

ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΗΣ 1,3-ΠΡΟΠΑΝΟΔΙΟΛΗΣ ΚΑΙ n-ΒΟΥΤΑΝΟΛΗΣ**Π. Σαλωμίδη¹, Ο.Α Μιχαλοπούλου¹, Ε. Δέσκαλι¹, Ι. Κούκος^{1,*}**¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο, 26504 Πάτρα, Ελλάδα(*i.kookos@chemeng.upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η τέχνο-οικονομική μελέτη της βιοτεχνολογικής παραγωγής της 1,3-προπανοδιόλης (1,3-PDO) και της n-Βουτανόλης από ανανεώσιμες πρώτες ύλες όπως η γλυκερόλη και η γλυκόζη αντίστοιχα. Ο σχεδιασμός της παραγωγής και ανάκτησης της 1,3-PDO σε βιομηχανική κλίμακα πραγματοποιήθηκε για διάφορες δυναμικότητες. Το τμήμα της παραγωγής (upstream process) σχεδιάστηκε με βάση πειραματικά δεδομένα εργαστηριακής κλίμακας, ενώ για την ανάκτηση (downstream process) του προϊόντος χρησιμοποιήθηκε εξατμιστήρας μηχανικής ανασυμπίεσης ατμού (MVR) καθώς και σύστημα δυο αποστακτικών στηλών, επιτυγχάνοντας καθαρότητα 1,3-PDO 99 % w/w. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας με στόχο την εκτίμηση της ελάχιστης τιμής πώλησης (MSP) της 1,3-PDO για διαφορετικές ετήσιες δυναμικότητες και κόστος αγοράς πρώτων υλών. Το MSP της 1,3-PDO βρέθηκε να κυμαίνεται από 1.4 έως 2.9 \$/kg. Για την παραγωγή της n-Βουτανόλης προτείνεται η χρήση in situ μεθόδου διαχωρισμού, η οποία προβλέπει τη συνεχή απομάκρυνση του προϊόντος από το εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Για το λόγο αυτό σχεδιάστηκε ένα λεπτομερές υπολογιστικό μοντέλο που λαμβάνει υπόψη την κινητική της αντίδρασης καθώς και την παρεμπόδιση που οφείλεται στην τοξικότητα που εμφανίζει η n-Βουτανόλη σε συγκεντρώσεις άνω των 11 g/L. Η τελική συγκέντρωση της n-Βουτανόλης στο τμήμα παραγωγής της φτάνει τα 95 g/L.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξάντληση των ορυκτών πόρων, η αλλαγή του κλίματος και η υψηλή ζήτηση για τρόφιμα, ενέργεια, χημικά και υλικά αποτελούν μείζονα προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει η σύγχρονη κοινωνία και η επιστημονική κοινότητα. Οι βιομηχανίες που βασίζονται στη βιοτεχνολογική παραγωγή αγαθών αποσκοπούν στην αντικατάσταση χημικών προϊόντων που παράγονται από το αργό πετρέλαιο με χημικές ουσίες που παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες όπως η βιομάζα^[1]. Ένα εκμεταλλεύσιμο βιομηχανικό παραπροϊόν, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πρώτη ύλη, είναι και η ακατέργαστη γλυκερόλη. Η ακατέργαστη γλυκερόλη είναι το κύριο παραπροϊόν στη βιομηχανία παραγωγής βιοντίζελ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλούς τρόπους, συμπεριλαμβανομένης και της μικροβιακής μετατροπής της σε 1,3-PDO. Η κύρια εφαρμογή της 1,3-PDO είναι η παραγωγή τερεφθαλικού πολυτριμεθυλενίου (PPT). Το πολυμερές αυτό χρησιμοποιείται σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και αποτελεί επιπλέον ανταγωνιστικό προϊόν του τεραφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Επιπροσθέτως η 1,3-PDO χρησιμοποιείται για την βελτίωση ιδιοτήτων σε διαλύτες, απορρυπαντικά και προϊόντα καλλωπισμού. Από την άλλη, η n-Βουτανόλη βρίσκει ευρεία εφαρμογή ως διαλύτης στη παρασκευή φαρμάκων, πολυμερών και ρητινών.

Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχεδιασμό του τμήματος παραγωγής της 1,3-PDO σε βιομηχανική κλίμακα βασίστηκαν στη μελέτη των Wilkens et al.^[2]. Το τμήμα της ανάκτησης αποτελείται από έναν εξατμιστήρα τύπου MVR και δυο αποστακτικές στήλες που λειτουργούν σε χαμηλή πίεση. Τόσο το τμήμα παραγωγής όσο και το τμήμα της ανάκτησης της 1,3-PDO προσομοιώθηκαν στα εμπορικά λογισμικά GAMS και UNISIM αντίστοιχα.

Η παραγωγή της n-βουτανόλης σε αντιδραστήρα batch παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα που οφείλονται κυρίως στην παρεμπόδιση της n-Βουτανόλης σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 11 g/L. Για το λόγο επιλέχθηκε in situ παραγωγή και ανάκτηση της σε διεργασία fed-batch, το οποίο επιτυγχάνεται με ανάκτηση υπό κενό και επιστροφή της βιομάζας στον αντιδραστήρα. Το κινητικό μοντέλο για τη παραγωγή της n-Βουτανόλης στηρίχτηκε στην εργασία των Mulchandani και Volesky^[3]. Η προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής και ταυτόχρονης ανάκτησης της n-βουτανόλης προσομοιώθηκε στο εμπορικό λογισμικό Matlab και επιτυγχάνεται συγκέντρωση πάνω από 95 g/L σε διάρκεια 60 h.

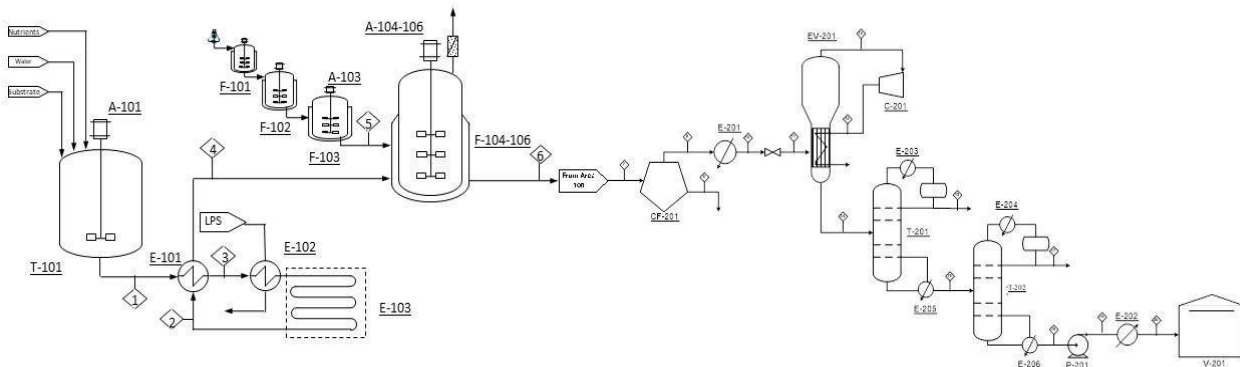
ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής για τη διεργασία παραγωγής και ανάκτησης της 1,3-PDO. Το τμήμα της παραγωγής του προϊόντος αποτελεί μια κλασική διεργασία βιομετατροπής^[8-9]. Η διεργασία ξεκινά με την ανάμειξη πρώτων υλών, δηλαδή της γλυκερόλης και των υπόλοιπων θρεπτικών σε δοχείο ανάμειξης (V-101). Η ομογενοποιημένη τροφοδοσία που εξέρχεται από το δοχείο ανάμειξης κατευθύνεται σε σύστημα αποστείρωσης, το οποίο αποτελείται από δύο εναλλάκτες θερμότητας (E-101, E-102) και έναν σωλήνα (holding tube). Στον πρώτο εναλλάκτη η θερμοκρασία της τροφοδοσίας αυξάνεται χρησιμοποιώντας ως θερμό ρεύμα την αποστειρωμένη θερμή τροφοδοσία όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Η τροφοδοσία έπειτα εισάγεται στον δεύτερο εναλλάκτη, όπου θερμαίνεται με χρήση ατμού χαμηλής πίεσης (LPS) και στην συνέχεια παραμένει στο holding tube για μικρό χρονικό διάστημα. Η αποστειρωμένη τροφοδοσία εισάγεται στον πρώτο εναλλάκτη εκ νέου με σκοπό να θερμάνει την μη αποστειρωμένη τροφοδοσία όπως προαναφέρθηκε. Το ρεύμα αυτό προωθείται στη συστοιχία των βιοαντιδραστήρων όπου λαμβάνει χώρα η ζύμωση αφού πρώτα προστεθούν στο μέσο οι μικροοργανισμοί. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών γίνεται στους αντιδραστήρες παραγωγής εμβολίου (seed fermentors) οι οποίοι αποτελούν ένα σύστημα κλιμακωτών σε μέγεθος βιοαντιδραστήρων. Κάθε seed fermentor αποτελεί το 10% σε μέγεθος του επόμενου ξεκινώντας από τον κύριο βιοαντιδραστήρα μέχρι ο τελευταίος να προσεγγίσει διαστάσεις εργαστηριακού δοχείου. Το τελικό προϊόν της ζύμωσης λαμβάνεται και έπειτα διαχωρίζεται από τα παραπροϊόντα (downstream process) ως εξής. Αρχικά το μίγμα της ζύμωσης τροφοδοτείται σε φυγοκεντρικό διαχωριστή με σκοπό την απομάκρυνση στερεών συστατικών (βιομάζα, θρεπτικά συστατικά). Το εξερχόμενο μείγμα τροφοδοτείται σε εναλλάκτη θερμότητας με σκοπό να μετατραπεί σε κορεσμένο υγρό και στην συνέχεια τροφοδοτείται σε εξατμιστήρα τύπου MVR ώστε να απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα νερού. Στο στάδιο αυτό ο εξερχόμενος ατμός, συμπιέζεται και ανακυκλοφορεί ως θερμαντικό μέσο με σκοπό την μείωση των θερμικών απαιτήσεων του εξατμιστήρα. Το ρεύμα που εξέρχεται από το κάτω μέρος του εξατμιστήρα τροφοδοτείται σε αποστακτική στήλη όπου γίνεται η απομάκρυνση της υπολειπόμενης ποσότητας νερού αλλά και των πιο πτητικών προϊόντων (βουτυρικό οξύ, οξικό οξύ). Για την ανάκτηση της 1,3-PDO σε ποσοστό 99 % w/w, το μίγμα του γαλακτικού οξέος και της 1,3-προπανοδιόλης διαχωρίζονται στην αποστακτική στήλη T-202. Τέλος, το προϊόν βάσης (1,3- PDO) αποθηκεύεται στο δοχείο V-201.

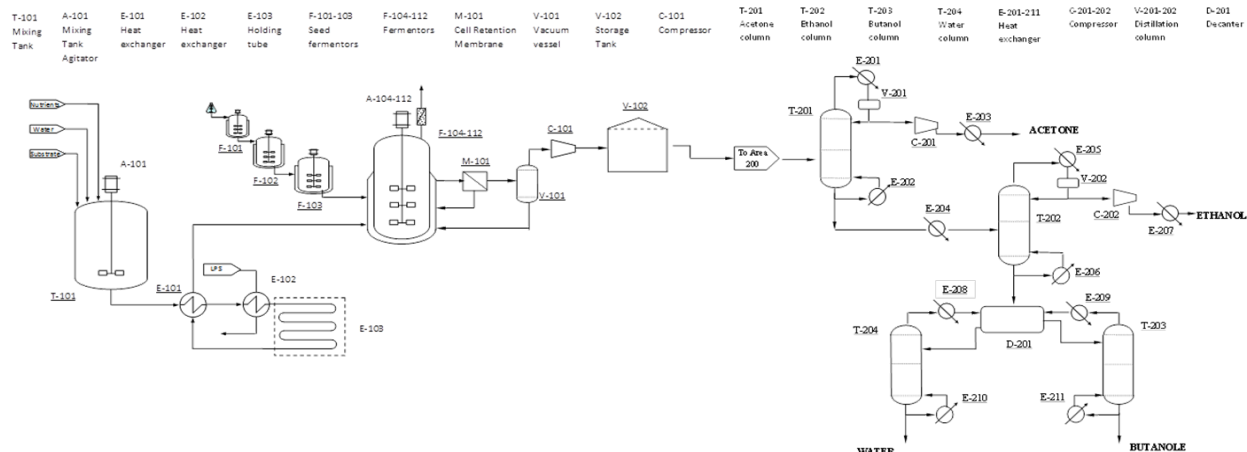
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής για την παραγωγή και την ανάκτηση της n-βουτανόλης. Το κύριο εμπόδιο που πρέπει να ξεπεραστεί στη διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης είναι η τοξικότητα της n-βουτανόλης που δρα παρεμποδιστικά ως προς την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Για αυτό είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μιας μεθόδου in situ διαχωρισμού, η οποία προβλέπει συνεχή απομάκρυνση του προϊόντος από το εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί η τοξικότητα της n-βουτανόλης και να αυξηθεί σημαντικά η τελική συγκέντρωση του προϊόντος του upstream της συνολικής διεργασίας.

Η μέθοδος που επιλέγεται είναι η ανάκτηση υπό κενό ώστε να γίνει διαχωρισμός δύο φάσεων, όπου η μία θα είναι πλούσια σε νερό και η άλλη εμπλουτισμένη με προϊόν. Στο τμήμα αυτό, έπειτα από το βιοαντιδραστήρα, ακολουθεί μία μεμβράνη μικροδιάθλιξης, η οποία συγκρατεί τα βακτηριακά κύτταρα, ώστε αυτά να μην οδηγηθούν στις διεργασίες ανάκτησης. Επειδή τα κύτταρα εξέρχονται καθ' όλη τη διάρκεια της ζύμωσης, και όχι μόνο μετά την ολοκλήρωσή της, είναι ακόμα ενεργά για αυτό και επιστρέφουν στον βιοαντιδραστήρα. Τα υπόλοιπα συστατικά οδηγούνται σε ένα δοχείο που λειτουργεί υπό κενό (0.066 bar, T=37°C), όπου γίνεται διαχωρισμός υγρής και αέριας φάσης. Η αέρια φάση είναι πλούσια στα κύρια προϊόντα (ABE) λόγω της υψηλότερης πητικότητας αυτών σε σχέση με το νερό και σε αυτό το σημείο η συγκέντρωση της βουτανόλης αγγίζει τα 95 g·L⁻¹. Στη συνέχεια το ρεύμα αυτό διέρχεται από συμπιεστή ο οποίος επαναφέρει την πίεση στην ατμοσφαιρική και οδηγείται στις διεργασίες του downstream. Προκειμένου να διατηρηθεί ο όγκος του βιοαντιδραστήρα σταθερός, δεδομένης της υπάρξης ρεύματος συνεχούς εξόδου, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται συνεχώς με νερό και υπόστρωμα, με συγκέντρωση γλυκόζης ίση με S=300 g·L⁻¹.

Οι διεργασίες για την ανάκτηση του προϊόντος περιλαμβάνουν τέσσερις αποστακτικές στήλες, από τις οποίες παίρνουμε τα υψηλής καθαρότητας κύρια συστατικά ABE και το νερό. Αρχικά, γίνεται ανάκτηση της ακετόνης στην πρώτη στήλη και το προϊόν βάσης οδηγείται στη δεύτερη αποστακτική στήλη για την ανάκτηση της αιθανόλης. Η καθαρότητα της αιθανόλης δεν είναι τόσο υψηλή, μπορεί να δεχτεί όμως περαιτέρω διεργασίες αν αυτό είναι εφικτό από την εκάστοτε μονάδα παραγωγής. Στη συνέχεια, λόγω του ότι η n-βουτανόλη με το νερό σχηματίζουν αζεοτροπικό μείγμα χρησιμοποιείται οριζόντιο δοχείο διαχωρισμού φάσεων μέσα στο οποίο το νερό βρίσκεται στο κάτω μέρος εξ αιτίας της υψηλότερης πυκνότητας. Έτσι τα δύο συστατικά οδηγούνται στις δύο τελευταίες αποστακτικές στήλες και ανακτώνται σε υψηλή καθαρότητα προϊόντος.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής για την διεργασία παραγωγής και ανάκτησης της 1,3-PDO.

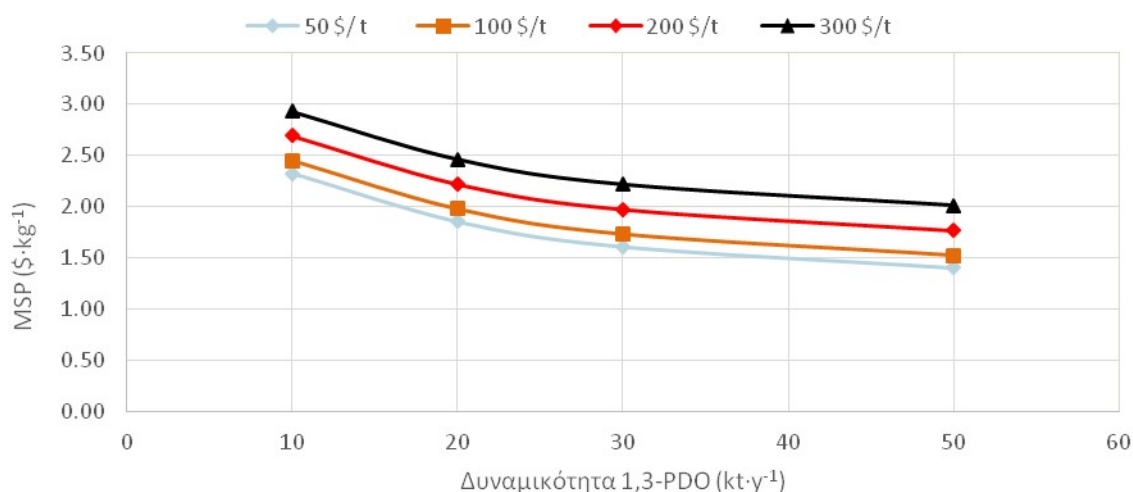


Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής για την διεργασία παραγωγής και ανάκτησης της n-Βουτανόλης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για την εκτίμηση του MSP της 1,3-PDO υπολογίζονται το κόστος αγοράς του εξοπλισμού, το κόστος των βοηθητικών παροχών, το κόστος των πρώτων υλών και το κόστος των εργατικών. Ύστερα υπολογίζονται οι χρηματικές ροές με βάση την τιμή πώλησης που αντιστοιχεί σε μηδενική καθαρή παρούσα αξία (NPV), δηλαδή η τιμή εκείνη που καθιστά το επενδυτικό σχέδιο οριακά αποδεκτό. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται το MSP της 1,3-PDO για δυναμικότητες 10, 20, 30 και 50 kt 1,3-PDO/γ και κόστος αγοράς της ακατέργαστης γλυκερόλης 50, 100, 200, 300 \$/t. Η μικρότερη τιμή του MSP της 1,3-PDO αντιστοιχεί σε 1.4 \$/kg και εντοπίζεται για τη μεγαλύτερη δυναμικότητα (50 kt 1,3-PDO/γ) για την ελάχιστη τιμή αγοράς της γλυκερόλης 50 \$/t. Υποθέτοντας τιμή αγοράς της γλυκερόλης 300\$/t το MSP κυμαίνεται από 2.9 έως 2 \$/kg αυξανόμενης της ετήσιας δυναμικότητας από 10 έως 50 kt 1,3-PDO/γ.

Για την παραγωγή ετήσιας δυναμικότητας 10 kt n-βουτανόλης /γ υπολογίστηκε το κόστος αγοράς του εξοπλισμού, το κόστος των πρώτων υλών καθώς και το κόστος των βοηθητικών παροχών που αντιστοιχούν στη διεργασία του upstream. Το κόστος του πάγιου κεφαλαίου (FCI) ανέρχεται στα 68.12 Μ\$, ενώ το κόστος των βοηθητικών παροχών και πρώτων υλών εκτιμήθηκε στα 4.36 Μ\$ και 18.92 Μ\$ αντίστοιχα. Επίσης στο Σχήμα 2 προτείνεται και ένα εν δυνάμει σύστημα ανάκτησης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον περαιτέρω διαχωρισμό της n-βουτανόλης από την ακετόνη, το νερό και την αιθανόλη.



Σχήμα 3. Ελάχιστη τιμή πώλησης της 1,3-PDO συναρτήσει της ετήσιας δυναμικότητας και κόστος αγοράς γλυκερόλης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η παραγωγή της 1,3-PDO και της n-Βουτανόλης από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως η ακατέργαστη γλυκερόλη και η γλυκόζη αντίστοιχα. Από την πλήρη τεχνο-οικονομική μελέτη της 1,3-PDO βρέθηκε ότι η ετήσια δυναμικότητα καθώς και το κόστος αγοράς της πρώτης ύλης επηρεάζουν σημαντικά το MSP του τελικού προϊόντος. Το MSP της 1,3-PDO κυμαίνεται από 1.4 έως 2.9 \$/kg. Το πρόβλημα της παρεμπόδισης που εμφανίζει η n-βουτανόλη σε συγκέντρωση άνω των 11 g/L ξεπεράστηκε με τη χρήση in situ διαχωρισμού, σε συνθήκες κενού. Με τη χρήση της προτεινόμενης μεθόδου διαχωρισμού, η συγκέντρωση της n-βουτανόλης στο τμήμα του upstream φτάνει τα 95 g/L.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «Ερευνητική Υποδομή για την Ανάπτυξη Βιοδιεργασιών Τροφίμων και την Εκμετάλλευση Καινοτομιών – Food Innovation RI» (MIS 5027222) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] V., Menon, M., Rao, 2012. Trends in bioconversion of lignocelluloses: Biofuels, platform chemicals & biorefinary concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 522-550.
- [2] E., Wilkens, A.k., Ringel, D., Hortic, T., Willke, K.D., Vorlop, 2011. High-level production of 1,3 Propanediol from crude glycerol by *Clostridium butyricum* AKR102a, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 3, 1057-1063.
- [3] A., Mulchandani, B., Volesky, 1986. Modelling of the Acetone-Butanol Fermentation with Cell Retention, *The Canadian journal of chemical engineering*, 64, 625-631.
- [4] D., Humbird, R., Davis, L., Tao, C., Kinchin, D., Hsu, A., Aden, P., Schoen, J., Lukas, B., Olthof, M., Worley, D., Sexton, D., Dudgeon, 2011. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Cole Boulevard Golden, Colorado.
- [5] A.A., Koutinas, A., Vlysidis, D., Pleissner, N., Kopsahelis, Lopez Garcia, I.K., Kookos, S., Papanikolaou, T.H., Kwan, C.S., Lin, 2014. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 2587-2627.
- [6] K., Sanford, G., Chotani, N., Danielson, J.A., Zahn, 2016, Scaling up of renewable chemicals, *Cur. Op. Biotechnol.*, 38, 112-122.
- [7] R., Turton, R.C., Bailie, W.B., Whiting, J.A., Shaeiwitz, 2009. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, third ed. Prentice Hall International Series, Boston, MA.
- [8] H.W., Blanch, D.S., Clark, (1997). *Biochemical Engineering*, Marcel Dekker, NY.
- [9] P.M., Doran, 2013. *Bioprocess Engineering Principles*, 2nd edition, Elsevier.