Research Article

DOI: 10.22034/IJCHE.2021.259392.1076

DOR: 20.1001.1.17355400.1400.20.118.1.0

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license(CC BY-NC-ND 4.0).

Techno-Economic Analysis of the Levulinic Acid Synthesis from Monosaccharides

S. Alipour[1*], A. H. Ghafelebashi[2], Ch. Savari[1,3]

1- Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Maragheh

2- B. Sc. Student of Chemical Engineering, University of Maragheh

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, Research Fellow, University of Birmingham

Email: s.alipour@maragheh.ac.ir

Abstract

Levulinic acid (LA) has been reported as an important building block in the road map of converting biomass to value added compounds. Since LA is a versatile molecule, techno-economic analysis of its production from C-6 monosaccharides has been investigated. In this study, the process of glucose and fructose conversion to LA was designed in an aqueous solution in presence of HCl as the homogeneous acid catalyst based on published data. In order to perform the economic analysis, parameters were considered as feed mass flow rate 300 tons/day, working days per year 330, plant lifetime of 20 years, and 10% internal interest rate. Based on economic evaluations, the minimum selling price (MSP) of LA produced from fructose and glucose were 1.457 and 1.628 $/Kg, respectively. Sensitivity analysis was conducted to investigate different parameters impacts on MSP. Results indicate that feed price and product yield are major affecting parameters.

Received: 5 December 2020
Accepted: 31 July 2021
Page Number: 7-21

Keywords:
Levulinic Acid,
Techno-Economic Evaluation,
Biomass,
Glucose,
Fructose

Please Cite this Article Using:

Alipour, S., Ghafelebashi, A. H., Savari, Ch., "Techno-Economic Analysis of the Levulinic Acid Synthesis from Monosaccharides", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 20, No. 118, pp. 7-21, In Persian, (2022).

مقـــالـــه پـــژوهشـــی

DOI: 10.22034/IJCHE.2021.259392.1076
DOR: 20.1001.1.17355400.1400.20.118.1.0

امکان‌سنجی فنی- اقتصادی همنهشت اسید لویولینیک از مونوساکاریدها

سیامک علی‌پور[۱*]، امیرحسین قافله‌باشی[۲]، چیا سواری[۱و۳]

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه مراغه

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه مراغه

۳- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگر مهمان، دانشگاه بیرمنگام

پیام نگار: s.alipour@maragheh.ac.ir

چکیده

اسید لویولینیک به‌عنوان یکی از ترکیبات واسطهٔ تبدیل زیست‌توده به مواد با ارزش افزودهٔ بالا معرفی شده است. در این مطالعه، فرایندهای تبدیل گلوکز و فرکتوز به اسید لویولینیک در محیط آبی و در حضور اسید کلریدریک به‌عنوان کاتالیست بر مبنای داده‌های منتشرشده طراحی شده‌اند. واحدهای تولیدی بر اساس آهنگ خوراک ورودی ۳۰۰ تن در روز، ۳۳۰ روز کاری در سال و عمر مفید ۲۰ سال طراحی شده‌اند. برآورد حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک با فرض ۱۰٪ نرخ بازگشت داخلی سرمایه بررسی شده است. طبق تجزیه و تحلیل اقتصادی، حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک تولیدی از فرکتوز و گلوکز به‌ترتیب ۱/۴۵۷ و ۱/۶۲۸ دلار بر کیلوگرم برآورد شده است. آنالیز حساسیت انجام‌شده بر روی حداقل قیمت فروش محصول بیانگر این موضوع است که در این فرایندها، قیمت خوراک و بازده تولید اسید لویولینیک دو متغیر مهم در تعیین حداقل قیمت فروش محصول هستند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۱۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۰۹
شماره صفحات: ۷ تا ۱۹

کلیدواژه‌ها:
اسید لویولینیک،
امکان‌سنجی فنی- اقتصادی،
زیست‌توده،
گلوکز،
فرکتوز

* مراغه، دانشگاه مراغه، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:
علی‌پور، س.، قافله‌باشی، ا. ح.، سواری، چ.، "امکان‌سنجی فنی- اقتصادی همنهشت اسید لویولینیک از مونوساکاریدها"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیستم، شماره ۱۱۸، صص. ۲۱-۷، (۱۴۰۰).

۱. مقدمه

تکیه بر منابع فسیلی به‌منظور تولید انواع مواد شیمیایی و حامل‌های انرژی در بخش حمل و نقل منجر به بروز نگرانی زیست‌محیطی گسترده‌ای شده است؛ افزایش سطح آب اقیانوس‌ها و افزایش دمای کرهٔ زمین از جمله این مشکلات هستند. بر اساس گزارش سازمان بین‌المللی انرژی، نفت خام ۳۲٪، زغال سنگ ۲۷٪ و گاز طبیعی ۲۲٪ از میزان انرژی مصرفی دنیا را تأمین می‌کنند[۱] و اهمیت این منابع در تهیهٔ مواد شیمیایی نیز چشم‌گیر است. تاکید بر منابع تجدیدناپذیر و مصرف روز افزون آن، بحران‌های عظیمی را در پی خواهد داشت؛ از این‌رو استفاده از منابع تجدیدپذیر به‌منظور غلبه بر این مشکلات و یافتن راه حل پایدار اجتناب‌ناپذیر است. در میان منابع تجدیدپذیر، زیست‌توده‌ها با تولید سالانه 10^{11} تن و دارا بودن عنصر شیمیایی کربن امکان تبدیل به ساختارهای پایهٔ تولیدکنندهٔ مواد گوناگون شیمیایی (حلال‌ها، رزین‌ها، بسپارها و غیره) و سوخت‌های قابل مصرف در موتورهای درون‌سوز را دارا هستند. بر اساس نقشهٔ راهی که آزمایشگاه ملی انرژی‌های تجدیدپذیر در کلرادو ایالات متحده[۲] پیشنهاد کرده، تک‌پارهای قندی تشکیل‌دهندهٔ ساختار این زیست‌توده‌ها باید آزاد و سپس تبدیل به مواد واسطه شوند. با استفاده از این مواد واسطه به‌عنوان آغازگر می‌توان گسترهٔ وسیعی از مواد شیمیایی را تولید کرد. این مواد واسطه بر اساس تعداد اتم‌های کربن دسته‌بندی شده‌اند و لیست به‌روزرسانی شدهٔ آن‌ها منتشر شده است[۳].

اسید لویولینیک به‌عنوان یکی از این مواد واسطه به‌دلیل حضور گروه‌های کربوکسیل و کتون امکان تولید سوخت موتورهای درون‌سوز، مواد افزودنی به سوخت‌ها، رزین‌ها و مواد اولیهٔ صنایع دارویی را داراست. برای نمونه گاماوالرولاکتون[1] که از اسید لویولینیک به دست می‌آید، قابلیت مصرف به‌عنوان مادهٔ افزودنی به سوخت و حلال سازگار با محیط زیست را دارد[۶-۴]. بر اساس نتایج منتشر شدهٔ شرکت تگزاس، استر همنهشت‌شده از اسید لویولینیک با الکل‌های زنجیره‌کوتاه می‌تواند تا ۲۰ درصد حجمی جایگزین گازوئیل در سوخت‌های دیزلی شود[۷]. ماسکال[2] و همکاران طی یک فرایند دو مرحله‌ای با آب‌گیری از اسید لویولینیک، انجلیکا لاکتون[3] و سپس در مرحلهٔ بعد با حذف مولکول آب سوخت هیدروکربنی با خواص مشابه بنزین به دست آورده‌اند[۸]. ۲- متیل تتراهیدروفیوران تولیدشده طی یک فرایند دو مرحله‌ای از اسید لویولینیک، به‌عنوان سوختی مشابه بنزین معرفی شده است و تا ۷۰٪ سوخت بنزینی را می‌توان با آن جایگزین کرد[۹]. از سوی دیگر با جانشانی گروه آمین در موقعیت کربن شمارهٔ پنج اسید لویولینیک، دلتا آمینولولیونات تولید می‌شود که به‌عنوان داروی ضد سرطان گزارش شده است[۱۰]. هم‌چنین محصول تولیدی از واکنش اسید لویولینیک با دو مولکول فنول، اسید دی‌فنلیک است[۱۱] که جایگزین مناسبی برای فنول است و می‌تواند به‌عنوان مادهٔ شیمیایی واسط در تولید رنگ‌ها، پوشش‌ها و افزودنی به روان‌کننده‌ها به کار گرفته شود[۱۲]. اسید ساکسینیک به‌عنوان یک مادهٔ پایهٔ معرفی شده در نقشهٔ راه آزمایشگاه ملی انرژی‌های تجدیدپذیر از اسید لویولینیک نیز همنهشت می‌شود.

اسید لویولینیک از واکنش آب‌دهی به ۵- هیدروکسی متیل فورفورال تولید می‌شود و محصول جانبی آن نیز اسید فرمیک است. در این واکنش آب به پیوند بین کربن شماره ۲ و ۳ در حلقهٔ فوران در حضور کاتالیست اسیدی اضافه می‌شود و کاتالیست اسیدی این واکنش باید دارای pKa کمتر از ۲ باشد. با توجه به pKa اسید لویولینیک (۴/۹۵) و اسید فرمیک (۳/۷۵)، این محصولات خود نمی‌توانند به‌عنوان کاتالیست عمل کنند و واکنش را به حالت خودکاتالیستی پیش ببرند. از این‌رو عملکرد انواع کاتالیست‌های اسیدی مطالعه شده است[۱۱]. به طور کلی روش‌های تولید اسید لویولینیک مبتنی بر افزودن خوراک (مونو ساکارید، دی ساکارید، پلی ساکارید یا زیست‌توده) به محلول آبی در حضور کاتالیست اسیدی و تأمین گرمای واکنش است[۱۳]. اسیدهای معدنی مانند اسید کلریدریک و سولفوریک با در نظر گرفتن فعالیت کاتالیستی چشم‌گیر، زمان واکنش کوتاه و بازده زیاد محصول نه‌تنها در بررسی‌های آزمایشگاهی[۱۴] بلکه در فرایندهای نیمه‌صنعتی نیز با لحاظ‌کردن قیمت ارزان، در دسترس بودن و پایداری حرارتی به کار گرفته شده‌اند[۱۵]. از دیگر سو عملکرد کاتالیست‌های اسیدی جامد به‌دلیل سهولت جداسازی پس از اتمام واکنش به‌منظور تولید اسید لویولینیک مطالعه شده‌اند؛ مثلاً با افزودن گروه‌های عاملی اسیدی بر روی پایه‌هایی مانند چندسازهٔ سیلیکا/کربن[۱۶] و اکسید گرافن[۱۷] تبدیل کربوهیدرات به اسید لویولینیک، بررسی و رزین‌های اسیدی نیز به این منظور پیشنهاد شده‌اند[۱۸]. ترکیبات

1. Gamma-Valerolactone
2. Mascal
3. Angelica Lactone

یونی مایع مانند $[C_4(Mim)_2][(2HSO_4)(H_2SO_4)_2]$ [۱۹] و $[C_3SO_3Hmim]HSO_4$ [۲۰] به‌دلیل داشتن خاصیت اسیدی بالا در این زمینه به کار گرفته شده‌اند؛ اما روش جداسازی محصول و بازیابی کاتالیست بررسی نشده است. هم‌چنین به‌دلیل حضور گروه‌های فعال هیدروکسیل، آلدهید و حلقهٔ فوران در ۵-هیدروکسی متیل فورفورال این مولکول علاوه بر واکنش تولید، اسید لویولینیک در واکنش‌های جانبی دیگری نیز شرکت می‌کند که محصولات نامطلوب جامدی تولید می‌شوند و در محیط واکنش رسوب می‌کنند. بر اساس مطالعات، در صورت استفاده از کاتالیست جامد اسیدی برای انجام واکنش، این محصولات بر روی سطح کاتالیست جامد قرار گرفته و فعالیت آن را به میزان چشم‌گیری کاهش می‌دهند، به‌طوری که پس از ۴ سیکل استفاده از کاتالیست جامد باید آن را احیاء نمود[۲۱]. در نتیجه استفاده از کاتالیست اسیدی محلول در محیط واکنش مطلوب است. از دیگر سو ۵- هیدروکسی متیل فورفورال به‌عنوان یک ساختار با ارزش از آب‌گیری قندهای شش کربنه همانند فرکتوز یا گلوکز در حضور کاتالیست اسیدی همنهشت می‌شود[۳]. با توجه به تمایل مولکول ۵- هیدروکسی متیل فورفورال به حضور در واکنش‌های مختلف، به‌منظور جلوگیری از مشارکت آن در واکنش‌های نامطلوب و افزایش بازده تولید اسید لویولینیک انجام هم‌زمان واکنش‌های تبدیل مونوساکارید شش‌کربنه به ۵- هیدروکسی متیل فورفورال و آب‌دهی هم‌زمان به آن پیشنهاد شده است. با به کارگیری این روش در هزینه‌های بازیابی و خالص‌سازی ۵- هیدروکسی متیل فورفورال نیز صرفه‌جویی می‌شود. بر اساس مطالعات، اسید لویولینیک در شرایط واکنش تولیدی پایدار است و در واکنش جانبی شرکت نمی‌کند؛ از این رو پس از اتمام واکنش می‌توان آن را به‌عنوان محصول نهایی بازیابی کرد.

با توجه به اهمیت تولید اسید لویولینیک در نقشهٔ راه تبدیل زیست‌توده به مواد با ارزش افزودهٔ بالا و نقش آن به‌عنوان یک ساختار مهم در تولید مواد گوناگون شیمیایی امکان‌سنجی تولید آن از فراوان‌ترین مونوساکارید موجود در طبیعت و ایزومر کتونی آن ضروری به نظر می‌رسد. هدف از این مطالعه امکان‌سنجی فنی و اقتصادی تولید اسید لویولینیک از گلوکز و فرکتوز است؛ از این‌رو بر اساس روش تحلیلی اقتصادی ارائه‌شده در مرجع[۲۲]، فرایند تولید اسید لویولینیک از گلوکز و فرکتوز بر مبنای داده‌های موجود طراحی شده، سپس جزئیات تجزیه و تحلیل اقتصادی و برآورد حداقل قیمت فروش[1] اسید لویولینیک با فرض ۱۰٪ نرخ بازگشت داخلی سرمایه بررسی شده است. علاوه بر این، آنالیز حساسیتی برای یافتن متغیرهای مهم در تعیین حداقل قیمت فروش محصول و شناسایی مهم‌ترین موانع فنی و هزینه‌ای برای تجاری‌سازی موفق فرایند انجام شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ فرایند تولید اسید لویولینیک

فرایندهای تولید اسید لویولینیک از گلوکز و فرکتوز از بخش‌های اختلاط خوراک و کاتالیست، واکنش، جداسازی محصول و بازیابی کاتالیست اسیدی تشکیل شده است. در این فرایندها قند در آب حل و با اسید کلریدریک آمیخته می‌شود، سپس در یک راکتور پیوستهٔ همزن‌دار با اعمال شرایط عملیاتی بهینه واکنش انجام می‌پذیرد. در ابتدا، ۵-هیدروکسی متیل فورفورال با آب‌گیری از قند تولید می‌شود. هم‌زمان با افزایش غلظت ۵- هیدروکسی متیل فورفورال، این ماده با آب در حضور اسید کلریدریک واکنش می‌دهد و اسید لویولینیک و فرمیک تولید می‌شود. پس از اتمام واکنش، محصول جامد نامطلوب تولیدشده با استفاده از پالایه جدا می‌شود. در بخش جداسازی با استفاده از برج‌های تقطیر اسید لویولینیک به صورت خالص به دست می‌آید. کاتالیست اسیدی بازیافت‌شده نیز به فرایند برگشت داده می‌شود. شرایط عملیاتی راکتور تبدیل گلوکز به محصول از داده‌های منتشرشده در مرجع[۲۳] طوری انتخاب شده است که بازده تولید اسید لویولینیک بیشنه باشد. به همین ترتیب شرایط جنبش‌شناختی واکنش تبدیل فرکتوز به اسید لویولینیک نیز از داده‌های در دسترس[۲۴]، اعمال شده است. دبی خوراک ورودی بنا بر توصیهٔ موجود در مرجع[۲۲] بر اساس ظرفیت تولید قند در یک پالایشگاه زیست‌توده‌ای برابر با ۳۰۰ تن در روز در نظر گرفته شده است. در نهایت با توجه به رویکرد موجود در مرجع[۲۵] فرض می‌شود که با افزایش مقیاس، بازدهی واکنش تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد؛ فرایند شبیه‌سازی شده است.

۲-۲ مدل اقتصادی

در این تحقیق هزینه‌های سرمایه‌گذاری فرایند بر اساس قیمت

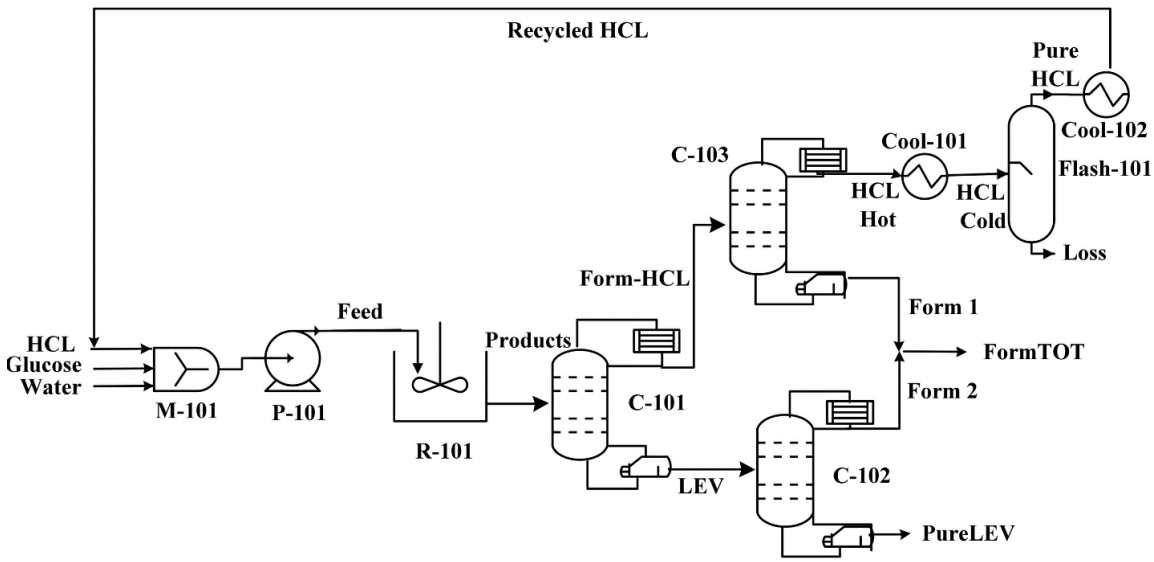
1. Minimum Selling Price (MSP)

تجهیزات خریداری‌شده تخمین زده شده است[۲۶]. این مدل یک روش دقیق است که به بررسی ساختار مواد، فشار عملیاتی و اندازهٔ تجهیزات در برآورد هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی می‌پردازد. این روش شامل برآورد کلیهٔ هزینه‌های مربوط به خرید تجهیزات و سرمایهٔ مورد نیاز برای تحویل آن‌هاست. از دیگر سو، هزینه‌های مورد بررسی در تولید مواد شامل هزینه‌های عملیاتی، مواد خام و سایر هزینه‌های بالاسری است. در این مطالعه واحدهای تولیدی بر اساس ۳۳۰ روز کاری در سال و عمر مفید ۲۰ سال طراحی شده‌اند. هم‌چنین سود فرایند از فروش محصول به دست می‌آید و بر اساس قیمت فروش و مقدار دبی محصول تولیدی میزان آن برآورد می‌شود. متغیر مهم در تحلیل اقتصادی این فرایند حداقل قیمت فروش یا قیمت فروش در نقطهٔ سر به سری است. در حداقل قیمت فروش، ارزش خالص پروژه (همراه با ۱۰٪ نرخ بازگشت داخلی) برابر با صفر است. به عبارت دیگر در نقطهٔ سر به سری، درآمد حاصل از فروش محصول با قیمت حداقل فروش، کل هزینه‌های تولید را جبران می‌کند. بر اساس تعریف، حداقل قیمت فروش برای واحدهایی ارائه شده است که به تعداد قابل توجهی ساخته و بهره برداری شده‌اند که چنین واحدهایی دچار تأخیرهای ناخواسته در زمان آغاز به کار نخواهند شد و یا از ظرفیت تولیدی آن‌ها بدون دلیل کاسته نمی‌شود[۲۲].

۲-۳ توصیف فرایند و نمودار جریانی

۲-۳-۱ فرایند تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک

در فرایند همنهشت اسید لویولینیک از گلوکز، قند در آب حل و با اسید کلریدریک آمیخته می‌شود. سپس در راکتور پیوستهٔ همزن‌دار واکنش‌ها انجام می‌شود و در بخش جداسازی با استفاده از برج تقطیر محصول نهایی به دست می‌آید. با توجه به مقدار خوراک ورودی، داده‌های جنبش‌شناختی و خلوص مورد نظر محصول با انجام موازنهٔ جرم، اندازهٔ تجهیزات در بخش‌های مختلف تعیین شده است. نمودار طرحوارهٔ فرایند در شکل (۱) نشان داده شده است. به‌منظور تعیین اندازهٔ تجهیزات، بنا بر داده‌های جنبش‌شناختی گزارش‌شده در مرجع[۲۳] شرایط واکنش برابر با دمای ۱۶۰°C و فشار ۲ بار انتخاب شده است. هم‌چنین غلظت گلوکز محلول در آب و اسید کلریدریک به‌ترتیب برابر با ۱۰ درصد وزنی و ۰/۵ مولار در نظر گرفته شده است تا بازده مولی تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک برابر با ۵۵٪ شود. بر مبنای این داده‌ها و دبی خوراک ۳۰۰ تن در روز، با انجام موازنهٔ جرم، مقدار دبی جریان‌ها حساب و در جدول (۱) ارائه شده‌اند.



شکل ۱. طرحوارهٔ فرایند تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک.

Figure 1. Glucose conversion to levulinic acid production process block diagram.

جدول ۱. مقدار جریان‌ها در فرایند تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک.

Table 1. Mass flow rates in the glucose conversion to levulinic acid production process.

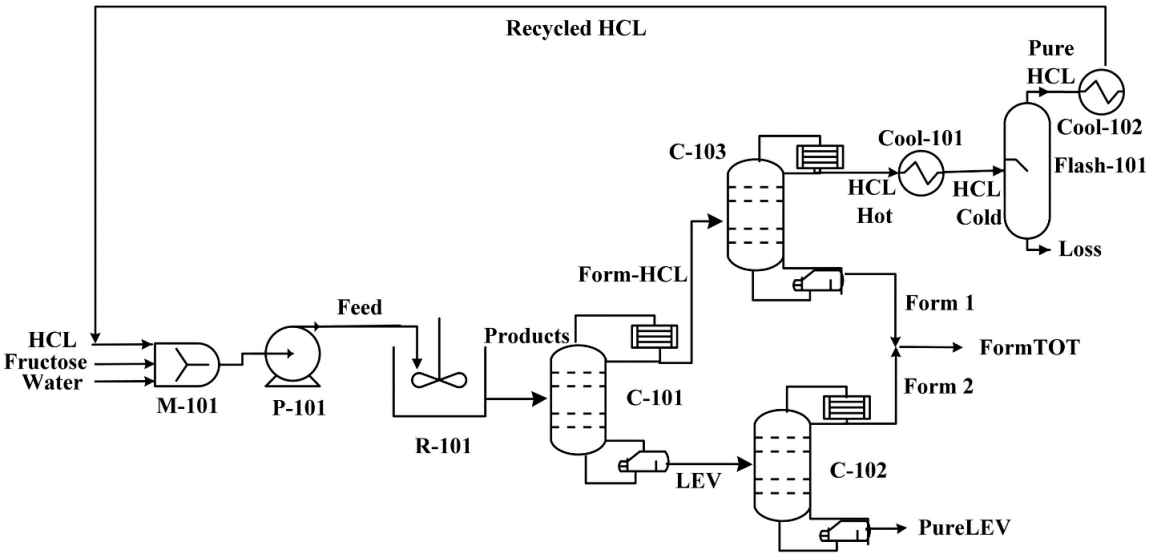
Stream Name	Glucose (ton/day)	Water (ton/day)	Hydrochloric acid (ton/day)	Levulinic acid (ton/day)	Formic acid (ton/day)
Feed	300	2700	121.4	-	-
Product	-	2700	121.4	169	135
Levulinic	-	252.73	-	169	14.079
Formic – Hydrochloric	-	2447.27	120.921	-	120.921
Pure Levulinic	-	4.0642	-	169	0.357
Formic 2	-	248.668	-	-	13.722
Formic 1	-	1879.3	0.0047	-	93.591
Hydrochloric - Cold	-	567.967	121.395	-	27.329
Loss	-	565.342	29.374	-	27.124
Pure Hydrochloric	-	2.6244	92.021	-	0.204
Total Formic	-	2127.97	0.0047	-	107.314

در آخر، با استفاده از این داده‌ها و هم‌چنین خلوص ۹۷/۴٪ اسید لویولینیک خروجی از واحد، اندازهٔ تجهیزات تعیین شده است. به همراه ۳۰۰ تن در روز گلوکز مصرفی در واحد، ۲۷۰۰ تن آب و ۱۲۱/۴ تن کاتالیست اسیدی نیز به کار می‌رود تا ۱۶۹ تن اسید لویولینیک تولید شود. بر این اساس، ظرفیت تولیدی واحد ۸۶۸،۵۵ تن در سال (بر اساس ۳۳۰ روز کاری) اسید لویولینیک است. به‌منظور دست‌یابی به این میزان از تولید محصول به راکتور (R-101) با قطر ۱/۶۷ متر و ارتفاع ۶/۴ متر، برج‌های تقطیر شمارهٔ ۱ (C-101) با ابعاد ۸/۵۳ متر (قطر)، ۱۰/۹۷ متر (ارتفاع) و ۱۲ عدد سینی و برج تقطیر شمارهٔ ۲ (C-102) به اندازهٔ ۵/۱۸ متر (قطر)، ۱۰/۹۷ متر (ارتفاع) و ۱۲ عدد سینی نیاز است. هم‌چنین اسید کلریدریک در برج تقطیر شمارهٔ ۳ (C-103) با قطر ۵/۱۸ متر، ارتفاع ۱۰/۹۷ متر و ۱۲ عدد سینی و برج تقطیر ناگهانی (Flash-101) با قطر ۱/۳۷ متر و ارتفاع ۴/۱۱ متر بازیابی می‌شود. بر پایهٔ موازنهٔ انرژی، مقدار انرژی مورد نیاز در راکتور و جوش‌آورهای ۱۰۱، ۱۰۲ و ۱۰۳ به‌ترتیب برابر با ۷۴/۱، ۵۹/۸، ۱۰/۹ و ۱/۶ کیلوکالری بر ساعت است.

۲-۳-۲ فرایند تبدیل فرکتوز به اسید لویولینیک

در فرایند تولید اسید لویولینیک از فرکتوز در گام نخست قند با آب و کاتالیست اسیدی آمیخته می‌شود. پس از انجام واکنش در راکتور پیوستهٔ همزن‌دار، محصول نهایی به وسیلهٔ برج‌های تقطیر تا ۹۷/۴٪ خالص‌سازی می‌شود و اسید کلریدریک بازیابی شده نیز دوباره در فرایند به کار می‌رود. بنا بر توصیهٔ موجود در مرجع[۲۲]، میزان قند ورودی ۳۰۰ تن در روز است. با بهره‌برداری از داده‌های جنبش‌شناختی گزارش شده در مرجع[۲۴]، شرایط واکنش برابر با دمای ۱۰۰°C و فشار ۲ بار اعمال شده است که در نتیجه بازده مولی تبدیل فرکتوز به اسید لویولینیک معادل با ۶۴/۵٪ می‌شود.

طرحوارهٔ فرایند تبدیل فرکتوز به اسید لویولینیک در شکل (۲) نشان داده شده است. مقدار دبی جریان‌های فرایند با انجام موازنهٔ جرم، حساب و در جدول (۲) ارائه شده است. بر اساس این داده‌ها همراه با مصرف روزانه ۳۰۰ تن فرکتوز، ۱۶۶۵/۲ تن آب و ۱۲۱/۴ تن اسید کلریدریک به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. در نتیجه روزانه ۱۹۸/۱ تن اسید لویولینیک تولید می‌شود و ظرفیت سالانهٔ واحد (بر اساس ۳۳۰ روز کاری) نیز ۶۵۳۶۱/۸ تن محصول است. هم‌چنین اندازهٔ تجهیزات فرایند شامل راکتور، برج‌های جداسازی اسید لویولینیک و برج‌های بازیابی اسید کلریدریک، به‌ترتیب برابر با ۱/۵۲ متر (قطر) و ۵/۷۹ متر (ارتفاع)، برج تقطیر شمارهٔ ۱ (C-101): ۷/۷۷ متر (قطر)، ۱۰/۹۷ متر (ارتفاع) و ۱۲ عدد سینی، برج تقطیر شمارهٔ ۲ (C-102): ۳/۹۶ متر (قطر)، ۱۰/۹۷ متر (ارتفاع) و ۱۲ عدد



شکل ۲. طرحوارهٔ فرایند تبدیل فرکتوز به اسید لویولینیک.

Figure 2. Fructose conversion to levulinic acid production process block diagram.

سینی، برج تقطیر شمارهٔ ۳ (C-103): ۴/۲۷ متر (قطر)، ۱۰/۹۷ متـر (ارتفاع) و ۱۲ عدد سینی، و برج تقطیر ناگهـانی (Flash-101) ۱/۲۲ متر (قطر) و ۳/۸۱ متر (ارتفاع) است (شکل (۳)). انرژی مـورد نیـاز نیز با اعمال موازنهٔ انرژی حساب شده؛ که در راکتور و جوش‌آورهای ۱۰۱، ۱۰۲ و ۱۰۳ به‌ترتیب برابر با ۴۳/۴ ، ۲۸/۴، ۶/۲ و ۱/۱ است.

جدول ۲. مقدار جریان‌ها در فرایند تبدیل فرکتوز به اسید لویولینیک.

Table 2. Mass flow rates in the fructose conversion to levulinic acid production process.

Stream Name	Glucose (ton/day)	Water (ton/day)	Hydrochloric acid (ton/day)	Levulinic acid (ton/day)	Formic acid (ton/day)
Feed	300	1665.2	121.4	-	-
Product	-	1695.2	121.4	198.1	76.2346
Levulinic	-	148.565	-	198.1	7.5464
Formic- Hydrochloric	-	1546.63	121.4	-	69.0959
Pure Levulinic	-	4.35	-	198.1	0.3578
Formic 2	-	144.216	-	-	7.1886
Formic 1	-	1204.08	0.0034	-	54.0849
Hydrochloric - Cold	-	342.558	121.397	-	15.011
Loss	-	339.593	17.6159	-	14.8007
Pure Hydrochloric	-	2.9645	103.781	-	0.2102
Total Formic	-	1348.29	0.0034	-	61.2735

۳. بحث و نتایج

۳-۱ فرایند تولید اسید لویولینیک از گلوکز

هزینهٔ کل خرید تجهیزات فرایند تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک با استفاده از داده‌های موجود در مراجع[۲۸-۲۶] بر اساس ارزش دلار در سال ۲۰۲۰ برابر با ۷،۵۵۰،۴۱۴ دلار برآورد شده است. برای تخمین قیمت تجهیزات در سال ۲۰۲۰ از شاخص قیمت کارخانهٔ مهندسی شیمی[1] استفاده شده است. با توجه به روش به کار گرفته‌شده در مرجع[۲۲]، کل هزینه‌های مستقیم و غیرمستقیم برای این فرایند به‌ترتیب ۲۶،۶۹۲،۳۸۰ و ۱۰،۶۷۶،۹۵۲ دلار تخمین زده شده است (جدول (۳)). بنابر توصیهٔ پیترز و تیمرهاوس[2] [۲۸]، با در نظر گرفتن ۱۰٪ هزینهٔ ثابت سرمایه‌گذاری به‌عنوان هزینهٔ راه‌اندازی، کل هزینهٔ سرمایه‌گذاری فرایند بالغ بر ۴۱،۱۰۶،۲۶۵ دلار شده است؛ با توجه به این واقعیت که عمر مفید واحد ۲۰ سال در نظر گرفته شده، مدت یک سال به راه‌اندازی واحد اختصاص داده شده و سود ۱۰٪ سرمایه‌گذاری، کل سرمایه‌گذاری همراه با سود در سال ۱۴،۴۸۵،۵۵۴ دلار تعیین شده است (جدول (۳)).

جدول ۳. کل هزینهٔ سرمایه‌گذاری ثابت فرایند تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک.

Table 3. Total capital investment cost for the glucose conversion to levulinic acid.

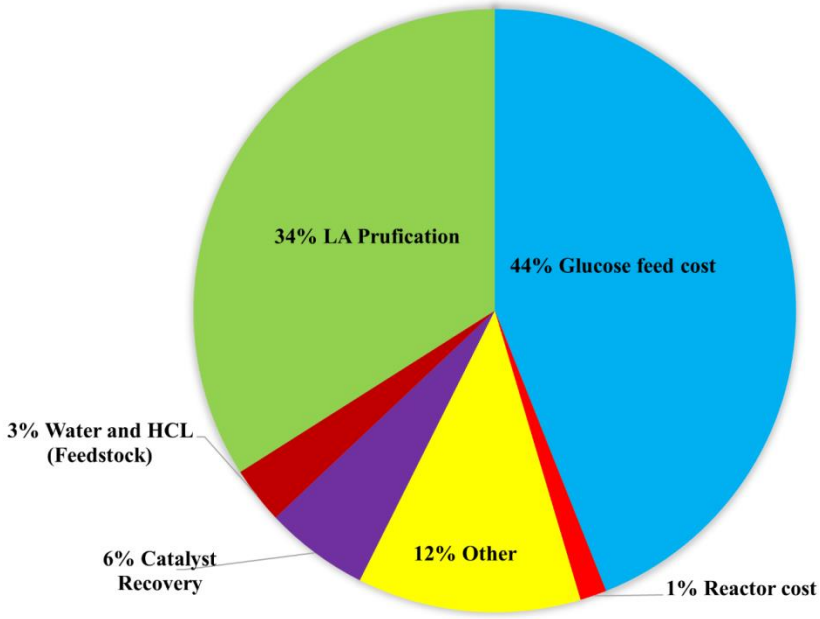
Cost Category	[%] Value	Reference Cost	Price [USD]
Purchased Equipment Cost (PEC)	100	-	7414550
Purchased equipment installation	47	PEC	3484839
Instrumentation and controls	36	PEC	2669238
Piping	68	PEC	5041894
Electrical systems	11	PEC	815600
Buildings	18	PEC	1334619
Yard	10	PEC	741455
Service Facilities	70	PEC	5190185
Total Direct Cost (TPC):	360	PEC	26692380
Indirect Costs			
Engineering and Supervision	33	PEC	2446802
Construction Expenses	41	PEC	3039966
Legal Expenses	4	PEC	296582
Contractor's Fee	22	PEC	1631201
Contingency	44	PEC	3262402
Total indirect plant costs (TIPC):	144	PEC	10676952
Fixed-Capital Investment (FCI)	TIC + TIPC		37369332
Startup Cost (SC)	10	FCI	3736933
Total Capital Investment		FCI + SC	41106265
Total Profit For 21 Years (10%) [USD]	TCI		304196637
Total Capital Investment with Profit per Year [USD/Year]			14485554

1. Chemical Engineering Plant Cost Index

2. Peters and Timmerhaus

در جدول (۴) کل هزینه‌های عملیاتی شامل مواد اولیه، امکانات جانبی و سایر هزینه‌های عملیاتی همانند سرویس‌های جانبی ذکر شده و مقدار آن برابر با ۷۶،۴۹۷،۴۷۱ دلار تخمین زده شده است. هزینهٔ مواد اولیه بر اساس قیمت مواد در سال ۲۰۲۰ و با توجه به معلوم‌بودن مقدار دبی این مواد در فرایند برآورد شده است. هزینهٔ امکانات جانبی و سایر هزینه‌های عملیاتی با استفاده از واحد تجزیهٔ اقتصادی فرایند نرم‌افزار شبیه‌ساز Aspen© تخمین زده شده است. این واحد نرم‌افزاری میزان هزینهٔ امکانات جانبی و سایر هزینه‌ها را بر اساس اندازهٔ تجهیزات، دما، فشار و سایر شرایط عملیاتی فرایند ارزیابی می‌کند. همان‌طور که از شکل (۳) دیده می‌شود، بخش اصلی هزینه‌ها متعلق به خرید خوراک و خالص‌سازی محصول است. این دو مؤلفه در مجموع دربرگیرندهٔ ۷۸٪ از هزینه‌ها هستند. سهم باقی هزینه‌ها نیز در شکل (۳) ارائه شده است.

با توجه به کل هزینهٔ تولید اسید لویولینیک از گلوکز، ۹۰،۹۸۳،۰۲۵ دلار در سال و نرخ تولید محصول ۵۵۸۶۸/۳۴ تن در سال، حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک برابر با ۱/۶۲۸ دلار بر کیلوگرم یا ۷/۰۵۵ دلار بر گالن تعیین شده است.



شکل ۳. سهم هزینه‌های مختلف در تولید اسید لویولینیک از گلوکز.

Figure 3. Costs of levulinic acid production from glucose.

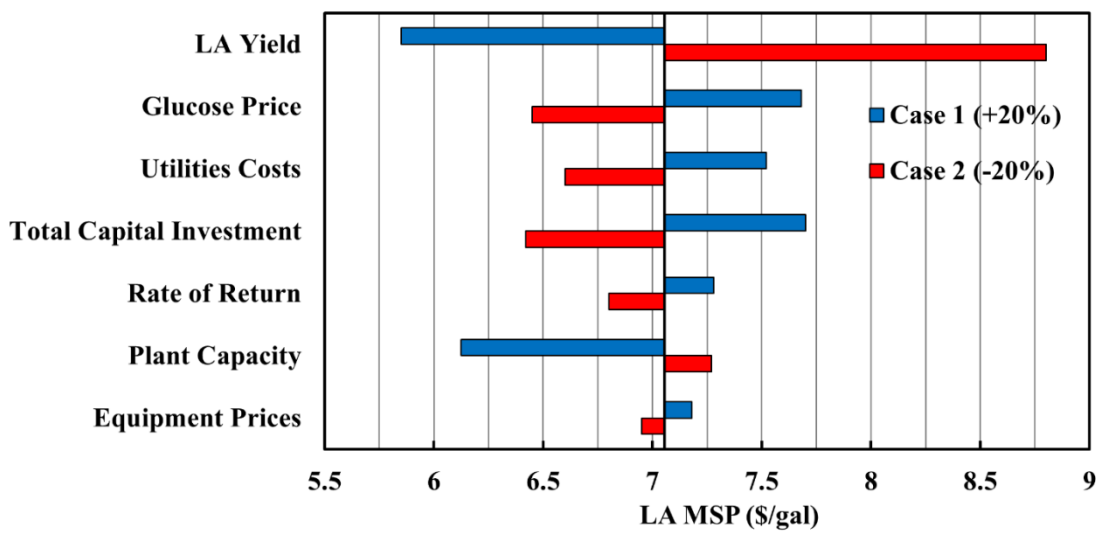
جدول ۴. کل هزینه‌های عملیاتی فرایند تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک.

Table 4. Total operating cost of the glucose conversion to levulinic acid.

Feedstock & operating cost	Price ($/yr)
Glucose	39303000
Water	1728540
Hydrochloric acid	799171
Total feedstock cost	41830711
Utility Cost	29906700
Other Operating Cost	4760060
Total Operating Cost	76497471

به‌منظور بررسی اهمیت مؤلفه‌های مختلف فرایندی و اقتصادی بر حداقل قیمت فروش محصول، آنالیز حساسیت انجام گرفته است. از این‌رو با انتظار عدم قطعیت در فرضیات، مقدار حساسیت حداقل قیمت فروش بر اساس روش گزارش‌شده در مرجع[۲۲]، به مقدار ۲۰٪ تغییر در میزان مؤلفه‌ها در نظر گرفته شده است. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل (۴) بازده تولید اسید لویولینیک مهم‌ترین مؤلفهٔ موثر بر حداقل قیمت فروش محصول است؛ به‌طوری که با افزایش ۲۰٪ بازده تولید قیمت اسید لویولینیک به‌مقدار ۱۷٪ کاهش می‌یابد. بنابراین افزایش بازده محصول با استفاده از کاتالیست‌های انتخاب‌گر یا هدایت واکنش به سمت کاهش تولید محصولات جانبی و افزایش محصول به‌منظور قابل صرفه‌کردن قیمت اسید لویولینیک ضروری است. دومین مؤلفهٔ موثر قیمت خوراک فرایند است که با کاهش ۲۰٪ هزینهٔ خرید گلوکز قیمت محصول از ۷/۰۵۵ به ۶/۴۴۶ دلار بر گالن کاهش می‌یابد.

از این‌رو بهره‌برداری از فرایندها یا منابعی که گلوکز را با هزینهٔ کمتر در اختیار می‌گذارند، مشوق تولید اسید لویولینیک از گلوکز و باعث افزایش رقابت‌پذیری این فرایند در بازار خواهند شد. تأمین گلوکز می‌تواند با استفاده از منابع غیرخوراکی انجام گیرد؛ به‌عنوان مثال به انواع زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی[1] مانند پسماندهای کشاورزی (دورریز نیشکر، ساقه/برگ ذرت و گندم) و پسماندهای درختان جنگلی می‌توان اشاره کرد. کل هزینه‌های سرمایه‌گذاری واحد نیز به‌دلیل امکان عدم قطعیت در قیمت‌ها بررسی شده است. با کاهش یا افزایش ۲۰٪ هزینهٔ سرمایه‌گذاری مقدار کاهش یا افزایش حداقل قیمت محصول حدود ۹٪ خواهد بود. اثر افزایش ظرفیت واحد یا کاهش آن بر حداقل قیمت تولید اسید لویولینیک نیز بررسی شده است. با کاهش ظرفیت به میزان ۲۰٪ حداقل قیمت محصول نیز به مقدار ۳٪ افزایش می‌یابد، در صورتی که با افزایش ظرفیت واحد به مقدار ۲۰٪، از حداقل قیمت محصول به مقدار ۱۳٪ کاسته می‌شود. اثر سایر مؤلفه‌ها همانند نرخ بازگشت سرمایه و هزینهٔ تجهیزات بر حداقل قیمت فروش مقدار چشم‌گیری نیست (شکل (۴)).



شکل ۴. تجزیهٔ حساسیت حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک تولیدی از گلوکز.

Figure 4. Sensitivity analysis on minimum selling price of levulinic acid produced from glucose.

1. Lignocellulosic

۳-۲ فرایند تولید اسید لویولینیک از فرکتوز

قیمت کل تجهیزات خریداری شده در فرایند همنهشت ۱۹۸/۱ تن در روز اسید لویولینیک از فرکتوز با استفاده از اطلاعات موجود در منابع[۲۶،۲۸] و بر اساس ارزش دلار در سال ۲۰۲۰ برابر با ۵،۷۳۴،۹۰۰ دلار تعیین شده است. مجموع کل هزینه‌های مورد نیاز برای برپایی فرایند و هم‌چنین هزینه‌های غیرمستقیم بر اساس روش به کار گرفته شده در مرجع[۲۲] برابر با ۳۱،۷۹۴،۲۸۶ دلار شده است (جدول (۵)). این مبلغ معادل هزینهٔ ثابت سرمایه‌گذاری است و با در نظر گرفتن ۱۰٪ آن به‌عنوان هزینهٔ راه‌اندازی[۲۸]، و هم‌چنین در نظر گرفتن ۱۰٪ سود سرمایه در مدت اجرای پروژه، کل سرمایه‌گذاری همراه با سود در سال برای این فرایند معادل با ۱۱،۲۰۴،۰۷۹ دلار برآورد شده است (جدول (۵)).

در جدول (۶) کل هزینه‌های عملیاتی تولید اسید لویولینیک از فرکتوز ارائه شده است. این هزینه‌ها شامل هزینهٔ مواد اولیه، امکانات جانبی و سایر هزینه‌های عملیاتی است. شایان ذکر است که فرکتوز از ایزومریزاسیون گلوکز در حضور کاتالیست قلیایی یا آنزیم تهیه می‌شود و با در نظر گرفتن بازده پایین این واکنش و هم‌چنین هزینهٔ جداسازی محصول از محیط واکنش، قیمت چشمگیر فرکتوز نسبت به گلوکز قابل توجیه است. مطابق شکل (۵) با در نظر گرفتن کلیهٔ هزینه‌ها، قسمت عمدهٔ هزینه (۶۸٪) ناشی از خرید خوراک (فرکتوز) و پس از آن بیشترین هزینه (۱۸٪) مربوط به بازیابی محصول است؛ سهم بقیهٔ موارد مربوط به هزینه‌های تولید در این شکل ارائه شده است. با در نظر گرفتن نرخ تولید ۶۵۳۶۱/۸ تن محصول و کل هزینهٔ تولید ۹۵،۲۴۷،۸۱۲ دلار در سال، حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک تولیدی از فرکتوز برابر با ۱/۴۵۷ دلار بر کیلوگرم (۶/۳۱۳ دلار بر گالن) برآورد شده است.

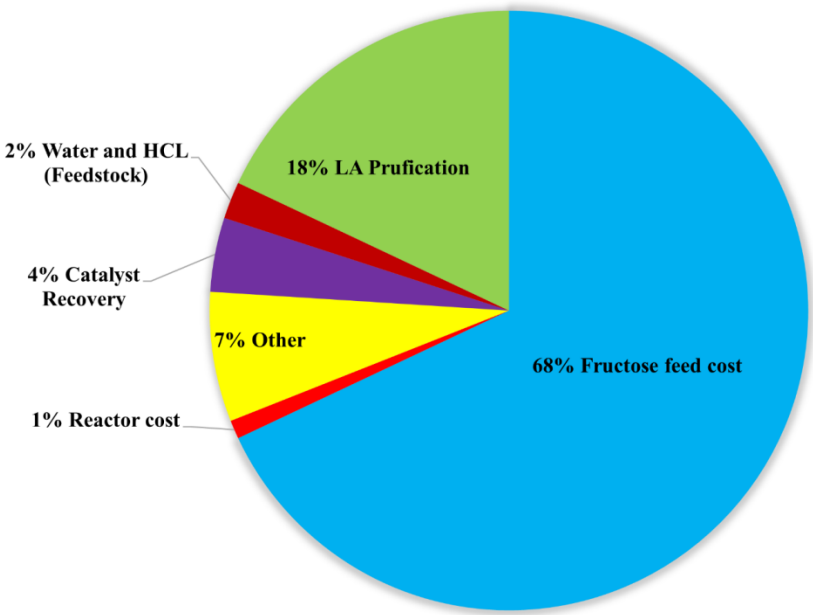
جدول ۵. کل هزینهٔ سرمایه‌گذاری ثابت فرایند تبدیل فرکتوز به اسید لویولینیک.

Table 5. Total capital investment cost for the fructose conversion to levulinic acid.

Cost Category	[%] Value	Reference Cost	Price [USD]
Purchased Equipment Cost (PEC)	100	-	5734900
Purchased equipment installation	47	PEC	2695403
Instrumentation and controls	36	PEC	2064564
Piping	68	PEC	3899732
Electrical systems	11	PEC	630839
Buildings	18	PEC	1032282
Yard	10	PEC	573490
Service Facilities	70	PEC	4014430
Total Direct Cost (TPC):	360	PEC	20645640
Indirect Costs			
Engineering and Supervision	33	PEC	1892517
Construction Expenses	41	PEC	2351309
Legal Expenses	4	PEC	229396
Contractor's Fee	22	PEC	1261678
Contingency	44	PEC	2523356
Total indirect plant costs (TIPC):	144	PEC	8258256
Fixed-Capital Investment (FCI)	TIC + TIPC		28903896
Startup Cost (SC)	10	FCI	2890390
Total Capital Investment		FCI + SC	31794286
Total Profit For 21 Years (10%) [USD]	TCI		235285660
Total Capital Investment with Profit per Year [USD/Year]			11204079

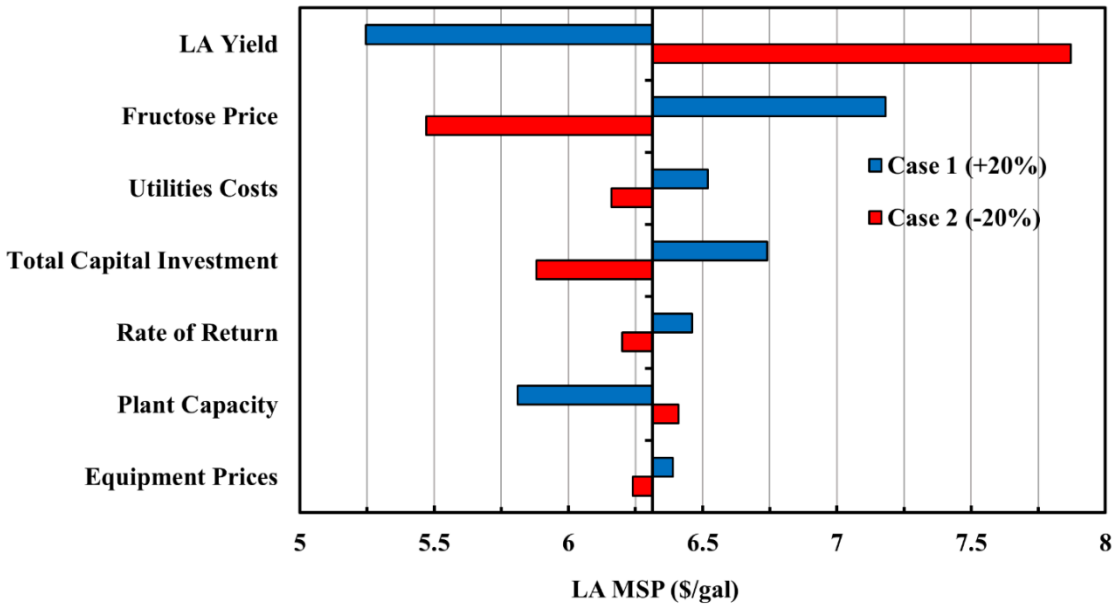
جدول ۶. کل هزینه‌های عملیاتی فرایند تبدیل گلوکز به اسید لویولینیک.
Table 6. Total operating cost of the fructose conversion to levulinic acid.

Feedstock & operating cost	Price ($/yr)
fructose	64152000
Water	1066061
Hydrochloric acid	4220721
Total feedstock cost	65640133
Utility Cost	14994000
Other Operating Cost	3409600
Total Operating Cost	4043733



شکل ۵. سهم هزینه‌های مختلف در تولید اسید لویولینیک از فرکتوز.
Figure 5. Costs of levulinic acid production from fructose.

برای بررسی تأثیر متغیرهای مختلف فرایند بر حداقل قیمت فروش محصول، تجزیهٔ حساسیت اقتصادی پروژه نیز بررسی شده که نتایج آن در شکل (۶) ارائه شده است. در این پژوهش اثر تغییرات ۲۰٪± بازده تولید اسید لویولینیک، قیمت خوراک، کل هزینهٔ سرمایه‌گذاری، هزینهٔ امکانات جانبی، نرخ بازگشت سرمایه، هزینهٔ تجهیزات و ظرفیت واحد تولید بر حداقل قیمت فروش محصول، بررسی شده است. افزایش بازده تولید اسید لویولینیک به‌مقدار ۲۰٪ منجر به کاهش قیمت محصول از ۶/۳۱۳ به ۵/۲۶۱ دلار بر گالن (۱۷٪) می‌شود، در صورتی که با کاهش بازده تولید به میزان ۲۰٪، حداقل قیمت فروش محصول به ۷/۸۹۲ دلار بر گالن بالغ می‌شود؛ از این‌رو افزایش بازده تولید اسید لویولینیک به‌منظور رقابتی‌کردن تولید محصول مهم‌ترین مؤلفه است. به‌علاوه قیمت خوراک نیز مؤلفهٔ مؤثری بر کاهش حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک است. با کاهش ۲۰٪ قیمت خوراک از قیمت محصول ۱۴٪ کاسته می‌شود و برعکس با افزایش ۲۰٪ قیمت خوراک قیمت محصول ۱۳/۷٪ افزایش می‌یابد. با در نظر گرفتن عدم قطعیت در هزینه‌ها، با کاهش



شکل ۶. تجزیهٔ حساسیت حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک تولیدی از فرکتوز.

Figure 6. Sensitivity analysis on minimum selling price of levulinic acid produced from fructose.

۲۰٪ کل هزینهٔ سرمایه‌گذاری حداقل قیمت فروش محصول به ۵/۸۹۲ دلار بر گالن کاهش می‌یابد. در صورتی که با افزایش ۲۰٪ هزینه‌ها این مقدار به ۶/۷۳۵ دلار بر گالن خواهد رسید. هم‌چنین تأثیر سایر مؤلفه‌ها با ۲۰٪± تغییر، کمتر از ۵٪ بر حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک خواهد بود.

۳-۳ مقایسهٔ فرایندهای تولید اسید لویولینیک

نتایج ارائه‌شده نشانگر این واقعیت است که هزینهٔ تولید اسید لویولینیک از فرکتوز در مقایسه با هزینهٔ تولید محصول از گلوکز به مقدار ۱۱٪ کمتر است؛ برای توضیح این موضوع توجه به این نکته ضروری است که حلقهٔ شش‌کربنهٔ گلوکز نسبت به فرکتوز- به‌دلیل ساختار آن- پایدارتر است[۲۹]، در نتیجه شرایط عملیاتی واکنش در تبدیل گلوکز به محصول نسبت به تبدیل فرکتوز نیازمند مصرف انرژی بیشتر است. هم‌چنین در واکنش تبدیل گلوکز مقدار بیشتری از محصولات جانبی ناخواسته تولید می‌شود؛ از این‌رو به منظور جلوگیری از کاهش بازده تولید اسید لویولینیک غلظت گلوکز برابر با ۰/۵ مولار در نظر گرفته شده است که در مقایسه با غلظت ۱ مولار فرکتوز به مقدار چشم‌گیری کمتر است (اسید لویولینیک تولیدی از گلوکز و فرکتوز به‌ترتیب برابر با ۱۶۹ و ۱۹۸/۱ تن در روز است). هم‌چنین مقدار کم اسید لویولینیک همنهشت شده منجر به تولید محصول رقیق‌تر می‌شود. از این‌رو باید هزینهٔ قابل توجهی برای تبخیر آب و خالص‌سازی محصول نهایی مصرف شود. اگرچه قیمت گلوکز نسبت به فرکتوز به مقدار چشمگیری کمتر است (جدول‌های (۴) و (۶))؛ اما به‌دلیل شرایط عملیاتی مطلوب و هزینه‌های کمتر تولید اسید لویولینیک در مقیاس صنعتی با استفاده از فرکتوز به‌عنوان خوراک به صرفه‌تر است و قابلیت رقابت در بازار را داراست.

از دیگر سو کاتالیست‌های اسیدی همگنی به غیر از اسید کلریدریک نیز در فرایند تولید اسید لویولینیک بررسی شده‌اند، به‌خصوص به‌دلیل در دسترس‌بودن و قیمت مناسب اسید سولفوریک، مطالعات مختلفی با استفاده از آن گزارش شده است[۱۱]. اگرچه اسید سولفوریک می‌تواند به‌عنوان کاتالیست به کار گرفته شود و قیمت آن نیز از اسید کلریدریک کمتر است؛ اما به‌دلیل نقطهٔ جوش قابل توجه (۳۳۷ °C) در صورت استفاده از آن، به‌منظور دست‌یابی به محصول نه‌تنها آب بلکه اسید لویولینیک (نقطهٔ جوش ۲۴۵ °C) باید تبخیر شود؛ از این‌رو، به‌دلیل مصرف قابل توجه انرژی، استفاده از اسید سولفوریک مقرون به صرفه گزارش نشده است[۳۰]. به‌علاوه در فرایند تولید اسید لویولینیک مقداری محصول جانبی نامطلوب تولید می‌شود که حاوی عنصر کربن است. اگر چه امکان سوزاندن این مواد برای تأمین بخشی از انرژی مورد نیاز فرایند وجود دارد؛ اما

به‌دلیل نبودن داده‌های آزمایشگاهی نشان‌دهندهٔ میزان انرژی موجود در آن‌ها، امکان محاسبهٔ سود در صورت استفاده از آن وجود ندارد. هم‌چنین اسید فرمیک به‌عنوان یک محصول جانبی با ارزش در این فرایند تولید می‌شود؛ اما با توجه به غلظت کم آن و نیز تشکیل آزئوتروپ با آب، جداسازی و استفاده از آن از نظر اقتصادی توصیه نشده است[۳۰].

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق امکان‌سنجی فنی و اقتصادی فرایند تولید اسید لویولینیک از گلوکز و فرکتوز بررسی شد. اسید لویولینیک به‌عنوان یکی از ساختارهای متصل‌کنندهٔ زنجیرهٔ تبدیل زیست‌توده به مواد با ارزش افزودهٔ بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این‌رو، در این مطالعه حداقل قیمت فروش آن در صورت تولید از فراوان‌ترین مونوساکارید موجود در طبیعت (گلوکز) و هم‌چنین ایزومر کتونی آن (فرکتوز) برآورد شده است. به این منظور شرایط جنبش‌شناختی واکنش از داده‌های منتشرشده به صورتی انتخاب شده است که بازده تولید اسید لویولینیک بیشینه شود، سپس هزینه‌های سرمایه‌گذاری فرایند بر اساس قیمت تجهیزات خریداری شده تخمین زده شده و در گام بعدی بر اساس روش‌های موجود کل هزینهٔ سرمایه‌گذاری تعیین شده است. با در نظر گرفتن هزینه‌های عملیاتی و عمر مفید ۲۰ سال برای واحد تولیدی و سود سرمایه‌گذاری ۱۰٪، حداقل قیمت فروش اسید لویولینیک همنهشت‌شده از فرکتوز و گلوکز به‌ترتیب ۱/۴۵۷ و ۱/۶۲۸ دلار بر کیلوگرم برآورد شده است. از دیگر سو آنالیز حساسیت نشانگر این واقعیت است که حداقل قیمت فروش محصول به قیمت خوراک خریداری شده و میزان بازدهی تولید اسید لویولینیک بیش از سایر متغیرها وابسته است. از این‌رو در دسترس بودن خوراک با قیمت ارزان و هم‌چنین افزایش بازدهی تولید اسید لویولینیک می‌توانند تولید محصول را مقرون به صرفه و قابل رقابت در بازار کنند.

۵. تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشکدهٔ مهندسی شیمی دانشگاه بیرمنگام کشور انگلستان که امکان دسترسی به بانک‌های اطلاعاتی نرم‌افزاری را فراهم کرده‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

[1] International Energy Agency, World Energy Balances (IEA), https://webstore.iea.org/download/ direct/ 2263?fileName=World_Energy_Balances_2018_ Overview.pdf, (2018).

[2] Werpy, T., Petersen, G., Aden, A., Bozell, J., Holladay, J., White, J., Manheim, A., Eliot, D., Lasure, L., Jones, S., "Top value added chemicals from biomass, Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas", 1, pp. 26-28, (2004).

[3] Bozell, J. J., Petersen, G. R., "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited", Green Chem., 12, pp. 539-554, (2010).

[4] Horváth, I. T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., Mika, L. T., "γ-Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals", Green Chem., 10, pp. 238-242, (2008).

[5] Qi, L., Mui, Y. F., Lo, S. W., Lui, M. Y., Akien, G. R., Horváth, I. N. T., "Catalytic conversion of fructose, glucose, and sucrose to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic and formic acids in γ-valerolactone as a green solvent", ACS Catal., 4, pp. 1470-1477, (2014).

[6] Cao, W., Lin, L., Qi, H., He, Q., Wu, Z., Wang, A., Luo, W., Zhang, T., "In-situ synthesis of single-atom Ir by utilizing metal-organic frameworks: An acid-resistant catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone", J. of Catal., 373, pp. 161-172, (2019).

[7] Trombettoni, V., Bianchi, L., Zupanic, A., Porciello, A., Cuomo, M., Piermatti, O., Marrocchi, A., Vaccaro, L., "Efficient catalytic upgrading of levulinic acid into alkyl levulinates by resin-supported acids and flow reactors", Catal., **7**, p. 235, (2017).

[8] Mascal, M., Dutta, S., Gandarias, I., "Hydrodeoxygenation of the angelica lactone dimer, a cellulose based feedstock: simple, high yield synthesis of branched C7–C10 gasoline like hydrocarbons", Angew. Chem. Int., 53, pp. 1854-1857, (2014).

[9] Upare, P. P., Lee, J. M., Hwang, Y. K., Hwang, D. W., Lee, J. H., Halligudi, S. B., Hwang, J. S., Chang, J. S., "Direct hydrocyclization of biomass-derived levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran over nanocomposite copper/silica catalysts", Chem. Sus. Chem., 4, pp. 1749-1752, (2011).

[10] Bedwell, J., MacRobert, A., Phillips, D., Bown, S., "Fluorescence distribution and photodynamic effect of ALA-induced PP IX in the DMH rat colonic tumour model", Br. J. Cancer, 65, p. 818, (1992).

[11] Signoretto, M., Taghavi, S., Ghedini, E., Menegazzo, F., "Catalytic production of Levulinic acid (LA) from actual biomass", Molecules, 24, pp. 2760-2780, (2019).

[12] Liu, H. -F., Zeng, F. -X., Deng, L., Liao, B., Pang, H., Guo, Q. -X., "Brønsted acidic ionic liquids catalyze the high-yield production of diphenolic acid/esters from renewable levulinic acid", Green Chem., 15, pp. 81-84, (2013).

[13] Kang, S., Fu, J., Zhang, G., "From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed Hydrolysis", Renew. Sustain. Energy Rev., 94, pp. 340-362, (2018).

[14] Cao, L., Yu, I. K. M., Cho, D., Wang, D., Tsang, D. C. W., Zhang, S., Ding, S., Wang, L., Ok, Y. S., "Microwave-assisted low-temperature hydrothermal treatment of red seaweed (Gracilaria lemaneiformis) for production of levulinic acid and algae hydrochar", Bioresour. Technol., 273, pp. 251-258, (2019).

[15] Girisuta, B., Heeres, H. J., "Levulinic acid from biomass: synthesis and applications", Fang, Z., Smith, Jr. R., Qi X., (eds.), Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources, Biofuels and Biorefineries, Springer, Singapore, pp. 143-169, (2017).

[16] Shen, F., Smith, Jr, R. L., Li L., Yan L., Qi, X., "Eco-friendly method for efficient conversion of cellulose into levulinic acid in pure water with cellulase-mimetic solid acid catalyst", ACS Sustainable Chem. Eng., 5, pp. 2421−2427, (2017).

[17] Upare, P. P., Yoon. J. W., Kim, M. Y., Kang., H. Y., Hwang, D. W., Hwang,Y. K., Kun. H. H., Chang. J. S., "Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts", Green Chem., 15, pp. 2935-2943, (2013).

[18] Thapa, I., Mullen, B., Saleem, S., Leibig, C., Baker, R. T., Giorgi, J. B., "Efficient green catalysis for the conversion of fructose to levulinic acid", Appl. Catal. A-Gen., 539, pp. 70-79, (2017).

[19] Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Kait, C. F., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A., Ahamd, P., Muhammad, N., "Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid", J. Clean. Prod., 170, pp. 591-600, (2018).

[20] Liu L., Li, Z., Hou, W., Shen, H., "Direct conversion of lignocellulose to levulinic acid catalyzed by ionic liquid", Carbohydr. Polym., 181, pp. 778-784, (2018).

[21] Alonso, D. M., Gallo, J. M. R., Mellmer, M. A., Wettstein, S. G., Dumesic, J. A., "Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts", Catal. Sci. Technol., 3, pp. 927-931, (2013).

[22] Kazi, F. K., Patel, A. D., Serrano-Ruiz, J. C., Dumesic, J. A., Anex, R. P., "Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes", Chem. Eng. J., 169, pp. 329-338, (2011).

[23] Weingarten, R., Cho, J., Xing, R., Conner Jr, W. C., Huber, G. W., "Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions", Chem. Sus. Chem., 5, pp. 1280-1290, (2012).

[24] Kuster, B. F. Van Der Baan, H. S., "The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of D-fructose", Carbohydr. Res., 54, pp. 165-176, (1977).

[25] He, J., Liu, M., Huang, K., Walker, T. W., Maravelias, C. T., Dumesic, J. A., Huber, G. W., "Production of levoglucosenone and 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in polar aprotic solvent–water mixtures", Green Chem., 19, pp. 3642-3653, (2017).

[26] Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A., "Analysis, synthesis and design of chemical processes", Pearson Education, (2008).

[27] Alipour, S., Karimi., A., Savari, C., "Techno-economic analysis of small scale electricity generation from the lignocellulosic biomass", J. Chem. Petrol. Eng., 52, pp. 195-202, (2018).

[28] Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., West, R. E., Timmerhaus, K., West, R., "Plant design and economics for chemical engineers", 5th ed, McGraw-Hill Inc. (2003).

[29] Van Putten, R. -J., Van Der Waal, J. C., De Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., de Vries, J. G., "Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources", Chem. Rev., 113, pp. 1499-1597 (2013).

[30] Weingarten, R., Conner, W. C., Huber, G. W., "Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst", Energy Environ. Sci., 5, pp. 7559-7574, (2012).