556	-\$125,464,511	-\$139,202,066	\$0	0.4665	-\$11,705,758	-\$5,460,823	8
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$139,202,066	-\$150,907,825	\$0	0.4241	-\$11,705,758	-\$4,964,384	9
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$150,907,825	-\$162,613,583	\$0	0.3855	-\$11,705,758	-\$4,513,077	10
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$162,613,583	-\$174,319,341	\$0	0.3505	-\$11,705,758	-\$4,102,797	11
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$174,319,341	-\$186,025,100	\$0	0.3186	-\$11,705,758	-\$3,729,815	12
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$186,025,100	-\$197,730,858	\$0	0.2897	-\$11,705,758	-\$3,390,741	13
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$197,730,858	-\$209,436,616	\$0	0.2633	-\$11,705,758	-\$3,082,492	14
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$209,436,616	-\$221,142,375	\$0	0.2394	-\$11,705,758	-\$2,802,265	15

\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$221,142,375	-\$232,848,133	\$0	0.2176	-\$11,705,758	-\$2,547,514	16
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$232,848,133	-\$244,553,891	\$0	0.1978	-\$11,705,758	-\$2,315,922	17
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$244,553,891	-\$256,259,649	\$0	0.1799	-\$11,705,758	-\$2,105,384	18
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$256,259,649	-\$267,965,408	\$0	0.1635	-\$11,705,758	-\$1,913,985	19
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$267,965,408	-\$279,671,166	\$0	0.1486	-\$11,705,758	-\$1,739,986	20
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$279,671,166	-\$291,376,924	\$0	0.1351	-\$11,705,758	-\$1,581,806	21
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$291,376,924	-\$303,082,683	\$0	0.1228	-\$11,705,758	-\$1,438,005	22
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$303,082,683	-\$314,788,441	\$0	0.1117	-\$11,705,758	-\$1,307,278	23
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$314,788,441	-\$326,494,199	\$0	0.1015	-\$11,705,758	-\$1,188,434	24
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$326,494,199	-\$338,199,958	\$0	0.0923	-\$11,705,758	-\$1,080,395	25
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$338,199,958	-\$349,905,716	\$0	0.0839	-\$11,705,758	-\$982,177	26
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$349,905,716	-\$361,611,474	\$0	0.0763	-\$11,705,758	-\$892,888	27
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$361,611,474	-\$373,317,232	\$0	0.0693	-\$11,705,758	-\$811,716	28
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$373,317,232	-\$385,022,991	\$0	0.0630	-\$11,705,758	-\$737,924	29
\$1,212,467	\$12,918,225		-\$11,705,758	-\$385,022,991	-\$396,728,749	\$0	0.0573	-\$7,427,958	-\$425,686	30
									#####	

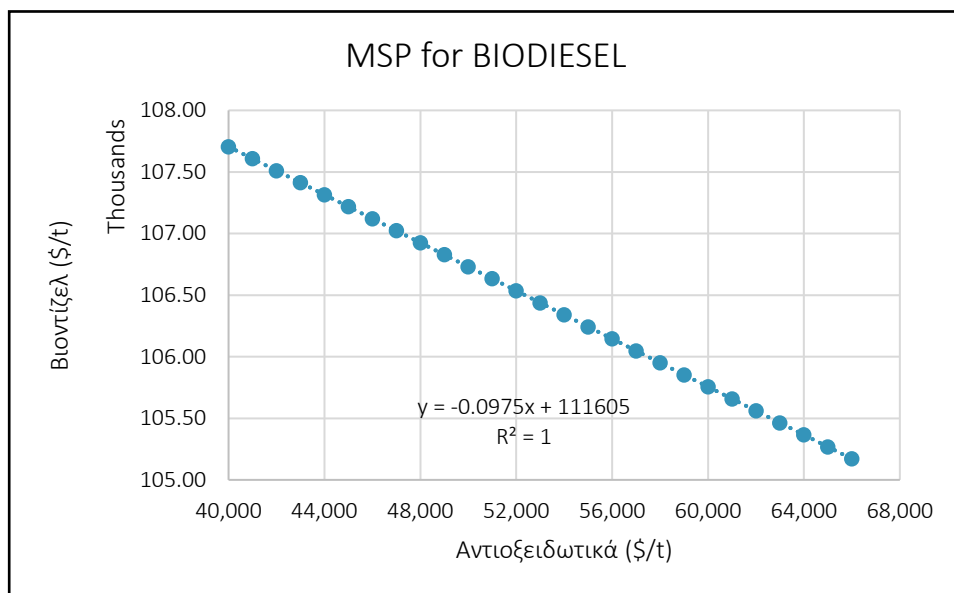
Γ.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΛΑΧΙΣΤΗΣ ΤΙΜΗΣ ΠΩΛΗΣΗΣ

Ένας παράγοντας που εξετάζεται για την βελτίωση του επενδυτικού πλάνου είναι η ελάχιστη τιμή πώλησης (Minimum Selling Price) των προϊόντων. Ειδικότερα, αναζητείται η ελάχιστη τιμή για την οποία μηδενίζεται η τελική καθαρή παρούσα αξία (NPV=0). Παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή της ελάχιστης τιμής ενός εκ των τριών προϊόντων, διατηρώντας σταθερή την τιμή του ενός και μεταβάλλοντας σε κάποια λογικά όρια την τιμή του 3^{ου} προϊόντος. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η μεταβολή της τιμής των προϊόντων.

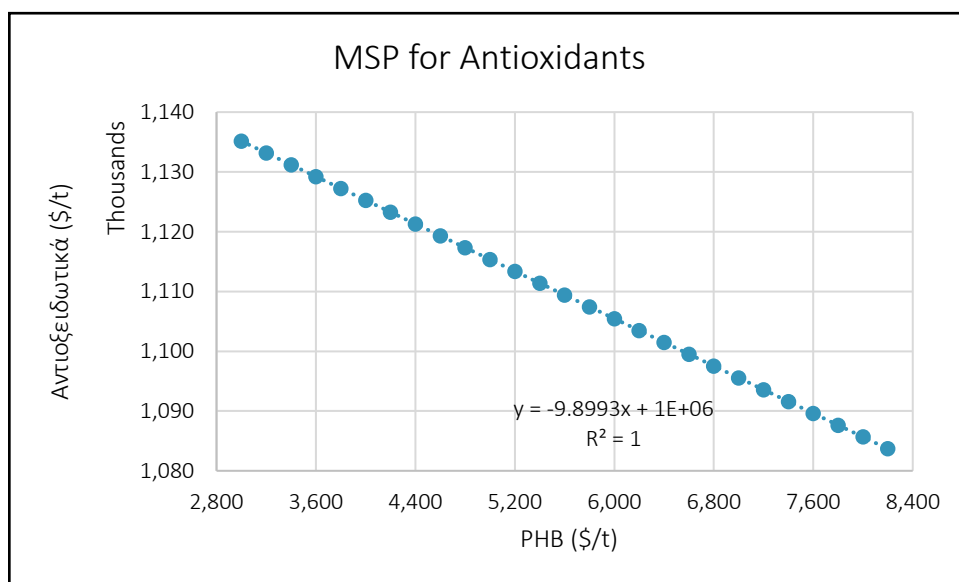
Antioxidants 40,000 \$/t	
Biodiesel	PHB
\$700.00	\$113,867.44
\$750.00	\$113,815.64
\$800.00	\$113,763.83
\$850.00	\$113,712.03
\$900.00	\$113,660.22
\$950.00	\$113,608.42
\$1,000.00	\$113,556.61
\$1,050.00	\$113,504.81
\$1,100.00	\$113,453.01
\$1,150.00	\$113,401.20
\$1,200.00	\$113,349.40
\$1,250.00	\$113,297.59
\$1,300.00	\$113,245.79
\$1,350.00	\$113,193.98
\$1,400.00	\$113,142.18
\$1,450.00	\$113,090.37
\$1,500.00	\$113,038.57
\$1,550.00	\$112,986.76
\$1,600.00	\$112,934.96
\$1,650.00	\$112,883.16
\$1,700.00	\$112,831.35
\$1,750.00	\$112,779.55
\$1,800.00	\$112,727.74
\$1,850.00	\$112,675.94
\$1,900.00	\$112,624.13
\$1,950.00	\$112,572.33
\$2,000.00	\$112,520.52



PHB	3,000 \$/t
Antioxidants	Biodiesel
\$40,000.00	\$107,705.48
\$41,000.00	\$107,607.98
\$42,000.00	\$107,510.48
\$43,000.00	\$107,412.99
\$44,000.00	\$107,315.49
\$45,000.00	\$107,217.99
\$46,000.00	\$107,120.49
\$47,000.00	\$107,022.99
\$48,000.00	\$106,925.49
\$49,000.00	\$106,828.00
\$50,000.00	\$106,730.50
\$51,000.00	\$106,633.00
\$52,000.00	\$106,535.50
\$53,000.00	\$106,438.00
\$54,000.00	\$106,340.50
\$55,000.00	\$106,243.01
\$56,000.00	\$106,145.51
\$57,000.00	\$106,048.01
\$58,000.00	\$105,950.51
\$59,000.00	\$105,853.01
\$60,000.00	\$105,755.52
\$61,000.00	\$105,658.02
\$62,000.00	\$105,560.52
\$63,000.00	\$105,463.02
\$64,000.00	\$105,365.52
\$65,000.00	\$105,268.02
\$66,000.00	\$105,170.53



Biodiesel 930 \$/t	
PHB	Antioxidants
\$3,000.00	\$1,135,153.24
\$3,200.00	\$1,133,173.38
\$3,400.00	\$1,131,193.51
\$3,600.00	\$1,129,213.65
\$3,800.00	\$1,127,233.78
\$4,000.00	\$1,125,253.92
\$4,200.00	\$1,123,274.06
\$4,400.00	\$1,121,294.19
\$4,600.00	\$1,119,314.33
\$4,800.00	\$1,117,334.46
\$5,000.00	\$1,115,354.60
\$5,200.00	\$1,113,374.74
\$5,400.00	\$1,111,394.87
\$5,600.00	\$1,109,415.01
\$5,800.00	\$1,107,435.14
\$6,000.00	\$1,105,455.28
\$6,200.00	\$1,103,475.42
\$6,400.00	\$1,101,495.55
\$6,600.00	\$1,099,515.69
\$6,800.00	\$1,097,535.83
\$7,000.00	\$1,095,555.96
\$7,200.00	\$1,093,576.10
\$7,400.00	\$1,091,596.23
\$7,600.00	\$1,089,616.37
\$7,800.00	\$1,087,636.51
\$8,000.00	\$1,085,656.64
\$8,200.00	\$1,083,676.78



Γ.4 ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Οι τιμές για το κόστος των πρώτων υλών πάρθηκαν από την ιστοσελίδα www.alibaba.com. Ο υπολογισμός του κόστους των θρεπτικών υλικών για την παραγωγή PHB υπολογίστηκε από υπολογιστικό φύλλο Excel. Τα κόστη των πρώτων υλών συνοψίζονται στον Πίνακα Γ.3. Στον Πίνακα Γ.4 υπολογίζεται αναλυτικά το κόστος των πρώτων υλών με βάση την παροχή τους. Επίσης, στον Πίνακα Γ.5 παρουσιάζεται το κόστος των θρεπτικών υλικών για την παραγωγή των PHBs.

ΠΙΝΑΚΑΣ Γ.3: Κόστος πρώτων υλών

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΚΟΣΤΟΣ (\$/t)
ΑΙΘΑΝΟΛΗ	671.74
ΕΞΑΝΙΟ	1,000.00
ΜΕΘΑΝΟΛΗ	400.00
NaOMe 25% w/w	1,000.00
HCl 37% w/w	600.00
ΜΕΘΑΝΙΟ (LNG)	526.50
CAH ₂ O ₂ (LIME)	100.00
NaOCl	300.00
SURFACTANT	200.00
H ₂ O ₂	400.00

Πίνακας Γ.4: Υπολογισμός κόστους πρώτων υλών

Πρώτες Ύλες							
EtOH	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	C _{EtOH} (\$/L)	C _{EtOH} (\$/t)	C _{pEtOH} (\$/h)	C _{pEtOH} (\$/y)	C _{pEtOH} (M\$/y)
(once, Batch 8h)	2.1	873.60	0.53	\$ 671.74	\$ 1,410.65	\$ 11,285.17	0.0113
Hexane	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	-	C _{Hexane} (\$/t)	C _{pHexane} (\$/h)	C _{pHexane} (\$/y)	C _{pHexane} (M\$/y)
(once, Batch 8h)	58.24	24,226.02	-	\$ 1,000.00	\$ 58,235.63	\$ 465,885.00	0.4659
MeOH	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	-	C _{MeOH} (\$/t)	C _{pMeOH} (\$/h)	C _{pMeOH} (\$/y)	C _{pMeOH} (M\$/y)
(whats left)	0.03	14.28	-	\$ 400.00	\$ 13.73	\$ 5,712.18	0.0057
NaOMe 25% w/w	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	-	C _{pw} (\$/t)	C _{p pw} (\$/h)	C _{p pw} (\$/y)	C _{p pw} (M\$/y)
	0.00931	3.8730		1000	9.31	3,872.96	0.0039
HCl 37% w/w	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	-	C _{pw} (\$/t)	C _{p pw} (\$/h)	C _{p pw} (\$/y)	C _{p pw} (M\$/y)
	0.00315351	1.3119		600	1.892106	787.12	0.0008
Methane	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	C _{EtOH} (\$/L)	C _{Methane} (\$/t)	C _{pMethane} (\$/h)	C _{pMethane} (\$/y)	C _{pMethane} (M\$/y)
(power gen LNG)	0.0178	148.1316	0.78	526.5	9.3717	77,991.29	0.08
Lime (CaH₂O₂)	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	-	C _{Lime} (\$/t)	C _{pLime} (\$/h)	C _{pLime} (\$/y)	C _{pLime} (M\$/y)
(power gen)	0.0033	27.4626		100	0.33	2,746.26	0.0027
Θρεπτικά	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	-	C _{pw} (\$/m ³)	C _{p pw} (\$/h)	C _{p pw} (\$/y)	C _{p pw} (M\$/y)
-	-	-		17.15	-	-	0.0502
NaOCl	Παροχή (t/h)	Παροχή (t/y)	-	C _{pw} (\$/t)	C _{p pw} (\$/h)	C _{p pw} (\$/y)	C _{p pw} (M\$/y)
	0.29065	120.9104		300	87.195	36,273.12	0.0363
							C_{RM} (M\$/y)
							0.6548

ΠΙΝΑΚΑΣ Γ.5: Υπολογισμός κόστους θρεπτικών υλικών για παραγωγή PHBs

	Price(\$/kg)	PHB
Yeast Extract	\$ 5.00	0.00
Citric acid	\$ 0.85	0.00
K ₂ HPO ₄	\$ 2.00	0.00
KH ₂ PO ₄	\$ 1.65	1.50
MgSO ₄	\$ 0.42	0.00
MgCl ₂	\$ 0.20	0.00
MgCO ₃	\$ 0.70	0.00
KCl	\$ 0.30	0.00
Na ₂ HPO ₄	\$ 1.30	0.00
NaH ₂ PO ₄	\$ 1.60	9.00
NaCl	\$ 0.20	0.00
Na ₂ SO ₄	\$ 0.14	0.00
CaCl ₂	\$ 0.14	0.00
(NH ₄) ₂ SO ₄	\$ 0.14	1.00
NH ₄ H ₂ PO ₄	\$ 0.85	0.00
MnSO ₄	\$ 0.60	0.20
Stearic Acid	\$ 1.00	0.00
CH ₃ COONH ₄	\$ 1.20	0.00
Sodium Citrate	\$ 1.00	0.00
Sodium Acetate	\$ 1.00	0.00
Casamino Acid	\$ 0.70	0.00
NH ₄ Cl	\$ 0.45	0.00
CSL	\$ 0.30	0.00
Peptone	\$ 5.00	0.00
	UNIT PRICE	
	(\$/m³)	\$ 17.14